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

Google™ books

<http://books.google.com>



GHDBAX 48 (1-2) C1-C148 (1983)
YU-ISSN 0017-0941

MENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

СНИК

МИЈСКОГ ДРУШТВА

ЛЕТИН БЕОГРАД

LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

48 VOLUME

СВЕСКА 1-2 NO



БЕОГРАД
1983

PHYSICAL SCIENCE

AUG 23 1983

LIBRARY

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 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 of the Society of Chemistry 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 Хемичког друштва Београд публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 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

Rédacteurs de ce numéro: TEODOR AST et ĆEDOMIR ĐURIC

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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, Ž. ĆEKOVIĆ, M. ĆELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOĆ, 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. VBLIČKOVIĆ

О НАСТАВИ ХЕМИЈЕ У СР СРБИЈИ

И

ОСТАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

*

SYMPOSIUM ON CHEMICAL EDUCATION
IN THE S. R. OF SERBIA

and

GENERAL MEETING OF THE SERBIAN
CHEMICAL SOCIETY

НА
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
18-20. јануара 1983.

СИМПОЗИЈУМ О НАСТАВИ ХЕМИЈЕ У СР СРБИЈИ

**ИЗВОДИ ПРЕДАВАЊА
И САОПШТЕЊА**

2086

ХЕМИЈСКО ОБРАЗОВАЊЕ ЗА РАЗВОЈ

Александра Корнхаузер

Факултет за наравословје и технологију, Универза Едварда Кардеља в Љубљани

Постоји читав низ процеса који се одвијају у хемијском истраживању, образовању и у употреби хемијског знања, и постављају високе захтеве пред учитеља хемије. У исто време они изазивају стваралачки дух учитеља и ученика.

Потребе човечанства, нарочито оне које се односе на опскрбу са храном, водом, енергијом, као и брига за здравље, околину, очување културне баштине, у директном су порасту са растућим бројем становништва и подизањем животног стандарда. Извори сировина и енергије и друга природна добра не расту по истој стопи. Човек мора боље господарити истим али мало повишеним изворима, а то је могуће само већим уделом знања у структури продуктивног рада.

Хемија је битни део тог знања, с обзиром да је једина фундаментална наука, која се понаша и својом властитом технологијом и индустријом. Хемичари данас раде у хемијској и фармацеутској индустрији, у производњи и потрошњи енергије, у металургији и индустрији грађевинских материјала, у машинској индустрији, електроници, у авионској индустрији. Њихов је рад од битног значаја у агрикултури и преради хране, у текстилној индустрији, у производњи обуће, папира, гуме, пластике. Они су све више драгоцени радници и у хотелима, трговини, банкама, осигуравајућим предузећима, у транспорту и администрацији. То показује — ако нагласимо и подручје истраживања и образовања у хемији — с једне стране на велику стваралачку снагу саме хемије, а с друге стране на њезину пенетрацију у готово све профиле рада, па тиме и усмереног образовања.

Ова разноликост потреба рада поставља хемичара-наставника пред дилему: какво хемијско образовање је потребно за развој? И што подразумевамо под тим развојем? Који су изазови хемије, друштва и појединца?

Међу изазове хемије можемо сигурно набројити њезин пораст по обиму садржаја, као и по све вишем нивоу математичких формулација хемијских теорија — и не на крају по све више интердисциплинарном карактеру њезиних савремених истраживачких достигнућа. Потребе, а тиме и изазове, друштва већ смо набројили. У исти ред приоритета спадају и потребе појединца, јер нема развијеног и сретног друштва, у којем су појединци неразвијени, незадовољни. Учење хемије може развијати креативност, логику, одговорност.

Све то морамо имати на уму када процењујемо улогу хемије у новим обећањима науке и технологије за развој: у тражењу нових извора нафте и плина, у развијању процеса за трансформацију соларне енергије, у ре-

шавању проблема нуклеарних реакција за енергију, у истраживању вод океана као хемијске и биолошке сировине, у синтези протеина, у генетском инжењерингу и регулацији животних процеса, у истраживању нових лекова старења; у аутоматизацији технологије и комуникација; у њезином допринос наукама свемира итд.

Ова обећања велики су изазов за наставу хемије: она нам нуде богат и привлачни садржај, вежу нас својом интердисциплинарношћу на сарадњу са другим дисциплинама — а истовремено траже од учитеља велики напор да се уз то не поруши кичма хемије — њезина фундаментална систематика.

И растући број хемијских информација забрињава наставника хемије. Милioni хемијских спојева су компјутерски регистровани, око педесе хиљада њих налазимо у употреби. Међу истраживачима највише је хемичара који производе око милион публикација у мање од две године. То је готово застрашујући податак, ако узмемо у обзир, да су за први милион хемијских апстракта биле потребне 32 године! Иако можемо претпоставити да свака публикација не доноси ново знање, још увек остаје велики волумен ново хемијског знања, у којем се изгуби не само наставник хемије, него чак и они који за њега спремају програме.

Рачунар ове дилеме неће решити, иако су то неки његови „верници“ очекивали. Компјутеризоване базе података као одговор на њихов велики и експоненцијално растући број, тек су у развоју. Не само учитељи хемије него чак и истраживачи, тако ретко употребљавају те базе, да су добил назив „хемијске научне гробнице“. Иако је нужно да уводимо не само истраживаче и учитеље, него и ученике у употребу тих база, оне саме по себи не решавају проблема сталног праћења развоја.

Осим квантитета у порасту је и квалитет хемије као фундаменталне науке. Хемијске теорије се дижу на више степене математичким формулацијама темељних законитости, а то доводи пред учитеља тешки задатак наставе апстрактних теорија. То тражи толико знања и напора, да овом задатку чест избегавамо изликком да ученици нису у стању схватити те теорије.

Славну реченицу R. Gillespie-а „More facts and less fiction“ погрешно тумачимо као напад на наставу теорија. Ако учимо хемију без експерименталних чињеница, то није хемија, која је експериментална наука; али ако учимо само чињенице, без теорија, то није наука! Теорије не смеју заменити чињенице, али их морају тумачити. Сва настава хемије мора бити заснована на чињеницама, тј. експериментима, али она мора равноправно укључивати и теорију.

Треба узети у обзир и појединца. Хемију није једноставно научити алфавет хемије — или њезино „критичко знање“ — је једна тешка комбиација чињеница и теорија, које морамо упознати, да би могли „читати“ хемију. Уз то долази и одговоран, педантан рад у лабораторију. Не на крају многи појединци боје се одговорности за употребу и злоупотребу хемијског знања. То се одражава на скромној мотивацији за учење хемије. Па ипак је хемија она наука, која нам није потребна само за решавање наших материјалних проблема, него и одлични пут ка развијању систематских радних навика, креативности, логике и других интелектуалних способности, као одговорности, толико потребне у савременом друштву.

Све ове задатке може решавати само учитељ, који је усидрен у хемију као науци, и у хемијском образовању као једној од грана те науке. Иако ова задња од интердисциплинарног карактера и подупрета другим природним наукама, психологијом, теоријом образовања, рачунарским наукама, економијом итд., она је још увек преобладајућа хемија.

Истраживања на подручју хемијског образовања као хемијске дисциплине показала су четири главна подручја, којима одговарамо на циљеве образовања: избор садржаја, развијање метода и техника образовања, и евалуацију са оптимизацијом образовног процеса.

Међу овима прво место заузимају методе хемијског образовања. Само помоћу веома ефикасних метода трансфера хемијског знања можемо пратити развој хемијских достигнућа и преносити их у наш живот.

Две методе, које смо у знатној мери развили код нас, постигле су светски интерес: структурирана метода решавања проблема и метода препознавања матрица знања. Ове методе ће бити представљене у погледу теорије, као и примерима за сваки ниво хемијског образовања. На крају ће бити приказани напори и успеси за употребу ових метода, које су се родиле у образовању, за планирање истраживања и трансфер технологије.

ИСТРАЖИВАЊЕ И УСАВРШАВАЊЕ САМОУПРАВНОГ СОЦИЈАЛИСТИЧКОГ СИСТЕМА ОБРАЗОВАЊА И ВАСПИТАЊА

(тезе и основни ставови)

Никола Поткоњак

Уводне напомене

Сваки савремени систем школства, односно систем образовања и васпитања, стално је изложен разноврсним утицајима споља (друштвене промене, научно-технолошка револуција, промене у карактеру људског рада, међународни економски и политички односи, повећане потребе савременог човека, неопходност перманентног образовања и сл.) и изнутра (нова сазнања и тековине у педагогији и релевантним наукама у односу на образовно-васпитни процес и систем, боља припремљеност наставника, увођење других стручњака у школе, све већи обухват свих узраста и младих и одраслих организованим образовањем и васпитањем, нови карактер односа између општег и стручног образовања, између средњег, вишег и високог образовања и сл.). Спољни и унутрашњи утицаји на систем стално се испреплићу и дијалектички условљавају. Само веома динамичан систем образовања и васпитања може да одговори савременим потребама друштва и човека и да стално превазилази противречности у које неминовно долази у односу на те потребе и начине њиховог задовољавања.

Радикалне промене у систему образовања биле су раније везане претежно за друштвене револуције, односно за дубље друштвене заокрете, за индустријске револуције. Данас су такве промене далеко чешће и убрзаније. Нема данас, на пример, ниједне развијеније (па чак и неразвијене) земље која после другог светског рата није извршила и по неколико значајнијих реформи у целом систему образовања и васпитања, или у појединим његовим деловима.

У Југославији, у протекле три и по деценије, извршено је више реформи система школства, односно система образовања и васпитања, у већој или мањој мери радикалних (1944—45, 1958, 1960, 1970 и 1974. г.). Све те

реформе представљају релативно континуиран процес мењања наслеђеног и изграђивања новог — самоуправног социјалистичког система образовања и васпитања.

Основни циљ и задаци свих досад изведених реформи у систему школства, затим у систему образовања и напокон у систему образовања и васпитања, били су:

— изградња јединственог система образовања и васпитања у коме неће бити дуализма, нејединствености, вештачких препрека у напредовању; селекције засноване на друштвеном статусу појединаца и њихових породица недемократичности и сл.,

— изградња јединствене образовне основе за све грађане (исте „стартни позиције“) — обавезне осмогодишње школе,

— најпре изграђивање посебног система образовања одраслих, а после тога обједињавање система образовања и васпитања младих и система образовања одраслих у јединствен систем перманентног образовања и васпитања

— стварање услова за интеграцију образовно-васпитног са производним и осталим друштвеним радом, као и са друштвом, ужом и широм друштвеном средином,

— настојање да се систем школства и систем образовања и васпитања учини што еластичнијим и флексибилнијим, стално отвореним за нове садржаје — за научне, техничке, културне, етичке и друге тековине и систем вредности, за коришћење нових педагошких метода, облика и средстава образовно-васпитног процесу,

— изграђивање система који ће бити стално у функцији развијања свестране слободне стваралачке личности.

Свака нова реформа била је корак ближе, са више или мање лутања тако постављеном циљу и задацима.

Најрадикалнији и најодлучнији захтеви за остваривање наведеног циља и задатака у мењању система постављени су 1974. г. (Резолуција X Конгреса СКЈ).

Констатовање новог система образовања и васпитања

Привредни, друштвено-политички и културни развој наше земље, развој самоуправљања и др., условили су — 1974. г. — нужност веома радикалне реформе (која се због своје радикалности означава као *преобража* дотад развијаног система образовања и васпитања. Основна друштвено-политичка, стратешка опредељења, циљ и задаци, као и принципи конституисања новог система садржани су у посебној Резолуцији X Конгреса СКЈ о овим питањима. Они су потврђени на XI (1978. г.) и на XII (1982. г.) конгресу СКЈ.

Нови систем има два основна дела:

1. *основно образовање и васпитање*, које обухвата: претшколско васпитање, осмогодишње образовање и васпитање младих и одраслих, специјално основно образовање и васпитање;

2. усмерено образовање и васпитање, које се заснива на следећим основним принципима и опредељењима, обухватајући разноврсне центре усмереног образовања и васпитања:

— интегрисаност образовања и васпитања са удруженим радом и његово стављање у функцију тог рада; враћање отуђеног образовања и васпитања онима којима оно и припада — радним људима; нов друштвено-економски положај образовања и васпитања и у односу према удруженом раду и према друштву у целини;

— јединственост система усмереног образовања и васпитања за све, укидање дуализма, вештачких препрека при прелазу са једног на други ниво образовања (вертикална проходност), омогућавање мењања „изабране“ усмерености образовања и прелажење на другу усмереност (хоризонтална проходност); укидање противуречности између општег и стручног образовања, између тзв. „теоријског“ и „практичног“, „академског“ и „примењеног“ и сл.;

— образовање свих, и то истовремено, и за рад (за укључивање за рад, за запошљавање) и за настављање образовања (уз рад, из рада, редовно) до сваког следећег степена стручне спреме;

— конституисање вишестепеног система усмереног образовања и васпитања, који треба да истовремено буде и систем перманентног образовања и васпитања намењен грађанима свих узраста и свих подручја рада, науке, културе итд.;

— пуна демократичност система, његова отвореност за све грађане под истоветним условима, омогућавање свима да, у складу са својим личним способностима и интересовањима, као и у складу са друштвеним потребама и могућностима, напредују до највишег степена стручне спреме; обезбеђење услова, путем солидарности, за остваривање демократичности система, за отклањање, односно ублажавање дејства неповољних друштвених, породичних и других услова;

— еластичност и отвореност система усмереног образовања и васпитања према новинама у садржајима, методама, организацији и средствима образовног и васпитног рада.

У протеклих осам година у свакој СР/САП предузето је више практичних корака у правцу конституисања новог система образовања и васпитања. Полазишта — основе, принципи, опредељења, задаци су у свим случајевима била иста. Међутим, у тражењу практичних решења долазило је и долази до више мањих или већих разлика. Показало се да је лакше формулисати и заједнички прихватити основна полазишта него практична решења која се на њима треба да заснивају.

Проучавање, израђивање и усавршавање система образовања и васпитања

Методолошке најомене. Систем школства, односно систем образовања и васпитања се и у прошлости и данас пројектују према унапред постављеном циљу и задацима, у складу са унапред формулисаним принципима. Таква полазишта, обично, одређују држава, партија или други органи. У нашој земљи чине то и органи самоуправљања на различитим нивоима. У свим случајевима та основна полазишта се, мање или више, теоријски, научно

и идејно-политички заснивају. Рационално-дедуктивним путем траже се, дакле, најповољније и најефикасније могућности за остваривање постављеног циља и задатака васпитања и образовања, остваривања прихваћених принципа организовања новог система образовања и васпитања. Позитивистичко-емпиристичко-индуктивистичка методологија, доминирајућа у многим друштвеним наукама XIX и XX века, укључујући и педагогију, често проглашавана и једином „поузданом“, „објективном“ и „егзактном“ у проучавању педагошких феномена итд., није могла обезбедити проучавање ни система образовања и васпитања у целини, ни појединих његових компонената посебно. У најбољем случају она је обезбеђивала проучавање појединих делова, детаља, појединости и сл., али из таквих проучавања тешко се „састављао“ систем као јединствена целина. За проучавање система, па и система образовања и васпитања, није постојала, дакле, одговарајућа методологија.

Захтеви за експерименталним проучавањем система образовања и васпитања пре њиховог увођења, а такви захтеви су веома чести и у нас, неприхватљиви су, из следећих основних разлога: немогућност да се тако сложени системи проучавају експериментално (веома је много варијабли и чинилаца чија дејства се не могу ни контролисати ни мерити), сувише су дуги временски оквири у којима би требало вршити експериментисање (не само у току школовања, већ и касније — проучавати „примену“ одређеног система образовања и васпитања), док би се овакав експеримент завршио застареле би и претпоставке и резултати експериментисања, променили би се и услови у којима је вршено експериментисање! Шта је показао „експеримент“ десет центара усмереног образовања и васпитања у СР Србији у односу на практично остваривање новог система на целој територији?

Тек у новије време, развојем *теорије система и моделовања*, стварају се повољније претпоставке за проучавање тако динамичних, отворених и живих система какав је и систем образовања и васпитања. Таква проучавања ових система налазе се, међутим, тек у почетним фазама и у свету и у нашој земљи.

У недостатку адекватне методологије за *научно* проучавање система образовања и васпитања у нас (и у свету), опредељује се за *праћење њимене* (остваривања) новог система. При томе се користе сви данас расположиви методолошки приступи, методе, технике и инструменти.

У Србији праћење остваривања и основног и усмереног образовања и васпитања вршено је у периоду 1977—1981. г. На основи резултата тих праћења сачињене су анализе о добијеним чињеницама, о налазима до којих се дошло. Упоредо са тим сачињени су и прегледи шта се по тим питањима учинило и до чега се дошло у другим СР/САП, као и у другим земљама. Омогућено је, дакле, и одређено компаративно проучавање резултата увођења новог система. На основи таквих „материјала“ одржани су шири научни скупови (о основном васпитању и образовању, децембра, 1981. г. у Соко Бањи и о усмереном образовању и васпитању, октобра, 1982. г. у Светозареву). После расправа на тим скуповима утврђене су оцене и ставови о достигнућима и слабостима увођења и остваривања новог система образовања и васпитања. На основи тога створени су „закључци“ — у ствари утврђен је низ мера и практичних корака које треба учинити у наредном периоду, у систему у целини, односно у појединим његовим деловима, да се тај систем приближи оном што се желело постићи самоуправним социјалистичким преображањем образовања и васпитања.

Овде ће се, без улажења у појединости, указати на *основне њравце усавршавања система образовања и васпитања*, до којих се дошло напред општом методологијом праћења остваривања новог система.

Основно образовање и васпитање. Основни концепт је добар. Пракса га је потврдила. Непотребне су битније промене системног карактера. Нужне су, међутим, знатне промене у „деталима“ које треба да омогуће још боља „функционисање“ тог дела новог система образовања и васпитања. Те промене су следеће:

— измене у садржајима наставе (проистекле из нужности даљег расте-рећивања тих садржаја, због бољег прилагођавања садржаја узрасту и због неопходности уграђивања у све садржаје „заједничких језгара“ — договорених између свих СР/САН); измене у распореду садржаја неких наставних предмета и области (у циљу обезбеђивања већег степена корелације, узајамне усклађености);

— успостављање повољнијих односа између наставе и других, тзв. ваннаставних подручја образовно-васпитног рада у основној школи;

— већа индивидуализација и наставног, и образовног и васпитног рада и са младима и одраслима;

— потпунија интегрисаност основног васпитања и образовања, посебно основне школе, у друштвену средину; остваривање културне и јавне делатности основне школе; повећање обухвата претшколске деце (шестогодишњака) са организованим васпитањем, као и организован рад на коначном ликвидирању неписмености у свакој средини;

— рационализација мреже основних школа и њихово боље материјално опремање и уређивање.

Усмерено образовање и васпитање (од I до V степена стручне спреме, ограничење се чини пошто више и високошколско образовање у Србији није још „реформисано“). Основна концепција добра, „положила испит“. Међутим, нужне су неке значајније промене у појединим деловима система, преиспитивање неких практичних решења у појединим етапама, сагледаваним из аспекта целовитог система. Реч је о следећем:

— испитати могућност и оправданост ранијег одређивања за позив (усмерење, струку); могућност обезбеђивања тзв. претпрофесионалног усмеравања већ у заједничкој фази (мењањем карактера изборне наставе, уствари „померањем“ изборне наставе према оном што је и досад била могућност, али без већег одјека у пракси; мењањем улоге изборне наставе приликом преласка у трећу годину — досад није имала утицаја на избор струке и занимања; усмеравањем факултативне наставе; делимичним мењањем и „усмеравањем“ и наставе основи технике и производње и сл.);

— обезбедити далеко темељнију припрему за занимање (време које би се ослободили преношењем неких општестручних предмета, односно њихових делова у изборну и факултативну наставу, користити за практичну примену за занимање, за проширење ужестручних предмета);

— спојити неке струке и занимања у оквиру струка, обезбеђујући стручњаке не само за стварно потребна занимања, већ и стручњаке ширих профила;

— укинути све оне струке и занимања, и III и IV степена стручне спреме, за којима не постоји реална потреба, као ни могућност запошљавања на ос-

нови тих нивоа стручности (на пример, у области новинарства, преводилаштва, културе, неких природних наука и сл.);

— обезбедити реалне услове за шире стицање I, II и V степена стручне спреме;

— стварати повољније услове за образовање из рада и уз рад;

— преиспитати уписну политику и у оквиру I—V степена стручне спреме и при упису на високошколске организације (сувише је сада велика проходност, неодређеност око квалификационих и других испита и критеријума уписа и сл.).

Поред тих системских „поправки“ и решења, за која се већ сада виде повољнија решења (практично потврђена), постоји и више питања за које се у овом моменту не виде довољно заснована практична решења (како постићи још већи степен интегрисаности усмереног образовања и удруженог рада, интеграцију институција усмереног образовања по вертикали и хоризонтали и сл.). Нису до краја још увек сагледана и „практично проверена“ нека питања друштвено-економског карактера (на пример, организација СИЗ-ова на територијалном, односно функционалном, односно комбинованом принципу; питања слободне размене рада; награђивања према раду и сл.).

Праћење је показало да треба извршити одговарајуће измене и у „унутрашњој“ организацији и центара, измене у неким садржајима образовања (поред осталог и због обавезе да се прихвате „заједничка језгра“), да треба битно појачати васпитну улогу центара и брже мењати положај у образовно-васпитном процесу и ученика и наставника као и њихве међусобне односе.

Утврђено је да посебно озбиљан проблем представља рационализација мреже институција усмереног образовања и васпитања свих нивоа, а посебно високошколских институција.

У систему образовања и усавршавања наставника који остварују усмерено образовање и васпитање, који су крајње неједнако и нејединствено припремљени за остваривање постављених задатака, нужне су дубље промене (у систему образовања и систему усавршавања).

Закључни ставови

Праћење, проучавање и усавршавање система образовања и васпитања је сталан процес. Борба против волунтаризма, мењања на брзину, произвољности, без сагледавања перспективнијих решења, без уважавања објективних чинилаца који детерминишу систем, мора почивати на подацима проучавања, праћења и практичне провере система у целини и појединих његових делова и аспеката.

Озбиљне тешкоће у нас у остваривању горе постављених захтева произлазе и из чињенице да нови систем није још увек до краја дограђен. Он није целовит. Још увек је нејасно како ће изгледати систем изнад IV степена стручне спреме (садашње више и високо школство). Многа питања су ту још увек спорна.

Друга веома озбиљна тешкоћа конституисања и практичног остваривања новог система произлази из чињенице да се то чини у крајње неповољним друштвено-економским и материјалним условима, у условима веома отежаног запошљавања младих. Промене се морају вршити у систему обра-

зовања и васпитања да он не би заостао још више у односу на потребе, а услови у којима се то врши крајње су неповољни за такве промене. Реална противуречност из које се мора налазити излаз.

Трећа озбиљна тешкоћа последнијем остваривању циља и принципа новог система произлази из отпора рођених из спорог, тешког и делимичног превладавања досадашњих (устаљених) облика, метода и начина рада код људи који се професионално баве образовањем и васпитањем (наставници и други стручњаци), из неповољне климе и отпора који долазе из појединих средина и слојева нашег друштва (изазиваних и субјективним и објективним узроцима). Постојећи систем усавршавања наставника и других стручњака, систем ефикасног и брзог отклањања уочених слабости практичних решења (по којима се, често неоправдано, оцењује „вредност“ и основних одређења о новом систему), нису до сада показали своју виталност и успешност, па зато и нису дали очекиване резултате. У томе одређену улогу игра и незадовољавајући материјални и друштвени положај наставника.

РАЗВОЈ КЕМИЈСКЕ НАУКЕ И ОБРАЗОВАЊЕ

Борис Каменар

*Завод за оџу и анорианску кемију, Природословно-математички факултет,
Свеучилишта у Загребу*

Има безброј примјера који показују незахвалност предсказивања развоја науке. У неким се случајевима наука развијала брже од свих предвиђања, у другим је жеља човјека приписивала науци веће могућности и бржи развој него што га је она објективно могла испунити. Као и друштво и наука се развијала у различитим етапама. За свјетску науку су карактеристичне три фазе: (1) Цјелокупни развитак до 1940. године, (2) Период од 1940. до 1965. године — доба научне експлозије. Тако звано златно доба науке и технологије и високог образовања. Раздобље је то „дивљег и експоненцијалног раста“, (3) Од 1965. године на овамо, када се почињу осјећати посљедице проузроковане експоненцијалним растом. То је доба фрустрација и тешких лекција брзог развоја. Развој природних наука (тима и кемије) у нас је нешто специфичнији. Природне науке почињу бујати педесетих година (нуклеарне науке и с њима повезане друге науке) у самосталним институтима изван универзитета да би се активирањем фондова за научни рад почеле ширити и на универзитете. Развој, након тога, не испуњава наша очекивања.

Какво је данас стање кемијске науке у свијету и како ће се оно предвидиво развијати. Да ли смо спремни и у нашој средини прилагодљиви да ту науку прихватимо и тај развој пратимо. Предавање ће обухватити најважнија истраживања која се данас у свијету врше у подручју анорганске кемије, органске кемије и кемије полимера, биокемије, физичке и аналитичке кемије, затим и другим областима које сједињују или премошћују те наше класичне кемијске дисциплине. Разматрани ће бити и правци развоја примјењене кемије и то посебно оне која се односи на биологију, нове материјале и енергију.

Да ли се можемо укључити у такав развој? Може ли се уопће поставити такво питање. Ми то морамо. Два су за то увјета: кадрови и новац. Новац јесте проблем, посебно данас, међутим промјене начина, ефикасности и ко-

личине улагања новца могу бити релативно брзе. Свакако брже него рјешавање проблема способних и квалитетних истраживачких кадрова. Ако у погледу образовања кадрова не чинимо добро наш прикључак на та истраживања бит ће све слабији, а заостајање све веће. У основама наше научно-технолошке политике стоји: (1) Успјех научне политике је функционално повезан с успјехом кадровске политике у науци. (2) На разини међународних компарација још је увијек евидентно заостајање кадровског потенцијала у СФРЈ према индустријски развијеним земљама. (3) Добра структура научних кадрова је неповољна. (4) Структура и политика образовања озбиљан су проблем научно истраживачке политике; недостатна средства у високом образовању темељни су разлог нерационалне структуре додипломског и нарочито постдипломског студија. Да ли наша настојања иду у смјеру побољшања тога стања. По броју научних радника на 10.000 становника за индустријским земљама запада заостајемо око четири пута, за источно-европским земљама чак осам пута. Према пројекцијама наших планова број научно-истраживачких кадрова требало би да се до 2.000 године повећа 3 до 5 пута. Можемо ли то испунити и је ли наше школство довољно припремљено за образовање квалитет их младих учењака и истраживача за истраживања на универзитетима, у самосталним институтима или индустрији? Предујети од којих полазимо су тешки. Просјечна животна доб садашњих научних кадрова не задовољава. Више од 50% свих истраживача има преко 50 година живота. Продуктивност је релативно слаба. Стање и пропорције у средњошколској, а поготово у високошколској настави, су такођер неповољне. Интерес за природне науке младе генерације немилосрдно пада. Посљедњих десетак година, у већини средина учешће студената природних наука у укупној студентској популацији смањило се око два пута. Истовремено број студената друштвених наука се енормно повећао. Не одразује ли се то и на привреду земље. Умјесто принципа: производи, предладао је принцип: купи и продај. Квалитета студената природних наука је све слабија. Скоро да је у кемији и горе. Посљедица је то занемаривања наставе природних наука како у средњој школи тако и на универзитетима. Фонд сати наставе природних наука је све мањи. Те се науке све мање предају, све су мање, ако уопће и јесу, експерименталне. Утапају се у програме других предмета у којима није нагласак на природним законитостима и чињеницама које из њих произлазе. Занемарено је начело да је настава и развој природних наука предувјет развоја техничких, медицинских, биотехничких и других примјењених научних подручја.

У предавању ће све те поставке бити квалитативно и квантитативно анализиране. Можда ће та анализа помоћи да увидимо како се можемо укључити у свјетски развој кемијске науке.

НЕКИ АСПЕКТИ САВРЕМЕНЕ НАСТАВЕ ХЕМИЈЕ

В. Вајганд

Природно-математички факултет, Београд

Методика наставе хемије доскора је представљала скуп искустава стечених у настави хемије. Брзи развој појединих научних дисциплина довео

дисциплинарних наука која захтева, поред солидног познавања хемије (која одређује садржај предмета), још и додатна знања из физиологије (објашњење функција мозга), психологије (теорије учења, теорије личности), социологије (нпр. однос појединац — друштво) и наравно педагогије, односно дидактике. Наставници хемије су обично добро припремљени са стручне стране, из хемије, а процес преношења знања обављају углавном интуитивно, на основу урођене склоности. Настава хемије би сигурно била квалитетнија да су наставници упознати и са методологијом истраживања у настави хемије, јер би онда лакше уклонили недостатке у настави не само код ученика, него и код себе.

У предавању биће додирнути само неки аспекти методолошке природе. Један од њих је избор градива. Мишљења су у томе доста еволуирала у последње време и постоји доста добра сагласност шта треба изучавати у оквиру општеобразовних курсева у основној и средњој школи. Много је мање урађено по питању структурирања градива, на изграђивање хијерархије појмова и на њиховом оптималном начину повезивања. Избор градива и његово структурирање врши се скоро искључиво интуитивно. Овај проблем се обично препушта састављачима програма и писцима уџбеника. Зато су нам програми и уџбеници базирани више на традицији, а мање на научним анализама. Постоје покушаји да се применом графова приђе структурирању градива (Frazer 1979). Наша искуства у подучавању оксидационо-редукционих процеса у I разреду средње школе указују на могућност разраде таквих конспеката часова који су оптимални за дати узраст ученика. Поред оптималних модела могли би се саставити и такви допунски модели који би послужили као замена, уколико за извођење наставе недостају нека наставна средства. Основно је код свих „модел-часова“ да се поштују неки стандардни услови: исти редослед, начин излагања и објашњења, исти једноставни кључни огледи. Овај поступак не осиромашује стваралаштво наставника, не претвара га у робота, јер конспект одређује само „логичну осовину часа“, а наставнику препушта да слободно реализује час. Преимућства таквих „типизираних сценарија“ су у томе, што могу да послуже и за припремање будућих наставника. О томе имамо убедљиве доказе на основу одржаних огледних часова у Крагујевцу и Земуну. У садашњем тренутку велику помоћ би представљала израда конспеката оних часова на којима се поједине наставне теме повезују у целине. Структурирањем тих кључних садржаја (5—6 часова у сваком разреду) не би се обухватило цело градиво, али би се могло остварити са много мање труда и улагања, јер је за израду неког типизираног конспекта потребно да се одржи око 15 часова ради оптимизације.

Састављање конспекта „идеалног“ часа захтева не само повезивање градива у логичну целину, већ и избор метода по којима се изводи настава: колико места дати излагању наставника (монолошком методом) а колико подучавању кроз разговор са ученицима (дијалошким методом). Монолошка метода, која може да буде врло корисна ако наставник сугестивно излаже, нажалост се често претвара у сувопаран, вербалистички начин подучавања, који пасивизира ученике, нарочито слабије. Код те методе нема повратне информације како ученици прате излагање наставника. Зато преимућство дајемо дијалошким методом, којим се могу активирати сви ученици у току процеса наставе. Разговор треба усмеравати на тај начин да ученик сам открива тачан одговор на постављено питање. Треба настојати да ученици по могућству сами међусобно воде дијалог, тј. да бољи ученици постављају

питања и задатке slabijim и да их усмеравају у току израде задатака. Тако се лако уочавају слабе тачке у резонувању ученика, а боље ученике усмеравамо ка креативном мишљењу.

После Другог светског рата тежиште у изучавању градива, нарочито у природним наукама померило се од меморисања чињеница ка изучавању општијих законитости, теорија, које ученике ослобађају запамћивања многих детаља, а дају му могућност дубљег разумевања природних појава. Ово померање је била реакција делом на експоненцијални пораст података у појединим наукама, а делом због могућности да се подаци ускладиште у меморију електронских рачунара. Ослобођени капацитети људског мозга могли су да се усмере на дубље менталне процесе (стварање асоцијација, закључака, расуђивање на бази аналогја) потребних при решавању проблемских ситуација. Метода решавања проблема и њене варијанте (учење путем откривања, кеуристичке методе, истраживачки приступ) сматрају се најбољом методом у процесу стицања знања у настави. Мада се ова метода веома препоручује, у пракси се веома мало примењује — бар код нас. Највероватнији разлог за то је недовољна оспособљеност наставника да створе или уоче проблемске ситуације и да воде наставу овом методом. Зато ћемо се на томе кратко задржати: Ако у раствор кухињске соли сипамо раствор AgNO_3 , ствара се талог — то није проблемска ситуација; али ако претходно сипамо мало амонијака у раствор кухињске соли и зато се не ствара талог — то је већ проблемска ситуација за ученика у односу на његово искуство у претходном експерименту. Када подучавате електролитичку дисоцијацију можете извести следећи оглед: у четири епрувете сипате редом водене растворе NaCl , CaCl_2 , AlCl_3 и чист CCl_4 (на табли испишите и њихове формуле!) и поставите ученицима питање: Шта очекујете ако се тим растворима дода раствор AgNO_3 . Да ли ће се створити талог? Ученици ће бити изненађени што се у 4. епрувети не ствара талог. То је проблемска ситуација коју треба они да објасне.

За стварање проблемских ситуација нарочито су подесни проблеми који су се појавили у току развоја хемије (историјске проблемске ситуације). Свако откриће преставља уствари решавање неког проблема у науци, њих треба само приближити и користити згодном приликом у настави. Таква су питања: „Откуд је Далтон знао да постоје атоми када их није видео?“ „У XVIII веку хемијске реакције су објашњавали дејством гравитационих сила између честица. Да ли је то тумачење тачно?“ „На основу којих података је Авогадро закључио да су молекули двоатомни?“ (на табли су исписане једначине $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + \text{N}_2$).

У вези педагошког вођења ученика треба напоменути да се код нас тек у последње време појављују програмирани и полупрограмирани материјали за изучавање хемије у основној и средњој школи. Ова корисна метода омогућава изучавање хемије властитим темпом и даје ученику још и могућност да контролише тачност свог одговора. Ова метода је врло корисна нарочито за слабије ученике и при експерименталној провери неких наставних јединица дала је позитивне резултате у основној школи (Шабац), I фази средњег усмереног образовања (Земун), како за млађе, тако и за одрасле ученике (Раднички универзитет, Нови Београд).

Посебно питање је евалуација рада ученика и провере њиховог знања. Поред традиционалног усменог испитивања са својим субјективним слабостима постоји потреба за објективним начином оцењивања. Овај проблем је везан за оспособљеност наших наставника да саставе контролна питања, задатке и тестове знања и да ли знају како се у пракси врши одређивање

мерних карактеристика истих. Напомињемо да при интерпретацији добивених резултата постоје тешкоће принципијелне природе, па је зато потребно да се доследно разликују статистички показатељи везани за ординалну скалу од показатеља рационалне скале.

На крају предавања биће приказани резултати једног покушаја да се добијају експерименталним путем показатељи о сваком ученику у погледу његовог знања и потенцијалне способности из хемије. Експеримент је изведен у 13 одељења I разреда Прве земунске гимназије, 2 разреда (VII и VIII) основне школе „Гоце Делчев“ у Земуну и у 3 одељењу II разреда средње школе (ОС „Тоза Драговић“) у Крагујевцу. Комбинацијом више тестова добијени су резултати који доста поуздано предвиђају могућности ученика на когнитивном нивоу, чиме се наставницима пружа помоћ да лакше изврше евалуацију знања и способности својих ученика из хемије.

СЕКЦИЈСКА ПРЕДАВАЊА

ПРАЋЕЊЕ РЕАЛИЗАЦИЈЕ ПРОГРАМА ХЕМИЈЕ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ И У ЗАЈЕДНИЧКОЈ ОСНОВИ СРЕДЊЕГ УСМЕРЕНОГ ОБРАЗОВАЊА

Бурђица Вајганд

Републички завод за унапређивање васпитања и образовања

План и програм васпитно-образовног рада у основној школи примењује се у пракси од школске 1979/80. године, а у заједничкој основи средњег усмереног образовања, од 1977/78. школске године.

Мада праћење показује да су резултати из године у годину нешто бољи (боље: планирање; утврђивање, понављање и систематизација градива; артикулација часова; праћење реализације постављених циљева и задатака) и даље су присутни проблеми за чије је отклањање или свођење на мању меру потребан дужи временски период.

Тестовска испитивања су показала да је настава хемије и у основној школи и у заједничкој основи у великој мери вербална. Највећи проценат тачних одговора дат је на питања која захтевају од ученика да градиво репродукује (ниво знања), а најмањи проценат тачних одговора дат је на питања у којима се тражило да ученик одређене принципе или законе примени у решавању теоријских и практичних проблема (ниво примене).

Велику тешкоћу за успешан васпитно-образовни рад и у основној школи и у заједничкој основи представљају материјални услови. И поред тога што постоје нормативи наставних средстава, за реализацију нових програма, програми се у највећем броју школа реализују у старим (затеченим) условима. Већи број школа, како основних тако и средњих, нема наменски кабинет. Многе школе нису снабдевене ни најпотребнијим прибором и хемикалијама за извођење практичних вежби, због чега доминира вербална настава, што су показали, као што је већ истакнуто, и резултати на тесту.

У већем броју школа наставничке библиотеке су слабо снабдевене стручном литературом, како за стручно тако и за методичко усавршавање наставника.

Настава је, углавном, стручно заступљена, међутим, многи наставници нису у довољној мери оспособљени у стручном и методичком погледу за извођење наставе по новим плановима и програмима.

У одељењима има велик број ученика што умногоме отежава извођење практичних вежби. У већем броју школа уопште нису организоване вежбе, што је свакако пропуст када се има у виду да је за успешну реализацију програма хемије претпоставка реализовање практичних вежби.

Већи број наставника заступа гледиште да уџбеници за основну школу нису усклађени са психофизичким могућностима ученика и да је материја изложена сувопарно. Поред тога, један број наставника сматра да је извесним деловима уџбеника дато превише места (примедба се посебно односи на VIII разред).

Искази наставника, када је у питању уџбеник за I разред заједничке основе, су прилично уједначени. Уџбеник је од стране већине наставника прихваћен као задовољавајући. Више примедба има на уџбеник хемије за II разред. Известан број наставника заступа гледиште да неке теме у уџбенику нису савремено обрађене, а да је један део уџбеника предимензионисан и у погледу обима и у погледу захтева. (Од школске 1981/82. године у употреби је нов уџбеник.

Организовању додатне, допунске и факултативне наставе не прилази се довољно плански.

Још увек у свим заводима на територији СР Србије не постоји саветник за наставу хемије, што је велики проблем. Исто тако, у већини школа не постоји сарадник у настави.

Закључак: Да би се циљеви и задаци програма хемије, како у основној тако и у заједничкој основи средњег усмереног образовања боље остварили, потребно је: побољшати материјалну базу школа, радити на перманентном стручно-методичком усавршавању наставника, пратити уџбенике и приручнике и вршити одговарајуће корекције, размотрити могућност довођења саветника у заводе у којима их нема, као и довођење сарадника у настави.

ПЕРМАНЕНТНО ОБРАЗОВАЊЕ НАСТАВНИКА ХЕМИЈЕ У ЈУГОСЛАВИЈИ*

Гордана Ђокић Gilchrist

Природно-математички факултет, Београд

Потребе за перманентним образовањем наставника хемије произилазе из следећих разлога:

- повећани захтеви од стране производног рада,
- експоненцијални раст броја информација у хемији,
- употреба нових система комуникација и
- интердисциплинарни карактер оних области хемије које су од посебног значаја за решавање проблема као што су енергија, храна, сировине итд.

Да би се утврдило где је образовање наставника хемије у Југославији у односу на савремена кретања у свету, анкетирани су факултети и педагошке академије које образују наставнике хемије.

У анкети су тражени одговори на питања које се односе на циљеве, садржај, методе, технике и евалуацију у:

- додипломском образовању наставника хемије,
- последипломском образовању наставника хемије,

*Изложен рад је део докторске тезе под менторством Проф. Александре Корнхаузер, Факултет за природне науке и технологију, Универзитет Едварда Кардеља у Љубљани

- различитим облицима образовања наставника хемије уз рад и из рада,
- ниво повезаности образовања наставника хемије са другим деловима удруженог рада и
- методе евалуације образовања наставника хемије, пре свега уз рад и из рада.

Резултати анкете показују да:

- стално стручно образовање обухвата само класичне *ОРГАНИЗАЦИОНЕ ОБЛИКЕ*,
- *САДРЖАЈ* сталног стручног образовања наставника хемије углавном обухвата освежавање знања у појединим дисциплинама хемије,
- *МЕТОДЕ ОБРАЗОВАЊА* које се користе у већој мери су емпијског карактера,
- савремене *ТЕХНИКЕ ОБРАЗОВНОГ РАДА* нису широко заступљене
- скоро да и не постоји систем *ЕВАЛУАЦИЈЕ* сталног стручног усавршавања наставника хемије, и
- *ФИНАНСИРАЊЕ* постојећег стручног усавршавања наставника хемије представља обавезу самих школа и СИЗ-ова за образовање.

НОВА НАСТАВНА СРЕДСТВА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Бранко Поповић

О Ш Лазар Савићкић, Земун

Познато је да су техничка открића покретачка снага не само у сфери материјалне производње, већ и у развијању интелектуалних снага савременог човека.

Изванредно брз развој науке и технике захтева од свих који раде у настави да се у највећој мери служе свим техничким помагалима која су им на располагању како би ученицима омогућили и олакшали да са пуним разумевањем примају брзо и ефикасно мноштво информација.

Наставници који и даље упорно примењују само класичну предавачку методу, избегавајући све оно што им пружају наставна средства, никада неће постићи квалитет, а још мање квантитет у наставном процесу. Никакви класични облици рада, не могу задовољити данашње захтеве у настави. Не сме се заборавити да ово време доноси све више наставног градива које ученици морају савладати и које их све више оптерећује. Примена наставних средстава помоћи ће им да га савладају на најефикаснији начин. Правилно примењена наставна средства активирају сва ученикова чула у процесу учења. Зато се при примању нових информација уз помоћ савремених наставних средстава повећава њихова самосталност и способност памћења, а смањује фактор заборавности.

Настава хемије специфична је баш по томе што ми немамо чуло за директно посматрање хемијских појава. Због тога је прелаз од конкретног на

апстрактно мишљење у овом предмету прилично сложен. То и јесте разлог који ме је навео да размишљам о новим наставним средствима и помагалима, да их модифицирам и стварам.

Као дугогодишњи практичар и предавач у жељи да помогнем ученицима, мојим колегама и себи, конструисао сам нова наставна учила и усавршио многа постојећа. Овом приликом навешћу нека од њих, која представљају новину у наставном процесу (у настави хемије):

— пнеуматска када са држачем епрувете и усмерником гасова,
— „мини“ лабораторија (за семи-микро методу) која се може користити у настави хемије и ванчасовним активностима.

— универзални апарат за електрохемијска испитивања, помоћу којег се могу извести готово сви огледи за које је неопходна електрична струја као што су:

- а) проводљивост електролита и чврстих супстанци,
- б) електролиза воде,
- ц) добивање праскавог гаса,
- д) галванизација и елоксирање,
- е) електро-корозија,
- ф) демонстрација кретања јона.

— универзални једносмерни исправљач за експерименте у настави хемије и физике,

— апарат за пројектовање огледа помоћу дија-пројектора и дијафолије. Помоћу овог апарата могу се демонстрирати огледи са малом количином супстанци — кретање јона у растворима и галванизација,

— нова конструкција апарата за електролизу воде, добивање праскавог гаса и испитивање електропроводљивости раствора, са уграђеним исправљачем и могућношћу убрзавања хемијских процеса,

— апарат за дестилацију воде са уграђеним „јонским“ грејачем чиме се постиже већи капацитет за знатно краће време. Овај апарат користи јонске честице које се налазе у тврдој води,

— апарат за електролизу воде по Хофману,

— Електрични апарат за савијање стаклених цеви од 2 до 6 мм за потребе хемијских лабораторија.

Принцип рада ових апарата као и њихова конструктивна решења демонстрираћу на СИМПОЗИЈУМУ О НАСТАВИ ХЕМИЈЕ који ће се одржати у Београду од 18—20 јануара 1983. године на Технолошком факултету.

ПРАЋЕЊЕ РЕАЛИЗАЦИЈЕ ПРОГРАМА ХЕМИЈЕ У ОСНОВНОМ И ЗАЈЕДНИЧКОМ СРЕДЊЕМ ВАСПИТАЊУ И ОБРАЗОВАЊУ У САП ВОЈВОДИНИ

Розалија Хорват

Педагошки завод Војводине, Нови Сад

Просветни савет Војводине усвојио је јуна 1974. године нове планове и програме основног и заједничког средњег васпитања и образовања.

Паралелно са применом нових планова и програма приступило се и праћењу њихове примене према пројекту Праћење реализације нових планова и програма васпитно-образовног рада који је сачинио Педагошки завод Војводине. Током четири године (од 1975/76. до 1978/79. школске године) сукцесивног преласка на рад по новом плану и програму основног васпитања и образовања, односно две године (1975/76. и 1976/77. школске године) по новом плану и програму заједничког средњег васпитања и образовања систематски се пратила и вредновала њихова реализација у непосредној пракси.

Према пројекту, праћење је било организовано у узорку од осамнаест основних и осамнаест средњих школа, а обухваћене су биле по три школе из свих међуопштинских просветно-педагошких завода. Међутим, одређени проблеми и појаве, за које је постојао шири интерес или се о њима није могло закључивати на основи података из релативно малог броја школа, били су праћени, вредновани и анализирани по јединственој методологији и у школама које узорком нису биле обухваћене.

Током праћења примене програма хемије желели смо да испитамо: како се остварују општи услови примене плана и програма, циљеви васпитања и задаци васпитно-образовног рада и сагледамо квалитативну и квантитативну обраду програмских садржаја, васпитно-образовне ефекте рада, узјамни однос програмских садржаја и њихове интерпретације у уџбеницима, степен оптерећености и ангажованости ученика и наставника.

Поред примене општите инструмената, употребљен је Дневник реализације програма васпитно-образовног рада, који су водили наставници, Документациони лист о одржаном часу, који су попунили саветници за хемију, као и анкета за наставнике и ученике, извршено је и објективно вредновање знања ученика тестовима.

На основу истраживања Педагошког завода Војводине, марта 1981. године, утврђена је Материјално-техничка опремљеност свих васпитно-образовних организација основног васпитања и образовања у САП Војводини.

Оспособљеност ученика за учовање битних веза и односа, односно за схватање и тумачење законитости у природи као и за примену знања, принципа и законитости у свакодневној активности и практичној радној делатности сагледана је Пројектом за испитивање (тестирање) успеха свих ученика основних и заједничких средњих школа у 1979/80. школској години у САП Војводини. Постигнути резултати показују напредак у односу на резултате показане током праћења, но још увек не можемо са њима бити задовољни.

Резултати праћења реализације програма хемије у основном и заједничком средњем васпитању и образовању допринели су: побољшању општих услова примене плана и програма, дефинисању и структурирању васпитно-образовних задатака, растерећењу програма у заједничком средњем васпитању и образовању — кориговани планови примењују се од 1982/83. школске године, као и објављивању збирке огледа са стехиометријским задацима за VII и VIII разред основне школе, Радне свеске са огледима и Примера и задатака из опште хемије за ученике заједничког средњег васпитања и образовања. Објављен је и Методички приручник за наставнике хемије уз уџбенике VII и VIII разреда основног васпитања и образовања.

ОСТВАРИВАЊЕ НЕКИХ ВАСПИТНО-ОБРАЗОВНИХ ЗАДАТАКА У ДОДАТНОЈ НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Милена Шурјановић

Међуописански просветно-педагошки завод Нови Сад

Васпитање и образовање као друштвена делатност има задатак да допринесе развоју социјалистичког друштва и стваралачких снага радних људи, хуманизовању социјалистичких самоуправних односа и подизању продуктивности рада-значи, да допринесе општем напретку друштва.

Циљ социјалистичког васпитања и образовања, заснованог на тековинама наше револуције, идеологији марксизма, одлучујућој улози удруженог рада и на достигнућима науке, технике и култура уопште, јесте слободан, неспутан развој свестране личности. Хемија као фундаментална наука у склопу целокупног васпитно-образовног рада у школи има посебан значај. Задаци хемије као наставног предмета у школи налажу да путем обраде предвиђених одабраних садржаја утиче на формирање уверења ученика о материјалности света, о његовој јединствености, о могућностима да се он посматра и проучава полазећи од разних својстава природних појава и природе уопште. Редовна настава хемије подстиче и оспособљава ученике за посматрање, експериментисање, истраживање и тумачење хемијских појава и њихових законитости, развијајући способност уочавања и разликовања појава а код неких ученика и способност критичког мишљења. Додатна настава хемије (додатни васпитно-образовни рад са обдареним ученицима) развија у већој мери и стваралачко мишљење, интересовање за учење и истраживање и жељу за откривањем новог.

Циљ саопштења је да укаже на методе, домете, значај и улогу додатног рада из хемије у обликовању младих. Полазећи од чињенице да се ефекти редовне и додатне наставе у истраживањима најчешће доводе у везу са извођењем експеримената (тј. са применом различитих облика лабораторијске методе рада), у овом саопштењу се посебна пажња посвећује коришћењу разних типова проблемских задатака. Задаци који су примењивани у раду са обдареним ученицима одабрани су тако да омогућавају диференцирани приступ ученицима и уважавање њихових интересовања, могућности, склоности и способности. Хијерархијски поредак образовних циљева заступљених у задацима, поступно уводи ученике у вештину табеларног и графичког представљања прикупљених експерименталних или теоријских података, у аналитичко и синтетичко повезивање елемената, односа и принципа; на овај начин, ученици овладавају знањима из посебних области теоријске хемије, уводе се у планирање и извођење експеримената, у прикупљање и анализирање добијених резултата. Израдом задатака који припадају вишим таксономским категоријама когнитивног подручја, као што су на пример анализа, синтеза и евалуација, без сумње се може допринети усвајању знања високог квалитета и увођењу младих у истраживачки и стваралачки рад.

САОПШТЕЊА

АНАЛИЗА РЕАЛИЗАЦИЈЕ ПРОГРАМА ПРЕДМЕТА „ТЕХНИКА РАДА У ХЕМИЈИ“ И „ПРЕПАРАТИВНА ОРГАНСКА ХЕМИЈА“

Радмила Бранковић

ОВО „Моша Пијаге“, Београд

На основу четворогодишњег искуства, реализације програма „Технике рада у хемији“ у оквиру занимања техничара за органску и неорганску хемију извршена је анализа плана и програма, уџбеника предвиђених у оквиру струке. Такође је извршен осврт на прилагођеност ученика одговарајућем програму, као и оспособљеност истих после реализације програма. Дате су сугестије писцима уџбеника од стране професора извођача наставе.

Како су проблеми слични и са предметом „Препаративна органска хемија“ — уследила је иста анализа и одговарајуће сугестије.

ПРИЛОГ ИНТЕРПРЕТАЦИЈИ ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА ЕЛЕМЕНАТА Д.И. МЕНДЕЉЕЈЕВА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ (дидактичко-методички аспект)

Станко Р. Васковарџић,

Виша технолошко-техничка школа, Крушевац

Овај скроман покушај истраживања наставне обраде основног програмског садржаја у настави хемије садржи три поглавља:

1. Методски приступ обради наставне теме „Изградња периодног система елемената“ у I разреду заједничких основа

а) Основни садржај и тезе:

- Васпитно-образовни задаци
- Историјски пут развоја идеје о класификацији хемијских елемената (Лавоазје, Деберајнер, Њулендс, Мајер)

— Природни систем елемената Д.И. Мендељејева

— Мендељејев предсказује постојање непознатих елемената

Како је Мендељејев одређивао атомске масе хемијских елемената

— Периодни систем елемената као сјајна потврда основног закона дијалектике: прелазак квантитета у квалитет

— Електронска конфигурација атома и Периодни систем

— Принцип изграђивања Периодног система

— Графичка интерпретација Хундовога правила

— Потврда дијалектичког закона негација нагације при прелазу метала ка инертном гасу и од њега ка металу

— Савремена дефиниција Периодног закона

— Надградња Периодног система (еволутивни развој Периодног система од Менделејева до наших дана).

Све три вредности коефицијента релијабилности указују на поузданост теста као мерног инструмента.

II Могућност квантитативног приступа обради Периодног система у настави хемије средњег усмереног и вишег образовања

III Методика решавања задатака у хемији са применом на област Периодног система елемената

1) Дидактичко-методички приступ задатку из хемије кроз примере и решења

2) Анализа резултата ученика и студената крушевачких средњих и виших школа у решавању задатака из области Периодног система елемената.

МОТИВАЦИЈА КАО ЈЕДАН ОД КЉУЧНИХ ФАКТОРА УСПЕШНОГ УЧЕЊА

В. Вајганд и Т. Недић

Природно-математички факултет, Београд

Процес покретања активности човека, усмеравања његове активности на одређене објекте и регулисања те активности ради постизања одређених циљева, назива се мотивацијом. Покретачке снаге које изазивају и усмеравају активност и управљају њоме, називају се мотивима.

У оквиру једног васпитно-образовног процеса, мотивација је један од кључних чинилаца успешног учења. Недостатак мотивације код ученика, без обзира на употребљене наставне методе, неминовно доводи до неуспеха. Овај недостатак се у наставној пракси отклања применом уобичајених средстава за мотивацију као што су похвала, казна, сарадња и утакмица, као и знање о постигнутим резултатима. Ова средства понекад нису довољно ефикасна, јер њихова примена изузетну пажњу и добру процену ученика од стране наставника што понекад није могуће с обзиром на временска ограничења и релативно велики број ученика у оквиру једног одељења.

Ми смо се у нашим истраживањима оријентисали на покушај групне мотивације ученика уношењем извесне дозе хумора у наставни садржај и стварањем такве радне атмосфере у којој доминира сарадња и врло висока активност ученика. Не нарушавајући оваквим начином рада доследну примену одговарајућих дидактичких принципа и правила, као крајњи резултат добили смо веома задовољавајуће резултате на когнитивном плану.

САВЕЗ ОРГАНИЗАЦИЈА „НАУКУ МЛАДИМ“

— Такмичења или смотре —

Чедомир Бурић

Пуних 18 година се ученици средњих школа а нешто мање и ученици основних школа такмиче из хемије у оквиру активности Савеза организација „Науку младима“.

Досадашњи резултати на школским, општинским, градским, републичким и савезним такмичењима, наводе на закључак да су ова такмичења била масовна али не само по броју учесника већ и по постигнутим резултатима, Све је ово обавезивало организаторе да истрају да проналазе нове облике и методе рада у раду са младима, да младост која је лепа и непоновљива учине лепшом и за друштво кориснијом.

Већина република и покрајина постепено одустају од такмичења и иста замењују смотрама стваралаштва младих. Које су предности такмичења, шта се замера такмичењима и шта се постиже са смотрам? Да ли смотре остављају утисак обезвређивања награда и признања? Да ли су васпитни и образовни ефекти смотри шири од такмичења?

ЛАБОРАТОРИЈСКИ РАД КАО СРЕДСТВО ОСТВАРИВАЊА ДАЉЕГ УСПЕХА ИЗ ХЕМИЈЕ У I РАЗРЕДУ ЗАЈЕДНИЧКЕ ОСНОВЕ,

Славољуб Ђукић

Међуоштински завод за унапређивање васпитања и образовања у Краљеву

Са циљем да се експериментално испита да ли и у којој мери лабораторијски рад доприноси стицању квалитетнијих знања и бољем успеху ученика из хемије у односу на фронтални рад уз примену демонстрационих огледа, у периоду април — мај 1981. године извршено је експериментално истраживање у Образовном центру „Краљевачки октобар“ у Краљеву на узорку од 6 одељења. Од овог броја 2 одељења су чинила контролну, а 4 одељења две експерименталне групе. Са овим узорком реализовано је 9 наставних јединица за које програм предвиђа демонстрационе огледе. У контролним одељењима огледи су имали демонстрациони, а у експерименталним лабораторијски карактер, с тим што су огледи извођени у малим групама (у првој експерименталној групи са по 5, а у другој експерименталној групи са по 4 ученика).

Статистичком обрадом резултата иницијалног и финалног тестирања (анализа коваријансе и др.) добијени су поуздани статистички показатељи у корист обеју експерименталних група, и то на нивоу значајности 0,01. С друге стране, ученици обеју експерименталних група су остварили и знатно бољи успех из хемије кроз школске оцене.

Ови и други показатељи дају за право да се закључи — да је у оквиру постојећег програма хемије у I разреду заједничке основе могуће успешно

применити лабораторијски рад, и да се лабораторијским радом могу остварити знатно повољнији васпитно-образовни ефекти у односу на класичну организацију рада (фронтални рад уз примену демонстрационих огледа).

НЕКА ИСКУСТВА У НОВОМ ПРИСТУПУ НА ПЛАНУ УСАВРШАВАЊА НАСТАВНИКА ХЕМИЈЕ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

Славољуб Ђукић

Међуопштински завод за унапређивање васпитања и образовања у Краљеву

Полазећи од тога да досадашњи начин усавршавања наставника хемије путем слушања предавања на семинарима — није дао задовољавајуће ефекте; определили смо се за нову концепцију на овом плану. У Међуопштинском заводу за унапређивање васпитања и образовања урађен је пројекат усавршавања наставника хемије у виду практичног течаја под радним насловом — ПРИМЕНА ПОЛУПРОГРАМИРАНОГ ЛАБОРАТОРИЈСКОГ РАДА У МАЛИМ ГРУПАМА ЗА РЕАЛИЗАЦИЈУ НЕКИХ САДРЖАЈА ИЗ ХЕМИЈЕ У VII и VIII РАЗРЕДУ ОСНОВНЕ ШКОЛЕ. Према овом пројекту школске 1980/81. године организован је течај са првом групом наставника са подручја Краљева, Врњачке Бање и Сјенице, у чијим школама постоје кабинети, или учioniце за хемију. Пројекат је реализован у три фазе. У првој фази учесници течаја су добијали информације и усвајали потребна знања из педагогије, психологије и методике наставе хемије. У другој фази наставници су самостално осмишљавали садржаје, средства и начине рада за наставне јединице по сопственом избору из програма, а затим су уз помоћ ангажованих стручњака писали радне материјале за полупрограмирани лабораторијски рад. Трећа фаза се реализује у школи где наставник ради, тј. врши се примена урађених материјала у току реализације плана рада. Један број таквих часова посећује саветник, при чему даје потребне инструкције за даљи рад.

Ове школске године пројекат је допуњен још са неким елементима диференцираног рада, и реализован са групом наставника хемије из Новог Пазара. Наше су процене да овакав приступ усавршавања наставника даје жељене ефекте.

НАСТАВА ХЕМИЈЕ У III И IV РАЗРЕДУ ПРИРОДНО-ТЕХНИЧКЕ СТРУКЕ

Лепосава Јовановић

ОВО „Моша Пијаде“, Београд

Природно-техничка струка има пет смерова и тридесет занимања. Мишљења сам да сви ученици за ова занимања не треба да изучавају хемију по истом програму. Искуство је показало да се тешко у потпуности и са успехом

реализује овај програм са ученицима свих занимања. Код израде ових програма из хемије нису се довољно поштовали дидактичко-методички принципи.

Реализација ових садржаја у настави хемије подразумева и добру опремљеност кабинета и лабораторија за хемију и велико искуство наставника. У III разреду, прво се изучава аналитичка хемија, а затим посебни део — хемијски елементи и њихова једињења. Мислим да би било боље да је обрнуто.

У III и IV разреду недовољан је број часова за обнављање, утврђивање и оцењивање ученика.

Предлажем, растеретити програме из хемије у III и IV разреду сувишног и створити мање неуросе код ученика и наставника.

ВАЖНИЈИ ОГЛЕДИ ЗА ДОКАЗИВАЊЕ ПОСТУПНИХ ПРОМЕНА ХЕМИЈСКИХ ОСОБИНА ЕЛЕМЕНАТА НА ПРИМЕРУ ТРЕЋЕ ПЕРИОДЕ

Мирјана Јовановић и Милан С. Марковић

Виша педагошка школа, Београд

Методско одабирање и практично извођење огледа за доказивање поступних промена хемијских особина, почев од прве па закључно са седмом групом елемената.

Огледи су изведени у пет основних школа да би се проценила оспособљеност ученика за посматрање појава и самосталног извођења закључака.

Добијени резултати су предмет нашег саопштења.

ПРАЂЕЊЕ ОПШТЕГ УСПЕХА УЧЕНИКА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ КАО ПОСЛЕДИЦА СТАЛНОГ СТРУЧНОГ УСАВРШАВАЊА НАСТАВНИКА У ЦЕНТРИМА ЗА СТРУЧНО УСАВРШАВАЊЕ НАСТАВНИКА

Радојка Кикановић

Лозница

Перманентно усавршавање наставника је императив реформисане школе, због тога је било потребно изнаћи погодне форме за остваривање овог значајног захтева. Показало се да су Центри за иновације и стручно усавршавање наставника најпогоднији облици рада на сталном оспособљавању наставника за успешно остваривање програмских задатака савремене наставе.

Искуства у раду ових Центара у Ваљеву и Лозници то најбоље показују.

Извршено је поређење успеха ученика из хемије у одељењима где наставу реализују наставници који су се оспособљавали у Центру за иновације и успех ученика у одељењима где наставу реализују наставници који се нису оспособљавали у Центру за иновације.

У саопштењу се дају резултати овог поређења, који потврђују претходну констатацију.

ДОПРИНОС ХЕМИЈСКЕ СЕКЦИЈЕ ПРОИЗВОДНОМ РАДУ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

Златибор Косић

У предвиђеном времену изнеће се колики је значај хемијске секције у оспособљавању ученика, да стечена знања са редовних часова хемије, примене у свакодневном животу. На тај начин ученици се уводе у производни рад, а то је један од најважнијих задатака савремене школе, јер се школа директно повезује са друштвом.

За остварење ових циљева, хемијска секција је погодна место, где ће ученик уз помоћ наставника сагледати хемију, као што је посматра хемичар у производњи. На редовним часовима ученици уче гипс, глукозу, амонијум-хидроксид, глину и др. а ово су сировине које се свакодневно користе у индустрији. Од њих се праве креде, најразноврснији предмети од глине: брошеви, вазне, пепеларе, ђупчићи и др., огледала, разне врсте мастила и лекова, препарати у смоли, рад са сито штампом на текстилу и керамици, израда течности за чишћење метала и много других корисних ствари које се могу правити на часовима хемијске секције. Сви ови израђени предмети могу се врло добро уновчити преко ђачке задруге, а то је приход који ће ученицима врло добро послужити за екскурзије, одлазак у позориште или као помоћ сиромашнијим ученицима за одлазак на летовање.

У току тридесет-осмогодишњег рада ову врсту делатности стално сам развијао код ученика, и могу са сигурношћу да кажем да сам имао великог успеха, а као доказ многа признања школи и мени лично.

АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА ТЕСТИРАЊА УЧЕНИКА НА РЕПУБЛИЧКОМ ТАКМИЧЕЊУ ИЗ ХЕМИЈЕ ОДРЖАНОМ 1982. ГОДИНЕ

Војин Д. Крсмановић

Природно-математички факултет, Београд

У оквиру Слеза организација „Науку младима“ Србије, 22. и 23. маја 1982. године одржано је такмичење из хемије на коме су учествовала 133 ученика (I — IV разреда) из 44 школе на територији СР Србије (ван територија САП). Између осталог, сви ученици — такмичари решавали су и тест са питањима из различитих области хемије.

Анализирани су одговори ученика на поједина питања из теста. Посебна пажња посвећена је питањима код којих је добијен мали проценат тачних одговора. Резултати анализе теста могу да буду од интереса за унапређење наставе хемије.

НЕКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И ПРОБЛЕМИ У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ У I и II РАЗРЕДУ ЗАЈЕДНИЧКЕ ОСНОВЕ У СРЕДЊИМ ШКОЛАМА НА ПОДРУЧЈУ ЗАВОДА ЗА УНАПРЕЂИВАЊЕ ВАСПИТАЊА И ОБРАЗОВАЊА У СМЕДЕРЕВУ

Миодраг Миловановић

Завод за унапређивање васпитања и образовања у Смедереву

Три школске године, колико је трајала реализација и праћење нових наставних програма хемије у I и II разреду заједничке основе је кратак временски период да би се стекла објективна оцена њихове остваривости и остварености. Тим пре што се настава одвијала у неадекватним условима. Ученици, који су у овом временском периоду уписивали разреде Заједничке основе добрим делом су изучавали наставне садржаје овог предмета у основној школи по старим програмима. Опремљеност многих школа није била на нивоу практичних захтева програма. Такође, изван број наставника није био припремљен за увођење нових програма. Поред ових објективних и субјективних утицаја, неочекивано ниским резултатима васпитно-образовног рада из овог предмета свакако су допринели и извесни фактори који су произашли из неодговарајуће структуре програмских садржаја. На основу мишљења предметних наставника и стручних актива (од школских до Републичког) сачињен је предлог који је довео до корекције програма хемије у I и II разреду (сем додатне и изборне наставе). Извршене промене односиле су се делом на елиминисање неких делова програмске грађе, снижавање нивоа васпитно-образовних захтева а у већој мери требале су да допринесу успостављању интензивнијих координационих и корелационих односа било у оквиру истог наставног предмета или предмета сродних наставних садржаја (физика, математика, биологија, основи технике и производње).

Завод за унапређивање васпитања и образовања у Смедереву је у току школске 1981/82. године у оквиру уже стручних прегледа средњих школа остварио увид и у реализацију коригованих програма предмета у I и II разреду Заједничке основе.

НЕКА ИСКУСТВА И ПРОБЛЕМИ У РЕАЛИЗАЦИЈИ ПРОГРАМА ПРИМЕЊЕНЕ ХЕМИЈЕ У III РАЗРЕДУ ХЕМИЈСКО-ТЕХНИЧКОГ СМЕРА (ЗАНИМАЊЕ: ЛАБОРАТОРИЈСКИ ТЕХНИЧАР ЗА ХЕМИЈУ)

Ружица Никодијевић

ОЦ „Ј. Јанићијевић“, Смедереву

Радим у ОЦ „Ј. Јанићијевић“ у Смедереву, у коме се образују ученици природно-техничке струке смера лабораторијски техничар за хемију, где реализујем програм предмета Примењена хемија.

Ово је друга генерација овог смера у центру, тако да могу да се осврнем на нека искуства у реализацији овог програма.

Што се тиче уџбеника за III разред већих замерки немам, то је мишљење и ученика. Садржај даје могућност проширивања, у смислу већег броја хемијских реакција, а самим тим је и прихватљив за ученике.

У реализацији вежби, у Центру где радим, нису најбољи услови, а кабинет није најбоље опремљен.

Међутим, код реализације вежби из тематске целине — вода, ја сам ове године направила измену тако што су одложене, па су их ученици радили касније, а не посредно по теоријској настави.

Ово сам урадила због тога што ученици нису још овладали техником, која им је потребна за практичан рад. У предмету техника рада у хемији, садржај Рад са калибрисаним судовима временски је после термина предвиђених вежби.

Даље, посматрајући садржаје опште хемије, које ови ученици усвајају, метода која је везана за поменуте вежбе — комплексометријска, временски исто тако долази касније. Због ових разлога, ја сам вежбе — Вода — планирала после теоријских основа из комплексометрије и практичних вежби са биретом односно — када завршим са тематском целином метали и легура.

Оваква измена, у овој години је дала много боље резултате у односу на претходну.

Ученици са много више разумевања раде уз квалитетнија теоријска објашњења, него када би то радили само читајући дато упутство.

Грешке у раду су много мање, јер су овладали у практичном раду са калибрисаним судовима и мерењу масе.

Овим подстичем и потпуно индивидуални рад, узимајући у обзир предвиђен број часова за вежбе.

МОГУЋНОСТИ ПРИМЕНЕ ПРОГРАМИРАНЕ НАСТАВЕ (УЧЕЊА) У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

Сара Перишин

Основна школа „Петар Кочић“, Земун

Програмирана настава осавремењује садржаје и методе рада у школама, утиче да се у процесу васпитно-образовне делатности ученик активније укључи у наставни рад. Код програмираног учења даје се информација ученику, поставља задатак који ученик треба да реши и провери, врши упоређивање, евентуалне исправке и допуне.

На примеру Периодног система елемената, објаснићу начин употребе програмираних материјала у настави хемије, начин израде наставних секвенци и етапе израде програмираног материјала. Пример: покушај класификације елемената; Периодни систем — периодни закон, Систематизација и тумачење периодног система на бази проученог градива. Примери програмираних чланака. 120 ученика VII разреда училио је из програмираног материјала 4 наставна часа у школи на часовима хемије. 124 ученика контролне групе училио је Периодни систем елемената на уобичајени начин у школи и код куће. На овоме скупу изнећу статистичке показатеље експерименталне и контролне групе.

Програмирано учење представља један од начина рада са ученицима, са циљем да се постигне што бољи успех у раду. Помаже бољем разумевању градива хемије и убрзаном процесу учења. Сматрам да кад ученик учи из програмираног материјала да учење доминира у његовој свести. Активност ученика је повећана. То утиче на стварање радних навика, на планирање и рационално коришћење расположивим временом. Највећа предност програмираног учења је у томе што се ученик на овај начин учи како треба учити, мислити, закључивати и повезивати једну материју са другом. Само-сталним извођењем експеримената појединац се уводи у мали истраживачки рад, оспособљава се за самообразовање.

ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНИ ПРИСТУП У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Милоје Ракочевић

Завод за уџбенике и наставна средства, Београд

Корелација наставе природних наука подразумевала је такво повезивање градива биологије, физике и хемије које је омогућавало тумачење природних процеса и појава са аспекта законитости сваке од ових наука. То је значило, на пример, да процес метаболизма у живим системима треба објаснити не само као биолошки феномен већ истовремено објашњавати и физичко-хемијске процесе који се у току метаболизма одигравају. Најчешће је корелација у процесу наставе изостајала, јер наставници нису имали довољно знања из свих ових научних дисциплина, па су процесе и појаве тумачили само са аспекта „своје науке“. Проблем корелације био је у томе што није успостављен кореспондирајући систем између три науке па „хемизам“ биолошких процеса није било могуће објашњавати ако претходно у настави хемије није изучавано градиво које би омогућило схватање хемијске основе тих процеса.

Интердисциплинарни приступи у настави хемије су више од обичне корелације.

СТРУКТУРИРАЊЕ ПОДАТАКА О СТЕРОИДИМА

Г. Урошевић

Виша педагошка школа, Београд

Информације о органским једињењима још су увек у експоненцијалном порасту. Те представља не само велики проблем за наставу, већ и за градњу компјутеризованих база података. У настави и учењу губимо се већ код избора адекватних тема за усмерено образовање. Компјутеризоване банке података без система података, који их повезују у мреже, показале су се као „научне гробнице“.

Структурирање информација у ланце и мрежне системе обећава не само боље препознавање релација између њих, већ и могућност верификације података, а делимично и њиховог предвиђања. Мрежне структуре хемијских података у великој мери подржавају учење, а могућност верификације и предвиђања проширују метод структурирања података и на подручје истраживања.

На примеру стероида (уже: карденолида) употребљен је метод структурирања података у напору да би сваки пронађени стероид имао своје место у систему, као и да би установили који делови овог система још нису покривени и представљају хипотетичку могућност за нове карденолиде.

Помоћу метода структурирања података изведене су следеће фазе:

1. прикупљање података о карденолидима,
2. анализирање података, тражење правилности,
3. дефинисање критеријума за структурирање и одређивање њихове хиерархије, градња модуларне структуре,
4. препознавање матрица, хипотезе о могућим карденолидима на основу начина везивања прстенова, положаја двогубих веза, броја супституената,
5. валидација система и
6. постављање хипотеза о новим карденолидима.

У читавом раду наглашен је аспект активног учења, у којем студент сам препознава правилности, поставља хипотезе и настоји их верификовати.

ПРОБЛЕМИ КВАЛИФИКАЦИОНЕ СТРУКТУРЕ НАСТАВНИКА ХЕМИЈЕ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

М. Јоветић

Завод за унапређивање васпитања и образовања града Београда (Центар за стручно усавршавање и иновације у настави)

У циљу што комплекснијег и садржајнијег постављања програма стручног усавршавања наставника, Центар за стручно усавршавање и иновације у настави анкетирао је 153 наставника хемије. Циљ анкете је био да се утврди квалификациона структура, оптерећеност (које предмете и са колико часова предаје) и ангажованост наставника на плану стручног усавршавања. На симпозијуму ће бити приказани резултати анализе спроведене анкете.

ИНДЕКС АУТОРА СИМПОЗИЈУМА О НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Бранковић Р. 22
Вајгад В.
Вајгад Ђ.
Васковарцић С. Р. 22
Ђокић Gilchrist Г. 17
Ђукић С. 24, 25
Ђукић Ч. 24
Јовановић Ј. 25
Јовановић М. 26
Јоветић М. 31
Камена Б. 11
Кикиновић Р. 26
Корнхаузер А. 3

Косић З. 27
Крсмановић В. Д. 27
Марковић М. С. 26
Миловановић М. 28
Недић Т. 23
Никодијевић Р. 28
Перишић С. 29
Поповић Б. 18
Потковић Н. 5
Ракочевић М. 30
Урошевић Г. 30
Хорват Р. 19
Шурјановић М. 21

XXV САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ САОПШТЕЊА

I. НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

I-SP. NMR СПЕКТРОСКОПИЈА ЦЕНТРАЛНОГ ЈОНА У КООРДИНАЦИОНОЈ ХЕМИЈИ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Н. Јурањић

Природно-математички факултет, Београд

Проучавање магнетних особина координационих једињења прелазних метала је један од основних извора информација о њиховој електронској структури. Код комплекса са спареним електронима централног јона магнетну суспензивност дуго није било могуће мерити довољно прецизно за добијање података о електронској структури и различитим интеракцијама у једињењу. У новије време то је омогућено техничким усавршавањем нуклеарно-магнетне резонантне спектроскопије.

Метода се може применити на већину прелазних метала који се налазе у оксидационим стањима у којима граде дијамагнетна координациона једињења (електронске конфигурације d^0 и d^{10} , те спинско спарене конфигурације d^6 и d^8 , а у мањем броју случајева спинско-спарене конфигурације d^4 и d^2). Досада су највише испитивана одговарајућа једињења ванадијума, волфрама, мангана, кобалта, родијума, платине, кадмијума и живе.

Утицај лиганата на померање NMR сигнала централног јона показује одређене правилности. Тако се уочава постојање магнетохемијске серије лиганата код комплекса с истом конфигурацијом d -електрона, која је углавном независна од врсте централног јона. Надаље, при замени једног лиганда другим у комплексима са мешовитим лигандима испољава се приближна адитивност утицаја лиганата. Геометријски изомери дају различите сигнале чији се положај може донекле предвидети. У случају језгара која поседују нуклеарни квадруполни моменат ширина линије правилно се мења у зависности од геометријске изомерије комплекса. Код неких металних јонова запажа се спрезање са језгрима у саставу лиганата, које је врло осетљиво на утицај лиганата у *транс*-положају. Поред овога, постоји добра корелација између хемијског помака и оксидационог стања метала у комплексу. Све ове правилности омогућују поуздану идентификацију координационих једињења у највећем броју случајева.

NMR спектроскопија централног јона нарочито је погодна за проучавање равнотежа и реакција комплекса у растворима. Ово отвара могућност директнијег изучавања хомогене катализе када је метални јон центар каталитичког процеса.

Теорија магнетног закључавања централног јона у координационим једињењима тек је на почетку развоја. Најбоље је разрађена за d^6 спинско-спарену конфигурацију где је NMR спектроскопија примењена за изучавање ковалентности метал-лиганд везе.

I-1. СИНТЕЗА И РАЗЛАГАЊЕ ЦИС-ЕКВАТОРИЈАЛНОГ ИЗОМЕРА КАЛИЈУМ-ЦИЈАНО-(ЕТИЛЕН-ДИАМИН- N,N',N' -ТРИАЦЕТАТО)-КОБАЛТАТ(III) КОМПЛЕКСА

Д. Ј. Радановић, С. Р. Трифуновић и М. И. Ђуран

Природно-математички факултет, Крајевац

Изолован је и разложен само један (цис-екваторијални) геометријски изомер $[Co(ed3a)(CN)]^-$ комплекса (ed3a — етилен-диамин- N,N',N' -триацетатни јон). Структура овог комплекса означена је на основу његових спектралних података. Његов апсорпциони спектар се пореди са спектрима одговарајућих комплекса N -метил-етилен-диамин- N,N',N' -триацетата (med3a) и N -идрокси-етил-етилен-диамин- N,N',N' -триацетата (hed3a) који су раније наглађени.

I-2. УНУТРАШЊИ ДИЈАСТЕРЕОМЕРИ МЕТАЛНИХ КОМПЛЕКСА КАО НОВИ АГЕНСИ ЗА РАЗЛАГАЊЕ КАТЈОНСКИХ КОМПЛЕКСА

М. Ј. Малинар, П. Н. Радивојша и М. Б. Ђелап

Природно-математички факултет, Београд

У ранијем раду¹ применили смо по први пут катјонске унутрашње дијастереомере металних комплекса за разлагање анјонских комплекса. У овом раду употребили смо анјонски унутрашњи дијастереомер за разлагање катјонских комплекса. У том циљу наглађен је раније описани² $(-)$ -*цис*-(NO_2)-*транс*(N)-бис(S -леуцинато)-динитро-кобалтат(III)-комплекс којим су разложени у енантиомере раније описани следећи комплексни катјони: *цис*-бис(етилен-диамин)дихлоро-кобалт(III), *транс*(O)-(етилен-диамин)-диглицинато-кобалт(III) и трис-(етилен-диамин)-кобалт(III).

1. M. J. Malinar, P. N. Radivojša, Ljiljana Solujić and M. B. Ćelap, XXII International Conference on Coordination Chemistry, Budapest, Hungary, Abstracts of Papers, 1, 101 (1982).
2. M. B. Ćelap, R. G. Denning, D. J. Radanović and T. J. Janjić, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 9 (1971).

I-3. УТИЦАЈ ГЕОМЕТРИЈСКЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ КВАДРАТНО-ПЛАНАРНИХ КОМПЛЕКСА НА ЊИХОВЕ R_f -ВРЕДНОСТИ

Т. Ј. Јањић, Ж. Љ. Тешкић и М. Б. Ђелап

Природно-математички факултет, Београд

Проучавајући утицај конфигурације неких неорганских *цис-тиранс* изомерних комплексних једињења Co(III) , Cr(III) и Pt(II) на њихово R_f -вредности Стефановић и Јањић¹ су поставили правило према коме при хроматографисању на хартији неорганских изомерних комплекса катјонског типа *цис*-изомери имају веће R_f -вредности од *тиранс*-изомера. Касније су Ђелап и сарадници² утврдили да ово правило важи и за комплексе анјонског, односно неутралног типа. Пошто су у наведеним радовима испитивани *цис-тиранс* изомерни комплекси, изузев у једном случају, имали октаедарску конфигурацију, у оквиру овог рада желели смо да утврдимо да ли ово правило важи и за комплексна једињења квадратно-планарне конфигурације. Ради тога синтезиовано је више комплекса Pt(II) и Pd(II) , катјонског и неутралног типа, и утврђено је да поменуто правило важи и у случају квадратно-планарних комплекса.

I-4. ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА ХРОМА(III) И ТРИМЕТИЛЕН-ДИАМИН-N,N'-ДИСИРЊЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. С. Веселиновић, С. А. Грујић, С. Р. Трифуновић и Д. Ј. Радановић

Природно-математички факултет, Београд и Природно-математички факултет, Крајеваци

Спектрофотометријска мерења су показала да се гради комплексно једињење које има апсорпционе максимуме на 512 и 382 nm при $\text{pH} \approx 2,8$. Применом Job-ове методе одређен је састав комплекса и нађено је да се граде комплекси са односом лиганд : $\text{Cr(III)} = 1 : 1$ и $2 : 1$.

I-5. ПОНАШАЊЕ БАКАР ХИДРОКСИДА У ОТОПИНАМА НАТРИЈУМ КЛОРИДА

З. Павловић и М. Мацановић

Технолошки факултет, Бања Лука и УНИЦЕП, Бања Лука

Испитивани су системи $\text{Cu(OH)}_2\text{s}$ — водена отопина NaCl (0,1—4 mol dm^{-3} у pH подручју 6—12. Са становишта електрокемијске термодинамике

- Gj. Stefanović and T. J. Janjić, *Anal. Chim. Acta*, **11**, 550 (1954) Gj. Stefanović and T. J. Janjić, *Ibid.*, **19**, 488 (1958) Gj. Stefanović, T. J. Janjić and J. Hranisavdević, *Bull. Acad. Serb. Sci.*, **25**, 155, (1959).
- M. B. Ćelap, M. J. Malinar, S. Sarić, T. J. Janjić and P. N. Radivojša *J. Chromatogr.*, **139**, 45 (1977).

разматране су ΔG° вриједности за могуће $\text{Cu}(\text{OH})_m^{n-}$ и CuCl_m^{n-} ($m = n = 1-4$) и мијешане комплексне специје. Експериментална верификација теоретски конструираних дијаграма хетерогених равнотежа вршена је контролом рН-вриједности у току успостављања равнотежа и одређивањем равнотежних концентрација $\text{Cu}(\text{II})$ примјеном атомске апсорпције у водено фази система. Ово указује на кимијске реакције на граници фаза и конкурирајуће дјеловање лиганата у условима испитивања, а представља и критички осврт на цитиране константе равнотежа односно израчунате ΔG° вриједности за наведене комплексе и могућност предсказивања до сада непознатих ΔG° -вриједности за комплексне специје.

I-6. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ $\text{Cd}(\text{II})$ СА ЈАКО КИСЕЛИМ ЈОНСКИМ ИЗМЕЊИВАЧИМА

Р. Милошевска, М. Калпакцијан и Т. Тодоровски

Хемијски факултет, Скопје

Испитивана је кинетика и механизам јонске измене $\text{Cd}(\text{II})$ са Амберлитом ИР-120, Вофатитом КПС и Леватитом S 1080, који су преведени у Н — форму. Процес јонске измене праћен је у статичким условима при чему као инструментална метода коришћена је интерферометрија. Показано је да филмска и мешовита дифузија су оперативни током процеса јонске измене $\text{Cd}(\text{II})$ са јако киселим јонским измењивачима.

I-7. СТРУКТУРА СИСТЕМА $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

П. Путанов, Р. Недучин и Г. Ломић

Технолошки факултет, Нови Сад

Носач типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ примењује се у синтези различитих хетерогених катализатора. У овом раду извршена су испитивања система на бази молибдентриоксида као активне компоненте, с обзиром на широку примену овог оксида у синтези катализатора за различите процесе. Структурне промене у систему праћене су у зависности од састава носача, удела активне фазе и услова термичког третмана. Резултати добијени применом комплементарних метода структурне анализе (рентгеноструктурна анализа, скенинг електронска микроскопија, ИЦ спектроскопија) показују значајан утицај

оксида молибдена на фазни састав и услове одигравања фазних трансформација носача, што је од значаја у дефинисању оптималног састава и услова припреме катализатора овог типа.

I-8. ПРИЛОГ ОБЈАШЊЕЊУ ПРОМЕНА АМОНИЈУМ-НИТРАТА У ТОКУ ИСПИТИВАЊА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНОМ СКЕНИНГ КАЛОРИМЕТРИЈОМ

Г. Расулић, С. Јовановић и Љ. Милановић

Хемијска индустрија „Панчево“ Панчево

Од 1854. године до данас, кристалне трансформације амонијум-нитрата биле су предмет испитивања бројних истраживача, при чему су коришћене различите технике. У последњих десетак година методе диференцијалне термијске анализе и диференцијалне скенинг калориметрије добијају све већи значај у одређивању температура и енталпија кристалних трансформација, као и специфичног топлотног капацитета различитих кристалних облика ове соли. Међутим, уочене су разлике у резултатима испитивања истих узорака диференцијалном термијском анализом и диференцијалном скенинг калориметријом. Циљ овог рада је да дефинише утицај неких експерименталних услова на облик DSC криве, односно на промене амонијум-нитрата у току процеса испитивања.

I-9. УТИЦАЈ СУЛФАТНОГ ЈОНА НА ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА СВОЈСТВА КРЕЧНОГ АМОНИЈУМ-НИТРАТА

Н. Милошев, Г. Расулић, З. Јовановић, Д. Радосављевић и Ј. Пал

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

У процесу производње кречног амонијум-нитрата при мешању растопа амонијум-нитрата и млевеног кречњака, долази делимично и до реакција између компонената:



Амонијак, настао овом реакцијом, се издваја и неповратно губи, а калцијум-нитрат остаје у производу повећавајући његову хигроскопност. Наша претходна испитивања су показала да уношење сулфатног јона у амонијум-нитрат инхибира посматрану реакцију. Предмет овог рада је испитивање у индустријским размерама утицаја сулфатног јона, унетог у амонијум-нитрат у облику сумпорне киселине, на физичко-хемијска својства кречног амонијум-нитрата.

I-10. УТИЦАЈ КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ АМОНИЈУМ-НИТРАТА НА МЕХАНИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ КРЕЧНОГ АМОНИЈУМ-НИТРАТА

Г. Расулић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Кречни амонијум-нитрат се добија мешањем растопа амонијум-нитрата са млевеним кречњаком. Амонијум-нитрат, као полиморфна со у условима складиштења и транспорта може да егзистира у ромбичном (IV) и моноклиничном (III) кристалном облику. Промена кристалног облика амонијум-нитрата праћена је и променама физичко-хемијских карактеристика ђубрива. Предмет овог рада је промена механичких карактеристика кречног амонијум-нитрата у функцији кристалног облика амонијум-нитрата у њему.

I-11. КРИСТАЛИЗАЦИЈА SiO_2 РАЗЛИЧИТОГ ПОРЕКЛА У ПРИСУСТВУ АЛКАЛНИХ И ЗЕМНОАЛКАЛНИХ ЈОНА

М. Ђурић, Ј. Радоњић и М. Јанчић

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

Користећи SiO_2 добијеног двома методама, проучавана је његова кристализација у присуству различитих алкалних и земноалкалних јона у функцији њихове концентрације и температуре. Помоћу рендгенске дифракције и ДТА је показано да до кристализације SiO_2 долази на много нижим температурама и да врста кристалне фазе SiO_2 зависи од врсте јона који се уграђује у решетку SiO_2 и од порекла SiO_2 . Са порастом концентрације јона опада температура кристализације SiO_2 .

I-12. ПРОУЧАВАЊЕ КОРОЗИЈЕ СТАКЛА У ВОДИ

Ј. Радоњић, П. Панић и М. Тодоровић

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

У додиру површине стакла са водом јавља се низ реакција што доводи до промене састава и површине и раствора. За разлику од класичних метода проучавања корозије стакла, проучавањем промене састава раствора у овом раду је корозија стакла проучавана пратећи промене које се јављају на површини стакла. Користећи Auger-спектроскопију, ИЦ апсорпциону спектроскопију и скенинг електронски микроскоп, одређена је промена концентрације алкалних јона (Na, K), што даје посредне информације о уградњи H јона (или H_2O јона) у стаклу.

I-13. МЕТОД КАТЈОНСКЕ ИМПРЕГНАЦИЈЕ ПОРОЗНОГ СТАКЛА

М. Тодоровић, М. Бурић, Ј. Радоњић и М. Јанчић

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

Полазећи од порозног стакла добијеног Vусог поступком и VAD методом (аксијалном депозицијом SiO_2) разрађена је метода импрегнације порозног SiO_2 катјонима тешких метала. Сврха импрегнације порозног SiO_2 катјонима је добијање унапред дефинисаног профила индекса рефракције SiO_2 . Одређени су оптимални услови за преципитацију металних катјона у поре SiO_2 , који су функција температуре, времена, концентрације и врсте растварача.

I-14. УТИЦАЈ УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА НА ЗАТЕЗНУ ЈАЧИНУ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА ИЗВЛАЧЕНИХ У ЕЛЕКТРИЧНОЈ ПЕЋИ

Р. Алексић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај температуре извлачења, протока инертног гаса кроз пећ, услова превлачења (врста полимера и дебљина превлаке) на затезну јачину двослојних стаклених влакана. Добијени резултати приказани су хистограмом.

I-15. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА ШУПЉИХ ВЛАКАНА ИЗ КВАРЦНЕ ЦЕВИ

М. Мијаћ, М. Петровић, Р. Алексић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај односа брзине извлачења влакана и брзине спуштања полазне кварцне цеви у пећ а дебљину зида извучених шупљих кварцних влакана. Утврђен је и утицај брзине извлачења на дебљину зида шупљих кварцних влакана. Добијени експериментални резултати су обрађени методом најмањих квадрата.

I-16. ДЕПОЗИЦИЈА НЕКИХ ОКСИДА У АКСИЈАЛНОМ И РАДИЈАЛНОМ ПРАВЦУ НОСАЧА

З. Ђиновић, В. Кеворкијан и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивани су услови депозиције смеше SiO_2 и P_2O_5 у зависности од основних параметара извођења процеса. Одређени су концентрациони профили депонованог P_2O_5 . Анализирани су резултати у оквиру постојећих теоријских модела.

I-17. ДЕПОЗИЦИЈА НЕКИХ ОКСИДА УНУТАР КВАРЦНЕ ЦЕВИ

В. Кеворкијан, З. Ђиновић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивани су услови депозиције полазећи од смеше SiO_2 и P_2O_5 унутар кварцне цеви. Утврђен је утицај услова извођења хемијске депозиције у парној фази на брзину образовања слојева стакла. Дата су теоретска обраложења испитиваних појава.

I-18. КИСЕЛИНСКО ТРЕТИРАЊЕ НЕКИХ АЛКАЛНО-ЛЕУЦИТНИХ СТЕНА ИЗ МАКЕДОНИЈЕ

С. Поцев, М. Маткалиева, М. Малетић и К. Давкова

Технолошки факултет, Скопје

Хемијске анализе алкалних стена - леуците из локалитета Младо Негоричане и Курешничка Креста, показују да се проценат алкалије креће за Na_2O од 2,25—2,50% и K_2O од 6,10—6,40%. Излучивања су вршена у слабом и разређеним органским и неорганским киселинама. Излучивања у растворима 5%-не лимунске киселине и измеленост материјала испод 63 микрометра износи за Na_2O —41,5% и за K_2O —39,0%. Третирање алкалних стена са минералним киселинама, на повишеној температури од 85° за време од једног часа, даје најбоље резултате при следећим концентрацијама киселина: 10%-не HCl , Na_2O —37,0%, K_2O —79,6% и 30%-не H_2SO_4 , Na_2O —47,4% и K_2O —39,0%.

I-19. УТИЦАЈ ДОДАТКА БЕТОНУ — СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСОБИНЕ ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

Д. Јевтић, Б. Божовић и В. Дамјановић

Грађевински факултет и Технолошко-металушки факултет, Београд

Експериментална истраживања презентирана овим радом уследила су у циљу одређивања ефикасности једног додатка бетону — суперпластификатора као и компатибилности наведеног додатка бетону и одређене врсте цемента (РС 20 Z 45, фабрике „Беоцин“. Извршена је карактеризација полазних компонента: агрегата, цемента, воде и додатка бетону и приказан је утицај додатка суперпластификатора на цемент и бетон. Резултати смањења количине воде при истој конзистенцији цементне каше, време везивања, као и механичке чврстоће, приказане су за три различите количине суперпластификатора. Исто тако, извршено је испитивање утицаја додатка суперпластификатора на бетон; справљен је бетон са три различита W/C фактора при истој количини цемента и истој конзистенцији бетона и одређиване су механичке карактеристике бетона као и водонепропустљивост. Резултати експерименталног истраживања дају драгоцене податке за праксу у коришћењу цемента са додацима.

I-20. ДОБИЈАЊЕ ГРАЂЕВИНСКЕ ОПЕКЕ БЕЗ СУШЕЊА И СИНТЕРОВАЊА

С. Исаковски и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду су изнети резултати испитивања о добијању нове врсте грађевинске опеке од глине, цемента, фосфор гипса и пиритне изгоретине без сушења и синтеровања. Резултати испитивања су показали да нова врста грађевинске опеке може да замени класичну грађевинску опеку.

I-21. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ПОЧЕТНЕ ФАЗЕ СИНТЕРОВАЊА ПРАХА БАКРА

М. Милошевски

Технолошки факултет, Скопје

Механизам синтеровања активних прахова представља веома значајан проблем савремене теорије и технологије синтеровања. У овом раду, праћена је кинетика синтеровања активног праха бакра, добијеног путем редукције бакарног оксида. Синтеровање је изведено под неизотермним условима. Коришћењем модела показано је да механизам дифузионог клизања дуж границе зрна, одговоран за транспорт материјала у почетној фази процеса синтеровања.

II. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

II-SP. ПАРТИЦИПАЦИЈА ДВОСТРУКЕ ВЕЗЕ ЦИКЛОАЛКЕНИЛ СИСТЕМА У РЕАКЦИЈАМА СОЛВОЛИЗЕ

М. Мушкатировић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Кинетичким мерењима, као и анализом продуката реакција солволизе циклоалкенил сулфонских естера, показано је да се поред реакције нуклеофилне супституције са растварачем, истовремено и независно одвија и реакција солволизе уз партиципацију двоструке везе. Удео брзина појединих реакција у укупној брзини реакције зависи од растварача и положаја двоструке везе у молекулу, у односу на реакциони центар.

У циљу сагледавања зависности партиципације двоструке везе од њеног положаја у прстену, као и квантитативног одређивања удела појединих реакција, могуће је применити корелацију константи брзина солволизе испитиваних једињења са Тафтовим σ^* константама.

Овим поступком је за солволизу циклохексенилметил и етил деривата показано да код циклохекс-2-енил-метил, циклохекс-1-енилетил и циклохекс-3-енилетил брозилата долази до повећања брзине реакције. Код одговарајућих засићених аналога као и код циклохекс-2-енилетил брозилата присуство двоструке везе не доводи до повећања брзине реакције.

Корелацијом константних брзина солволизе циклопентенилметил деривата са Тафтовим σ^* константама показано је да засићено једињење, као и незасићени изомер 3 солволизују по два различита механизма: нуклеофилна супституција са растварачем и по механизму који укључује σ партиципацију. Солволиза изомера 2 се паралелно одвија и по трећем механизму који укључују партиципацију двоструке везе.

Код одговарајућих циклопентенилетил деривата партиципација двоструке везе је присутна само код изомера 1 и 3, док засићено једињење и изомер 2 солволизују без учешћа анхимерно асистираних јонизације.

Закључено је да до повећања брзине реакције, услед партиципације двоструке везе долази у свим случајевима када је двострука веза удаљена од реакционог центра за непаран број угљеникових атома.

II-1. РЕАКЦИЈА Δ^4 -АЛКЕНИЛ-БЕНЗИЛ-ЕТАРА СА N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ

М. Љ. Михаиловић, С. Константиновић, З. Радосављевић и А. Теодоровић

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

Проучавана је реакција неких Δ^4 -алкенил-бензил-етара са оксидационим средствима која врше циклизацију одговарајућих Δ^4 -олефинских алкохола (N-бромсукцинимид, перкиселине итд.). Нађено је, на пример, да при реакцији са N-бромсукцинимидом долази до раскидања етарске везе и интрамолекулске циклизације тако посталог Δ^4 -алкенилокси-радикалског фрагмента. Поред бензил-деривата (бензил-бромида, бензил-алкохола, N-бензилсукцинимида), као реакциони производи издвојени су и они циклични етри тетраhydroфуранског и тетраhydroпиранског типа који постају при дејству истог реагенса на одговарајуће Δ^4 -алкеноле. Такође је нађено да Δ^4 -алкенил-алкил-етри не реагују под овим реакционим условима.

II-2. ЦИКЛОПРОПАНОВАЊЕ КОМБИНАЦИЈОМ MICHAEL-ОВЕ АДИЦИЈЕ И ИНТРАМОЛЕКУЛСКОГ АЛКИЛОВАЊА

Ж. Чековић и Р. Матовић

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

Синтезе полисупституисаних деривата циклопропана, који улазе у састав многих природних производа и неких значајних синтетичких једињења, могу се успешно остварити комбинацијом Michael-ове адиције и интрамолекулског алкиловања. Дејством нуклеофилних честица као што је цијанидни анјон на алкилиден деривате активних метиленских једињења која садрже добру одлазећу групу (нпр. бром) у алилном положају добивају се одговарајући полисупституисани деривати циклопропана. Овим поступком синтезисован је, у једној фази, етил 1,2-дицијано-3,3-диметил-1-циклопропанкарбоксилат у приносу од 78% употребљавајући 2-бромоизобутилиден дериват цијансирћетног естра као полазну супстанцу. Даљим синтетичким трансформацијама овога производа добива се кључни интермедијер у синтези пиретроидних инсектицида.

II-3. РЕАКЦИЈА ЦИКЛИЧНИХ α, β -НЕЗАСИЂЕНИХ КАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА СА ДИАЗОДИФЕНИЛМЕТАНОМ У ЕТАНОЛУ

Г. Николић, В. Крстић и М. Мушкатиновић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

За проучавање реактивности α, β -циклоалкенилкарбонских киселина коришћена је њихова реакција са диазодифенилметаном у етанолу. Одређене

су константе брзина реакције DDM са α,β -циклопентенил, циклохексенил и циклохептенил карбонским киселинама. Поређењем добијених резултата са константама за β,γ -циклоалкенил сирћетне киселине дискутован је ефекат α,β двоструке везе циклоалкенил система.

II-4. ИСПИТИВАЊЕ РЕАКТИВНОСТИ ПИРИДИНКАРБОНСКИХ И N-ОКСИПИРИДИНКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА СА ДИАЗОДИФЕНИЛ-МЕТАНОМ У ДИМЕТИЛФОРМАМИДУ

М. Мишић-Вуковић, М. Радојковић-Величковић, М. Јовић и Ј. Галовић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Одређиване су константе брзине реакције низа *m*- и *p*-супституисаних пиридинкарбонских и N-оксипиридинкарбонских киселина са карбоксилним групама у положајима 3- и 4- одговарајућих језгара, у реакцији са диазодифенилметаном у диметилформамиду као растварачу. Логаритми константи брзина реакције киселина са широким опсегом ефеката супституената корелисане су са адитивним σ константама (Hammett-ове σ константе за супституенте плус σ вредности за пиридин аза-групу и N-окси групу) при чему је добијена криволинијска зависност. Промена у структури прелазног стања је дискутована као последица ефекта супституената. Реактивност *p*-супституисаних N-оксипиридинкарбонских киселина у истом растварачу указивала је на присуство интрамолекуларне водоничне везе и утицај супституената на њену стабилност.

II-5. ЗАШТИТА КАРБОКСИЛНЕ ГРУПЕ α -БРОМОВАНИХ КИСЕЛИНА ПОМОЋУ ГРИЊАРОВОГ РЕАГЕНСА: ДИРЕКТНА СИНТЕЗА β -ХИДРОКСИ КИСЕЛИНА РЕАКЦИЈОМ РЕФОРМАТСКОГ

С. Павлов, М. Богавац, Л. Арсенијевић и В. Арсенијевић

Фармацеушки факултет, Београд

Нађено је да се α -бромоване-киселине, третиране еквивалентном количном етилмагнезијум-бромида, могу директно употребити у реакцији Реформатског, при чему настају β -хидрокси-киселине. Приноси у овој реакцији су бољи него у класичној реакцији Реформатског у којој α -бромо-естри врло често реагују међу собом што смањује принос β -хидрокси-естра. Класични растварачи у реакцији Реформатског (бензол и етар) нису погодни јер не растварају бромамагнезијумову со α -бромоване киселине, док се THF показао као врло погодан растварач.

II-6. ДОБИЈАЊЕ АЛДЕХИДА ИЗ ЛИТИЈУМ (ИЛИ НАТРИЈУМ) ФОРМИЈАТА И ОРГАНОМЕТАЛНИХ ЈЕДИЊЕЊА

М. Богавац, Л. Арсенијевић, С. Павлов и В. Арсенијевић

Фармацеуџски факултет, Београд

Загревањем литијум (или натријум) формијата са Grignard-овим реагенсом у THF добијени су алифатични и ароматични алдехиди са приносом од 70—80%. Слични приноси су добијени када су уместо Grignard-овог реагенса употребљена алкил- или арил-литијумова једињења. Када се, пак, као реагенс узме $(\text{CH}_3)_2\text{CBr-COOMgBr}$ и цинк, онда се добија диметилформилсирћетна киселина са приносом од око 50%.

II-7. ПРИМЕНА АЦИДОЛАБИЛНИХ ЕСТАРА ЗА ДИРЕКТНУ СИНТЕЗУ β -ОКСИ-КИСЕЛИНА

Л. Арсенијевић, М. Богавац, С. Павлов и В. Арсенијевић

Фармацеуџски факултет, Београд

Испитивана је могућност да се различити 1-алкоксиалкил-естри, који су стабилни у апротичним условима а врло осетљиви према киселој хидролизацији, употребе за директно добијање β -хидрокси-киселина помоћу реакције Реформатског. Ови естри веома лако настају у квантитативном приносу ако се α -бромоване киселине третирају, на собној температури, у току кратког времена са било којим од комерцијалних алкилвинил-естара или пак енол-естара. Овако добијени естри се без пречишћавања могу употребити у реакцији Реформатског али под условом да се реакција изводи у почетку на 0° а затим се меша на собној температури док сав цинк не изреагује. Реакциона смеша се затим третира, на хладном, разблаженом минералном киселином при чему настају, са веома добрим приносом, одговарајуће β -хидрокси-киселине.

II-8. СИНТЕЗЕ N-ЕТИЛАМИДА ФЕНИЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

С. Петровић, Н. Стојановић, О. Стојановић и Н. Кобиларов

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Употребљене су различите синтетске методе добијања N-етиламида фенилсирћетне киселине. Најбољи резултати су добијени коришћењем реакција аминоллизе. За реакције су употребљени водени раствори етиламина, а реагенти су коришћени у различитим количинама. Упоредени су резултати различитих синтетских метода.

II-9. КОНФОРМАЦИОНА ЕНЕРГИЈА ПОЛИ(*o*-МЕТИЛ СТИРОЛА)

М. Плавшић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду је дата анализа енергетских нивоа поли(*o*-метил стирола) укључујући детаљне енергетске мапе. Израчунати резултати су поређени са одговарајућим мапама поли(стирола). Изразита промена у нивоима конформационе енергије је евидентна, као и дисторзија симетрије за мапе дијада са субституентима у антипаралелним положајима. Израчунавање енергетских мапа изведено је према Flory методи на IBM 1130 рачунару на Технолошко-металуршком факултету у Београду.

II-10. КОНФОРМАЦИОНА ЕНЕРГИЈА ПОЛИ (ДИТОЛУИЛИТАКОНАТА)

М. Плавшић и Ј. Величковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Толуил естре итаконске киселине чине три стерна изомера са метил групама у орто, мета или пара положају на бензоловом језгру. Ови полимери показују извесну разлику у понашању у разблаженим растворима, која се одражава такође у разлици непоремећених димензија. Да би се објасниле ове разлике, претпостављено је да структурни изомеризам утиче на конформационе карактеристике односно крутост ланца. Из литературе је познато да су код винилиденских полимера само нека од конформационих стања дијаде од практичног значаја. Утицај појединих парова, посебно оних које чине метил групе, потврђују претпоставку о значају положаја метил групе на конформациону енергију ових полимера.

II-11. ПРОУЧАВАЊЕ ТЕРМИЈСКЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ ПОЛИ(ДИ-ИТАКОНАТА) ИНФРАЦРВЕНОМ СПЕКТРОСКОПИЈОМ

Ј. Величковић и И. Поповић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду су посматране промене настале излагањем неких поли(ди-итаконата) повишеној температури. Деградација је извођена у ваздуху, вакууму и струји чистог кисеоника у температурном интервалу од 155 до 230° у трајању од 30 до 240 минута. Настале промене полимера праћене су инфрацрвеном спектроскопијом, као и испитивањем растворљивости и одређивањем

граничног вискозитетног броја. Могућа објашњења за уочене промене су дискутована. Експериментални подаци указују на вероватност интрамолекуларног стварања петочланог анхидридног прстена уз ослобађање циклопарафина. Извршен је и термодинамички прорачун горњих граничних равнотежних критичних температура образовања поли(ди-итаконата) рачунском методом.

II-12. МЕХАНОХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ КАУЧУКА

Р. Ристић и Ј. Величковић

Хемијско-гумарска индустрија „Милоје Закић“ Крушевац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивано је хемијско понашање каучука у процесу механичке прераде (мешање у миксеру). Утврђено је да под тим условима каучуци нису хемијски инертне материје, већ да се у њима одвијају хемијске реакције изазване механичким напонам - механохемијске реакције. Установљено је да механохемијске реакције имају два ступња: Први ступањ је механичко кидање макромолекула, тј. ковалентне хемијске везе чиме настају два макрорадикала. Други ступањ је реаговање макрорадикала са акцепторима радикала и међу собом. Проучаван је утицај двоугубе везе, фенилне и нитрилне групе на ток механохемијских реакција каучука. Установљено је да су међумолекулске кохезионе силе и молекулска маса, са једне стране и интензитет механичког дејства, са друге стране, основни параметри првог ступња механохемијских реакција. Други ступањ механохемијских реакција је функција активности и концентрације акцептора радикала. Као акцептори радикала су проучени: кисеоник, стабилизатори, омекшивачи и мономери. Утврђена је могућност механохемијског иницирања синтезе калемљених и блок-кополимера.

II-13. УТИЦАЈ ТЕМПЕРАТУРЕ НА ПРОМЕНЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ У ПРОЦЕСУ САЗРЕВАЊА АЛАКИЦЕЛУЛОЗА

Ј. Dánhelka, М. Теодоровић и Јб. Мајданац

*Institute of Macromolecular Chemistry, Prague
и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Испитивана је прерасподела молекулског састава алкалицелулоза у току сазревања на температурама 35, 50 и 65°, а у временским интервалима од 0 до 24 часа. За алкално третирање коришћена је лишћарска целулоза добијена сулфатним поступком с предхидролизом. Полазни степен полимеризације целулозе износио је 750 и 514. После сазревања узорци алкалицелулоза су испирани и превођени у трикарбанилат а затим фракционисани применом GPC-методе.

II-14. СТЕПЕН ЦИКЛИЗАЦИЈЕ И ОКСИДАЦИЈЕ КОД ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛНОГ (ПАН) ВЛАКНА

Д. Спасеска и М. Бакаловска

ОХИС, Скопје, и Технолошки факултет, Скопје

У циљу добијања високо-квалитетног угљеничног влакна, полазећи од полиакрилонитрилног (ПАН) влакна, исто се најпре термички стабилизује пре карбонизације у ваздушној атмосфери, на температури до 300°. Као резултат термичког третмана влакна и појаве реакција циклизације и оксидације, добија се пламено-отпорно влакно. У овом раду праћена је промена својстава влакана приликом термичког третмана, варирањем неколико параметара.

II-15. ОЦЕНА ДЕЈСТВА АДОРБЕНАТА НА ТОК ХИДРОГЕНОВАЊА БИЉНОГ УЉА

Ж. Врбашки, К. Вранац, М. Будинчевић и Ђ. Чанади

Природно-математички факултет, Нови Сад

Испитиван је утицај претходне обраде уља репице са различитим адсорбентима на бази активираних глина, на брзину хидрогеновања. Огледи хидрогеновања су вршени са сировим уљем и неутралисаним, а примењена су три домаћа и један увозни адсорбент. Хидрогеновања су рађена под атмосферским притиском водоника у лабораторијском реактору. Брзина хидрогеновања је исказана променом индекса рефракције. Приказан је утицај појединих адсорбената на промену боје уља и на брзину хидрогеновања.

II-16. ПРИПРЕМА И ОПЛЕМЕЊИВАЊЕ ЕСТАРА ВИШИХ МАСНИХ КИСЕЛИНА И ВИШИХ МАСНИХ АЛКОХОЛА

Ж. Врбашки, М. Будинчевић, Ђ. Чанади и К. Вранац

Природно-математички факултет, Нови Сад

Изведени су огледи естерификације виших масних алкохола са вишим масним киселинама у циљу добијања продуката који се могу применити као синтетски воскови. Испитани су алкални катализатори, као и катализатори на бази металних соли, уз азеотропно уклањање реакционе воде из система. У циљу оплемењивања насталих продуката изведени су и огледи бељења са адсорбентима и неутрализације вишка слободних масних киселина. Дана је оцена могућности припреме и примене добијених естара у индустрији.

II-17. БЕЉЕЊЕ ДЕСТИЛОВАНИХ МАСНИХ КИСЕЛИНА АНИМАЛНОГ ПОРЕКЛА УПОТРЕБОМ ДОМАЋИХ АДСОРБЕНАТА

Ж. Врбашки, Ђ. Чанади, К. Вранац и М. Будинчевић

Природно-математички факултет, Нови Сад

Дестиловане масне киселине анималног порекла су третиране адсорбентом у циљу побољшања боје и уклањања дела катализаторских отрова што омогућава боље резултате током хидрогеновања. Као адсорбенти су коришћене домаће активирани глине Терафин метилит и Терафин SA и увозна Tonsil standard FF. Утврђено је да домаћа активирани глина Терафин метилит задовољава постављене услове и показује резултате потпуно упоредиве са резултатима који се постижу са увозним адсорбентима. Испитан је и утицај концентрације употребљеног адсорбента на смањење боје масних киселина.

III. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА И ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

III-SP. ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ КОНСТАНТА ХЕМИЈСКИХ РАВНОТЕЖА. ЈЕДАН НОВ ПРИСТУП

Ђорђе М. Петковић

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

За хемијске реакције, приказане у општем облику као



одређивање констаната хемијских равнотежа, дефинисаних следећом једначином

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B^n}, \quad (2)$$

претпостављало је одувек тежак проблем. Активности свих компонената које учествују у реакцији (1) обично нису познате. Да би се отклониле тешкоће које настају због различитих екстраполација развијен је нов метод који се користи једн. (2) у следећем облику

$$-\log a_A = \log K + \frac{a_B^n}{a_{AB}} \quad (3)$$

Потребно је да се познаје хемијска активност компоненте А, тј. a_A , и равнотежна концентрација компоненте В или АВ, тј. C_B или C_{AB} . Метод се заснива на графичком приказивању експерименталних података помоћу једн. (3), тј. $-\log a_A = f(C_{AB})$ или $-\log a_A = f(C_B)$, при чему се добија сигмоидна крива која има превојну тачку. Одређене математичке операције показују да се количник a_B/a_{AB} може на превојној тачки да замени једним изразом који садржи укупне аналитичке концентрације компонената А и В. Како је a_A већ познато то се термодинамичка константа хемијске равнотеже лако израчунава из једн. (3).

Овај јединствен метод за одређивање термодинамичких констаната хемијских равнотежа користи се коначним аналитичким концентрацијама без икаквих екстраполација стехиометријских констаната на нулту јонску јачину. На тај начин може да се дође до термодинамичких констаната и у концентрованим растворима, не познавајући хемијске активности свих компонената које учествују у хемијској реакцији.

Предложен метод се успешно примењује на хемијске равнотеже процеса екстракције органским растварачима, јонске измене и дисоцијације јаких киселина.

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

III-SP. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ СУПЕРЈОНСКИХ ПРОВОДНИКА

Миленко В. Шушић

Природно-математички факултет, Београд

Суперјонски проводници су неуобичајени чврсти јонски системи код којих је правилност кристалне решетке у знатној мери поремећена тако да се кроз њу могу лако и брзо да крећу јони са врло малим енергијама активације ($\sim 0,1$ eV), што доводи до релативно високе јонске електричне проводљивости на обичним или повишеним температурама. Основни механизам кретања јона је, под дејством електричног поља, усмерено кретање у скоковима преко низа равнотежних положаја. За овакво кретање су карактеристична време задржавања у равнотежном положају, τ_r , и време скока, τ_t , тј., време преласка из једног у други равнотежни положај. Неке слабо проводне јонске фазе (изолаторских и полупроводничких особина) на одређени температурама прелазе у суперјонске фазе (суперјонски проводник) при чему се дешавају врло карактеристичне промене структуре. Наиме, у новој структури покретни јони имају на располагању далеко више места него што њих има, тако да се понашају као да су у течном стању (квази течност). Имајући у виду и ове трансформације структуре, суперјонски проводници се дефинишу и као системи који поседују покретну и непокретну подрешетку (субрешетка). Јони који чине непокретну субрешетку не учествују у проводљивости нити подлежу дифузији иако осцилују око својих равнотежног положаја.

Познат је велики број суперјонских проводника катјонског и анјонског типа који се суперјонски понашају на обичним или повишеним температурама и зависно од природе су мање или више отпорни према агресивним хемијским агенсима. Порекло високе електричне проводљивости потиче од дефектне структуре проводника која се постиже одређеним начином синтезе при чему се стварају одређени типови дефеката у одређеним концентрацијама у таквој структури која омогућаје кретање покретних јона бар у две димензије. Најбоље је ако структура омогућаје кретање јона у сва три координатна правца без енергетских баријера на граници зрна поликристалних проводника. Неки суперјонски проводници се брзим хлађењем из растопљеног стања могу претворити у стакласто стање које такође показује суперјонске карактеристике.

Понашање граничне површине електрода/суперјонски проводник (електролит) при поларизацији једносмерном или наизменичном струјом је од посебног теоријског и практичног значаја будући да се у великом броју слу-

чајева анодни и катодни продукти задржавају на електроди или у приелектродном слоју при чему се знатно мења природа гранична површина. Зависно од природе суперјонског проводника и електроде могу се (очекивати) добити различити поларизациони ефекти везани за ефекте кристализације, легирања и пасивирања који се дешавају на граничној површини. Граница електрода/електролит зависно од природе двеју фаза и градијента потенцијала показује одређену вредност капацитета двоструког електричног слоја што је од посебног значаја у примени суперјонских проводника.

Са практичне тачке гледишта чврсти суперјонски проводници су врло брзо нашли примену не само у примењеној електрохемији већ и другим областима науке и технологије као сензори, електронске компоненте, мембране, регулациони системи и др.

III-1. ИНВЕРЗНИ ПРОБЛЕМ ХЕМИЈСКЕ КИНЕТИКЕ

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крајјевац

Инверзни проблем хемијске кинетике је реконструкција укупне (од времена независне) стехиометрије у једном затвореном систему, из познавања кинетике свих елементарних реакција које се у овом систему одигравају. Показаће се да овај проблем у општем случају није решив. Одређени су услови под којима се хемијски процес у посматраном систему може приказати једном стехиометријском једначином, као и услови под којима укупна стехиометрија не зависи од константи брзине елементарних реакција.

III-2. КИНЕТИКА ЈЕДНЕ ВАРИЈАНТЕ РЕАКЦИЈЕ БЈЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГА

М. Вукићевић и И. Гутман

Природно-математички факултет, Крајјевац

Испитивана је кинетика једне варијанте осцилаторне реакције Бјелосова-Жаботинскога: оксидација лимунске киселине броматом у смеши фосфорне киселине и воде, катализовано Mn^{2+} јоновима. Проучен је утицај основних кинетичких параметара (температуре, почетних концентрација реактаната, механичких фактора и сл.) на ток ове реакције.

III-3. КИНЕТИКА АДСОРПЦИОНО-ДЕСОРПЦИОНИХ РЕАКЦИЈА НА ХЕТЕРОГЕНИМ ПОВРШИНАМА

В. Дондур, Д. Фидлер и Д. Вучелић

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

У раду су праћене реакције адсорпције и десорпције воде на зеолиту, активном угљу, силика гелу и неким порозним алумосиликатима. Кинетика десорпције је праћена неизотермским методама: DTG, EGA и DSC. Утврђено је да тип енергетске хетерогености површине одређује облик пикова у изотермским и неизотермским условима рада. Процеси адсорпције и десорпције воде са зеолита се одвијају по сложеном механизму. Код других посматраних сорбената један ступањ одређује кинетику. У свим случајевима кинетичка параметри енергије активације (E) и предекспоненцијални фактори зависе од степена покривености (θ). Добијено је добро слагање између израчунатих зависности $E(\theta)$ и експериментално одређене топлоте сорпције.

III-4. КИНЕТИКА D_2O-H_2O ИЗМЕНЕ НА ЗЕОЛИТИМА

Р. Срејић, В. Дондур и Д. Вучелић

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

Постављена је нова NMR метода за мерење кинетике процеса који се одвијају између два релаксационе фазе са различитим лонгитудиналним релаксационим временима (T_1). Метода је примењена за праћење изотопске измене сорбоване воде на зеолитима типа А. Процес изотопске измене D_2O-H_2O се одвија у три ступња. Полувреме реакције у првом ступњу је 60 s; за други ступањ 5 мин је карактеристично, у трећем ступњу је преко 10 мин. Константа брзине могла је бити одређена само за трећи процес и представља сложу функцију температуре, врсте зеолита и катјона.

III-5. МЕХАНИЗАМ БРЗОГ ПРОЦЕСА ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ НА ЗЕОЛИТУ ТИПА Y

Б. Аднашевић, Р. Димитријевић, Б. Миоциновић

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

Нађен је поступак за брзу и потпуну катјонску измену на зеолиту типа Y. На основу резултата: дифракције X зрака, ИЦ и DTA констатоване су

структурне (прерасподела катјона, измена елементарне ћелије) и физичко-хемијске промене. Одређени су термодинамички и кинетички параметри у одговарајућим стадијумима јонизмењивачког процеса. Постављен је и дискутован модел процеса брзе јонске измене на зеолиту типа Y.

III-6. МЕХАНИЗАМ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ МОДИФИКОВАНОГ ЗЕОЛИТА NaA

З. Филиповић и **Б. Аднајевић**

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

Изучаван је механизам кристализације модификованог зеолита који служи као замена NaTPP у детергентима. Праћене су хемијске и структурне промене у матичном раствору и натријум-алумосиликатном гелу у току процеса кристализације детергентског зеолита NaA — рендгенском дифракцијом DSC, ИЦ, NMR-методама. Утврђени су кинетички параметри процеса кристализације детергентског зеолита NaA и његова активациона енергија нуклеације и раста зрна. Претпостављен је модел у коме главну улогу у механизму кристализације има Na-јон.

III-7. МЕХАНИЗАМ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ ЗЕОЛИТА ТИПА NaY

В. Ракић и **Б. Аднајевић**

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

Испитиван је механизам кристализације зеолита NaY. Утврђена је зависност између величине дијаметра глобуле силикатне компоненте и начина кристализације зеолита типа Y. Одређени су физичко-хемијски параметри (активациона енергија, температура, време кристализације, концентрација и сразмера компонената) за различите величине глобула. Постављен је модел кристализације зеолита типа Y и на основу њега образложен механизам кристализације зеолита типа Y.

III-8. МЕТОДА ОДРЕЂИВАЊА СПЕЦИФИЧНЕ ПОВРШИНЕ УГЉЕНИЧНИХ ВЛАКАНА

С. Ментус и **А. Вукос**

Природно-математички факултет, Београд и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча—Београд

Механичке особине композитних материјала на бази угљеничних влакана зависе од развијености површине влакана. Одређивање специфичне површине

влакана адсорпционом методом захтева релативно компликовану технику. У овом раду дате су теоријске основе брзе и једноставне методе одређивања специфичне површине која се заснива на одређивању капацитета граничне површине угљенично влакно/електролит, као и практични резултати на угљеничним влакнима произведеним у ИБК Винча.

III-9. ИСПИТИВАЊЕ НУКЛЕАЦИОНЕ СПОСОБНОСТИ ПРОТИВ-ГРАДНОГ РЕАГЕНСА RTG-10

С. В. Ментус

Природно-математички факултет, Београд

Захваљујући изразитој способности деловања као центар нуклеације прехлађене водене паре сребројодид се широко примењује у противградној заштити код нас и у свету. Реагенс RTG-10 се код нас успешно примењује током последње три противградне сезоне. Начин испитивања његовог нуклеационог дејства, резултати мерења активности током више месеци на -10° као и зависност активности од температуре приказани су у овом раду.

III-10. МАТЕРИЈАЛ СЛИЧАН АНТРАЦИТСКОМ УГЉУ У КАСНОМ ПРЕКАМБРИЈУМСКОМ РОЖНАЦУ

Д. Дојчинов, Н. З. Павловић и П. И. Премовић

Филозофски факултет, Ниш

Касни прекамбријумски рожнац Paradise Creek формације (приближно $1,6 \cdot 10^9$ година стар, Queensland, Аустралија) има изузетно висок садржај сложених ароматичних парамагнетских врста слободно-радикалског карактера. Њихово присуство у овом депозиту је доказ за присуство материјала сличног антрацитском угљу, указујући на могућност постојања примитивних прото-васкуларних биљака за време раног протерозоика у области Paradise Creek-а у Аустралији.

III-11. ВАНАДИЈУМ У ШКРИЉАСТИМ МОРСКИМ СЕДИМЕНТИМА LA LUNA MARA ФОРМАЦИЈЕ И GRENZBITUMENZONE

М. С. Павловић и П. И. Премовић

Филозофски факултет, Ниш

Одређен је садржај укупног ванадијума и ванадила у древним шкриљастим седиментима формација La Luna Mara (касна креда, приближно

1,6·10⁸ година стар, Маракайбо, Венецуела) и Серпиано (средњи триас, приближно 2,0·10⁸ година стар, Tessin, Швајцарска). Резултати показују да је само део укупног ванадијума у облику ванадила. Висок садржај ванадијума вазан је за вулканско-седиментне процесе.

III-12. ФАЗНО СТАЊЕ СОРБОВАНЕ ВОДЕ НА ПОРОЗНОМ СТАКЛУ

Б. Аднађевих и Д. Вучелић

Институт за општи и физичку хемију, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Пулсном NMR-спектроскопијом одређена су времена спин-решетке (T_1) и спин-спин (T_2) релаксације и спектри сорбоване воде при различитим степенима покривености на порозним стаклима са дијаметром пора: 750, 220, 5000 и 10000 nm. На основу добивених података изведени су закључци о природи сорбоване воде на порозном стаклу. По овој хипотези тачка топљења воде на порозном стаклу снижена је за 60 К. Особине релаксационих система могу се објаснити постојањем брзих измена између две NMR фазе.

III-13. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС ЈОНСКО/МОЛЕКУЛСКИХ РЕАКЦИЈА ТИПА 10/20 У МАСЕНОЈ СПЕКТРОМЕТРИЈИ

Т. Аст

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Јонско/молекулске реакције типа $A^+ + N \rightarrow A^{2+} + N + e^-$, где је A^+ моноатомни јон образован у јонском извору масеног спектрометра, а N атом или молекул сударног гаса (најчешће азот), примењене су за проучавање двадесетак елемената периодног система, укључујући племените гасове, халогене елементе, неметале и метале. Енергетски биланс ових реакција омогућава одређивање друге јонизационе енергије за испитивану врсту; међутим, у многим случајевима, констатовано је такође присуство побуђених електронских стања јона A^+ , тако да се горња реакција може користити за одређивање енергетског профила јонског зрака.

III-14. ИСТРАЖИВАЊЕ УСЛОВА ЗА ДЕТЕКЦИЈУ УГЉЕНИКОВИХ МОЛЕКУЛА И РАДИКАЛА У ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА

Ј. Радић-Перић

Природно-математички факултет, Београд

Израчунати су парцијални притисци различитих угљеникових молекула и радикала у ваздушној плазми у присуству 1 и 10% С, за температуре од 273 до 6000 К. Помоћу ових резултата може се интерпретирати могућност детекције појединих трака (CN, C₂, C₃, ...) у плазми електричног лука.

III-15. УТИЦАЈ ТИПА АНТИОКСИДАНАТА НА ДЕГРАДАЦИЈУ И СТАБИЛИЗАЦИЈУ ФОРМУЛАЦИЈА СА ПОЛИЕТИЛЕНОМ, НЕОЗРАЧЕНИХ И ОЗРАЧЕНИХ ГАМА ЗРАЦИМА. I. ТЕРМАЛНА АУТО-ОКСИДАЦИЈА

О. Гал, Љ. Новаковић, В. Марковић и V. T. Stannett

*Институт за нуклеарне науке „Б. Кигрич“, Винча—Београд и
North Carolina State University, Raleigh, USA*

Испитиван је утицај типа антиоксиданата на термооксидативну стабилност полиетилена при температурама око 200°. Коришћена је изотермска ТГ-метода мерења, која омогућава посматрање и изучавање појединих фаза термооксидационог процеса. На основу компаративних вредности индукционог времена, брзине везивања кисеоника и брзине деградације дискутовани су механизми термалне оксидације формулација полиетилена ниске густине са антиоксидантима различитог типа („скривени“ феноли и органска једињења са садржајем сумпора).

III-16. УТИЦАЈ ТИПА АНТИОКСИДАНАТА НА ДЕГРАДАЦИЈУ И СТАБИЛИЗАЦИЈУ ФОРМУЛАЦИЈА СА ПОЛИЕТИЛЕНОМ. II. РАДИЈАЦИОНО УМРЕЖАВАЊЕ

О. Гал, В. Марковић, Љ. Новаковић и V. T. Stannett

*Институт за нуклеарне науке „Б. Кигрич“, Винча—Београд и
North Carolina State University, Raleigh, USA*

За оцењивање вредности антиоксиданата у формулацијама које се подвргавају радијационом умрежавању треба узети у обзир и њихово инхибиторско дејство. У овом раду изучаван је ефекат успоравања радијационог умрежавања због присуства антиоксиданата у формулацијама са два различита типа антиоксиданата („скривени“ феноли и органска једињења са садржајем сумпора) озрачиваним гама зрацима кобалта —60 до доза од око 300 kGy.

III-17. ДЕЈСТВО ЗРАЧЕЊА НА ЛИНЕАРНИ ПОЛИЕТИЛЕН НИСКЕ ГУСТИНЕ ПРОИЗВЕДЕН ПОД НИСКИМ ПРИТИСКОМ

В. Марковић, А. Шафрањ, Д. Бабић и Љ. Новаковић

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

Недавно је развијен поступак за производњу полиетилена ниске густине под ниским притиском (NPPENG). Тако добијен полиетилен има много

боље механичке особине него стандардни полиетилен ниске густине добијен под високим притиском. (VPPENG). Ово произилази из различите молекулске структуре, за коју је карактеристично одсуство дугих грана. Циљ овог рада је да покаже утицај зрачења на ове материјале. Гел криве су одређене за два материјала са различитим кратким гранама и расподелом молекулских тежина. Мерене су и термичке и вискоеластичне особине у широком опсегу апсорбованих доза.

III-18. КАТАЛИТИЧКА ОКСИДАЦИЈА SO_2 У РАСТОПЉЕНИМ СОЛИМА

М. В. Шушић, С. В. Ментус и М. М. Дојчиновић

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

Испитивана је оксидација SO_2 у растопљеној смеси алкалних сулфата уз додаток једињења каталитички активних метала. Каталитичка активност је констатована код додатка V_2O_5 , Fe_2O_3 , FeSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , CrO_3 , тј. додатком катјона променљиве валенце, а није констатована код додатка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. На основу тога је предложен механизам катализе као оксидоредукционог процеса у сложенем редокс систему.

III-19. ДЕГРАДАЦИЈА КАТАЛИЗАТОРА У ПРОЦЕСУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ КОНВЕРЗИЈЕ НИЖИХ УГЉОВОДОНИКА

Н. Н. Јовановић, Ј. Г. Валчић и В. М. Станковић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Извршена су упоредна испитивања својстава неупотребљаваних и потпуно деактивираних узорака катализатора, примењених у индустријском процесу високотемпературне конверзије нижих угљоводоника, као и узорака катализатора изложених убрзаном старењу у лабораторијским условима. Установљено је да таложене угљеника на површини катализатора, деградација порозне структуре као и смањење концентрације активне компоненте услед њеног међудејства са носачем доприноси деактивацији катализатора.

III-20. ЦРВЕНИ МУЉ КАО КАТАЛИЗАТОР ЗА ЛИКВЕФАЦИЈУ УГЉА

Б. Р. Алексић, Б. Д. Алексић, Б. Марковић и В. Косанић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

У циљу испитивања могућности замене кобалт- или никл-молибденских катализатора домаћим и економичнијим катализаторима, прикупљени су

узорци црвеног муља из свих наших већих налазишта. Упоређени су њихови хемијски и фазни састави као и термијско понашање у различитим срединама од значаја за каталитичку хидрогенизацију. Започет је рад на изналажењу одговарајућих услова за примену црвеног муља као катализатора за хидрогенизацију нашег угља у стационарном реактору.

III-21. УПОРЕДНА ИСПИТИВАЊА ПРИРОДНИХ МАГНЕТИТА КАО ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ АМОНИЈАКА II. ОСОБИНЕ МАГНЕТИТА ИЗ НАЛАЗИШТА НА КОПАОНИКУ

Б. Алексић, М. Грујић, В. Косанић и С. Ивковић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Рудници Мајданпек, Мајданпек

У оквиру испитивања особина домаћих и иностраних магнетита, анализирани су узорци из налазишта на Копаноику. Настављена су и упоредна испитивања особина магнетита из Мајданпека и иностраних узорака (Шведска, СССР). Добивени резултати потврђују ранији закључак о могућности коришћења наших магнетита као основе за израду катализатора за синтезу амонијака.

III-22. УТИЦАЈ НАЧИНА ПРИПРЕМАЊА И ПОРЕКЛА НОСАЧА НА АКТИВНОСТ И СЕЛЕКТИВНОСТ КАТАЛИЗАТОРА ТИПА Fe/MgO ЗА ФИШЕР-ТРОПШОВУ СИНТЕЗУ

П. Путанов, Е. Киш и Г. Бошковић

Технолошки факултет, Нови Сад

Припремљена су три катализатора за Фишер-Тропшову синтезу типа Fe/MgO са приближно 10 мас.% гвожђа. У зависности од начина припремања и порекла носача, методама дифракције X-зрака, скенирајућег електронског микроскопа и нискотемпературне адсорпције азота, запажене су значајне разлике у структури и текстури носача. Настале разлике битно су утицале и на каталитичке особине система, што се манифестовало различитом активношћу и селективношћу. Гасно хроматографском методом регистровани су различити нижи угљоводоници. Активност катализатора испитана је у диференцијалном реактору са идеалним мешањем у приближно индустријским условима.

III-23. АДИЈАБАТСКИ ДИФЕРЕНЦИЈАЛНИ СКАНИРАЈУЋИ МИКРО-КАЛОРИМЕТАР

Д. Караулић, В. Вучелић и Д. Вучелић

Институт за општи и физичку хемију, Београд и Природно-математички

Конструисан је нови модел адијабатског диференцијалног сканирајућег калориметра, прилагођеног за испитивање биолошких система. Калориметар ради у комбинацији неизотермских и адијабатских услова. Ћелије у којима се одиграва реакција налазе се у неизотермским условима. Заштићене су од амбијентне температуре са три адијабатска штита, која помоћу електронске контроле омогућавају постепени прелаз од температуре ћелије до собне температуре. Конструкција омогућава праћење топлотних ефеката биополимера у температурском интервалу од (273—403)К; уз равномерно загревање, брзинама од 0,1; 0,2 и 2 К/мин. Запремина мерне ћелије од 0,2—0,6 cm³, што није уобичајено за стандардне системе. Ова запремина омогућава регистровање калоричних ефеката реда величине $1 \cdot 10^{-7}$ J.

III-24. ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ ВОДЕ У ГРАНИЧНИМ ФАЗАМА

В. Вучелић и Д. Вучелић

Институт за општи и физичку хемију, Београд

На основу NMR и DSC испитивања утврђено је да се тачка топљења и тачка кључања у граничним фазама померају за 40—60 К, у односу на одговарајуће прелазе у слободној води. По правилу овај прелаз одговара фазним прелазима другог реда, $\Delta H=0$. На основу кооперативних феномена постављена је хипотеза о механизму фазних прелаза воде у граничним фазама.

III-25. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРСКЕ ФАЗНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ ЗЕОЛИТА ТИПА А и Y

Д. Аранђеловић, Б. Аднађевић, Д. Вучелић и В. Дондур

Институт за општи и физичку хемију, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Испитана су високотемпературске (1080—1480) К фазне трансформације зеолита NaA, LiA и MgY. Констатовано је да долази до фазних трансформација NaA и LiA у структуре сличне карнегитским а да се MgY трансформише у кордијерит. Рендгенским, ДТА и ИЦ — мерењима праћена је кинетика фазних трансформација зеолита NaA, LiA и MgY и одређени су основни кинетички и енергетски параметри. На основу њих претпостављен је механизам фазне трансформације.

III-26. ИДЕНТИФИКАЦИЈА МЕЛАНИНА DSC МЕТОДОМ

Р. Бона, Б. Симоновић, В. Вучелић, Ј. Хранисављевић,
Т. Wilczok и Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, Београд, Природно-математички факултет, Београд и Институт за физику и хемију, Sosnowiec, Пољска

Извршена је термална анализа меланина различитог порекла. Испитивани су природни меланини (добијени из коре банане, косе, говеђег ока) као и меланини добијени синтетичким путем (аутооксидацијом или ензимском катализом из: тирозина, DOPA-е, катехола, тирамина и спинефрина). У области 223—473 К долази до појаве карактеристичних ендотермних пикова код свих меланина. На основу њиховог облика и интензитета могу се идентификовати различите врсте меланина.

III-27. ТЕРМАЛНА РЕЛАКСАЦИЈА МЕЛАНИНА

Р. Бона, Б. Симоновић, В. Вучелић, Ј. Хранисављевић, Т. Wilczok и
Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, Београд, Природно-математички факултет, Београд и Институт за физику и хемију, Sosnowiec, Пољска

Термограми меланина добијени DSC методом показују специфичне топлотне ефекте у температурском интервалу 323—353 К. Нађено је да су ови ефекти реверзибилни и да при том њихов интензитет показује временску зависност, што указује на феномен термалне релаксације. Испитивана је временска зависност термалне релаксације меланина у температурском интервалу 323—353 К. У случају меланина из коре банане максимална релаксација постиже се након 20 часова стајања на собној температури. Претпостављено је да ови ефекти потичу од промене просторног распореда унутар меланинских макромолекула.

III-28. ЈЕДАН НОВИ НАЧИН РАЧУНАЊА ВИБРАЦИОНО-РОТАЦИОНИХ ЕНЕРГИЈА У ТРОАТОМСКИМ МОЛЕКУЛИМА

М. Младеновић и М. Перих

Природно-математички факултет, Београд

Изведен је нови облик вибрационо-ротационог хамилтонијана за троатомске молекуле, погодан, поред осталог, за третирање реакција изомеризације. Развијена је метода за рачунање енергетских нивоа за савијајуће вибрације великих амплитуда. Поступак базира на развоју оператора кинетичке и потенцијалне енергије, као и таласних функција, у Fourier-ове редове.

III-29. ТЕОРИЈСКО ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРЕ ЕЛЕКТРОНСКОГ СПЕКТРА HNO^+

М. Перић, Ј. Фејзо и М. Младеновић

Природно-математички факултет, Београд

Постоје индикације (Herzberg) да би један неидентификовани систем трака могао потицати од прелаза између два најнижа електронска стања HNO^+ радикала. Да би се проверила ова хипотеза, извршено је ab initio рачунање вибронских и ротационих нивоа у ${}^2\Pi$ стању HNO^+ . Резултати рачуна говоре у прилог поменутој претпоставци.

III-30. РАЧУНАЊЕ КОНСТАНТЕ БРЗИНЕ ЗА РЕАКЦИЈУ $\text{HNC}=\text{HCN}$ АВ INITIO МЕТОДОМ

М. Младеновић и М. Перић

Природно-математички факултет, Београд

Примјеном ab initio (SCF и CI) методе добивена је потенцијалска површина за реакцију изомеризације $\text{HNC}=\text{HCN}$. Израчунати су вибрационо-ротациони енергетски нивои и на основу тога, у оквиру RRKM теорије, добивене вредности константе брзине у зависности од температуре и притиска.

III-31. РЕЛАКСАЦИОНИ ПРОЦЕСИ ХИДРИДА VI ГРУПЕ

Ш. С. Миљанић

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

Експериментално и теоријски је изучаван утицај особина молекула на вибрационо-транслационо, ротациони, (V—T, R) пренос енергије код хидрида VI групе. Вероватноће преноса су мерене методом ласерски побуђене вибрационе флуоресценције и упоређиване са вредностима добијеним теоријским израчунавањима. Коришћена је једна полукласична теорија модификована за ове сврхе. Слагање између експерименталних и рачунатих вредности је врло добро.

III-32. „РАЗЛИКА ЕЛЕКТРОНСКИХ РАСПОДЕЛА“ ВИЂЕНА КАО ДИГИТАЛНИ ФИЛТАР

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

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

Тестирани су метод разлике електронских расподела (EDD) и процедура инверзне конволуције Фогта и Паскала (VP) и нађено је да отклањају ефекте високоенергетског репа Максвеловог ширења енергетске расподеле електрона. Показано је да су EDD и VP методе, широко примењене у масеној спектрометрији у ствари једнаке једном дигиталном филтру, чак укључујући и ефекте крајева.

III-33. ДЕКОНВОЛУЦИЈА КРИВИХ ЈОНИЗАЦИОНЕ ЕФИКАСНОСТИ РЕШАВАЊЕМ СИСТЕМА ЛИНЕАРНИХ ЈЕДНАЧИНА

Ј. Чомор, Д. Голобочанин, М. Милетић и К. Змбов

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

Развијена је метода деконволуције кривих ефикасности јонизације. Учињене су две апроксимације: 1. Употребљена је једна дискретна Maxwell-овска функција расподеле електрона; 2. Претпостављено је, да је крива ефикасности јонизације ван интервала мерења линеарна. Тада је могуће поставити један решив систем линеарних једначина. За решавање система једначина (димензија 512×512), примењен је Gauss-ов поступак. Метода даје добре резултате, када је однос сигнал/шум висок.

III-34. МАТЕМАТИЧКО ГЛЕДАЊЕ МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКИХ ПОДАТАКА

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

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

Посебан проблем при анализи кривих јонизационе ефикасности чини знатан шум садржан у корисним подацима: подаци јонизационе ефикасности мерени у пулној бројачкој техници, често показују расипање од канала до канала. Математичким гледињем је могуће отклонити највећи део расипања и овај рад је приказ примене различитих метода конволуционе технике. Неке од тих метода су се показале као доста добре, те је дискутована предност примене изглађених података при њиховој даљој анализи.

III-35. КИНЕТИКА РАЗЛАГАЊА ИНТЕРМЕТАЛИДА ДОБИЈЕНИХ КАТОДНИМ ДЕПОНОВАЊЕМ МЕТАЛА ИЗ РАСТОПА СОЛИ

С. В. Менгус и М. В. Шушић

Природно-математички факултет, Београд

Код катодног издвајања цинка и олова на платинској електроди из растопа соли долази до површинских реакција и граде се интерметална једињења, због чега се издвојени метал у анодном процесу раствара у више ступњева. Кинетика растварања је посматрана са циљем објашњења природе интерметалних реакција.

III-36. КОМПЛЕКСНИ ОТПОР ГРАНИЦЕ ЧВРСТОГ ЕЛЕКТРОЛИТА $0,6\text{AgJ}\cdot 0,4\text{Sb}_2\text{S}_3$ И УГЉЕНИЧНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

С. П. Гајинов, С. В. Менгус и М. В. Шушић

Природно-математички факултет, Београд

Чврст електролит састава $0,6\text{AgJ}\cdot 0,4\text{Sb}_2\text{S}_3$ има стакласту структуру. Мерена је електрична проводљивост овог електролита у форми таблета добијених пресовањем спрашеног електролита и обрадом компактне стакласте масе. У оба случаја коришћене су графитне електроде. Облик дијаграма комплексног отпора указује да је у првом случају немогуће а у другом могуће задовољавајуће тачно одредити капацитет двојног слоја границе електрода/електролит. Дисперзија реалне компоненте комплексног отпора присутна је у оба случаја у читавом радном опсегу фреквенција, 1—50 kHz.

III-37. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ КАДМИЈУМА У АЛКАЛНОЈ СРЕДИНИ

Д. Јовановић и З. Димитријевић

Технолошко-металушки факултет, Београд, и Институт за хемијске изворе сироче, Београд

Испитивана је катодна и анодна реакција кадмијума у растворима калијумхидроксида у опсегу концентрације 1—7 mol dm⁻³ уз додаток калијумкарбоната до укупне концентрације калијума од 7 mol dm⁻³. Испитивања су показала да се ове реакције одигравају преко филма слабо растворних једињења која се формирају на површини електроде, на основу чега је предложено могући механизам реакције. Нађено је да је зависност потенцијала активације кадмијума од активности калијумхидроксида у доброј сагласности са теоријским предвиђањима.

IV. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

IV-SP. ТИТРАЦИЈЕ У НЕВОДЕНИМ РАСТВОРИМА

Т. Пастор

Природно-математички факултет, Београд

Брзи развој хемије, хемијске технологије, фармацеутске индустрије и природних наука уопште изискују непрекидни интензивни развој аналитичке хемије. У том циљу изналазе се нове, брзе и осетљиве хемијске, физичко-хемијске и физичке методе анализа. Последњих деценија нагло су се развијале и нашле примену и титрационе методе које се заснивају на реакцијама у неводеним срединама, захваљујући бољој растворљивости органских једињења у неводеним растварачима него у води, утицају растварача на особине и понашање растворених супстанци, на брзину хемијске реакције и друго. Оне омогућавају не само одређивање чистоће појединачних супстанци, већ и одређивање компонената смеша киселина, односно база, које су у води приближно исте јачине, анализу смеша изомера, једињења истог хомологог низа итд. Тиме се и може објаснити да су титрације у неводеним срединама последњих година нашле примену не само у научно-истраживачким лабораторијама, већ се примењују при контроли производа фармацеутске индустрије, за одређивање компонената природних производа и у другим областима.

Паралелно са применом неводених растварача у аналитичкој хемији, као и у хемији уопште, јављају се нове теорије киселина и база, интензивније се испитују утицаји особина растварача на понашање растворених супстанци и одређују физичкохемијске карактеристике раствора. Захваљујући томе данас су већ постављени теоријски основи киселинско-базних титрација у неводеним срединама, а у неким другим областима истраживања, као на пример при редокс-титрацијама, врши се углавном само прикупљање података.

Циљ овог излагања је да прикаже теоријске основе титрационих метода у наведеним растварачима. Разматраће се хемијске реакције у неводеним срединама, утицај природе растварача на јачину електролита и оксидо-редукционе потенцијале растворених супстанци, диференцирајуће и нивелационо дејство растварача, и друго. Биће укратко приказане могућности електрохемијског добивања реагенса и развој кулометријских метода анализа у неводеним срединама. На крају биће говора о развоју метода за детекцију завршне тачке, а приказати се укратко и резултати истраживања у овој области у нас.

IV-1. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ КОЈИ САДРЖЕ ТЕШКО РАСТВОРНУ ДИПРОТИЧНУ КИСЕЛИНУ КАО ДРУГУ ФАЗУ

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

Природно-математички факултет, Београд и Фармацеутички факултет, Београд

Проучавани су двофазни пуферски системи који су се састојали од тешко растворне дипротичне киселине и њеног засићеног воденог раствора (пуферисане фазе). Аналогне двофазне пуфере са монопротичним киселинама описали смо раније¹. Теоријским разматрањима утврђено је да капацитет испитиваних пуфера зависи од рН-вредности раствора, растворљивости киселине у води и њене јачине. За пуфере овога типа карактеристично је да показују у одређеној уској рН-области врло високи пуферски капацитет који је знатно већи од пуферског капацитета одговарајућих класичних монофазних пуфера. Поред тога, у раду је разматран и ефекат разблажења оваквих пуфера. Ова разматрања експериментално су потврђена проучавањем четири пуферска система који су садржавали 1,2-, 1,3- и 1,4-бензен-дикарбонску киселину, односно 1,6-хексан-дикарбонску киселину.

IV-2. ПРИМЕНА „СЕДЕЋЕ“ ЖИВИНЕ ЕЛЕКТРОДЕ КОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЈСКИХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИХ ТИТРАЦИЈА

Б. Вучуровић и М. Стојановић

Технолошко-металурички факултет, Београд

Потенциометријска варијанта комплексометријске титрације налази широку примену у савременој аналитичкој пракси, а посебно примена живе као индикаторске електроде, која због својих особина омогућава одређивање великог броја елемената. У овом раду извршена су испитивања примене електродног система „седећа“ Hg/ЗКЕ при директној титрацији са ЕДТА једно-, дво- и тро-компонентних смеша различитих јона. При томе, испитан је утицај рН, концентрације и додатка жива(II)-комплексоната, на облик титрационих кривих и тачност добијених резултата. Осим тога, због уоченог специфичног понашања алуминијума и хрома испитан је њихов утицај на одређивање једно- и двокомпонентних система. Добијени резултати показују да се електродни систем „седећа“ Hg/ЗКЕ може успешно применити за директну титрацију са ЕДТА једнокомпонентних система, као и диференцијалну титрацију дво- и трокомпонентних система. При томе, нађено је да присуство алуминијума и хрома омета одређивање, а вредност рН и концентрација показују знатан утицај на облик титрационих кривих и тачност добијених резултата.

¹Т. Ј. Јањић, Л. Б. Пфент, М. Б. Пасуљ, *Гласник Хем. друштва Београд*, **45**, 443 (1980).

IV-3. БИПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ РЕДУКЦИОНИХ СУП-СТАНЦИ МАНГАНОМ(III) И МАНГАНОМ(IV)

Т. Пастор и М. Антонијевић

Природно-математички факултет, Београд и Технички факултет, Бор

Испитани су услови за припремање стандардних раствора мангана(III) и мангана(IV), као и њихове стабилности. Титрације гвожђа(II), оксалата, хексацијаноферата(II), арсена(III) и хидрохинона у присуству поларизованих платинских електрода вршене су у растворима сумпорне и хлороводоничне киселине. Оксидацију арсена(III) с поменутиим реагенсима катализовали смо раствором осмијум(VIII)-оксида. На реверзибилност испитиваних редокс парова утиче састав раствора и напон за поларизацију електрода. Манган(IV) у присуству хлороводоничне киселине се редукује и због тога обрнуте титрације у овом основном електролиту нису вршене. Добивени резултати су тачни и репродуктивни.

IV-4. ПРИЛОГ ПРИМЕНИ ЈОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

М. С. Јовановић, В. М. Јовановић и М. Ђикановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Металуршки факултет, Тишоград

Циљ испитивања био је да се изнађе најповољнији сензор за домаћу вишенаменску јоноселективну электроду GPE 201.801 у односу на Ag^+ као примарни јон. Ради тога, упоређено је понашање увозне селективне електроде са монокристалним Ag_2S као сензором, са GPE електродама активираним сензорским праховима меша било Ag_2S са халогенидима сребра, било меша Ag_2S са сулфидима других тешких метала. Испитивања су вршена у растворима Ag^+ јона чија се $p\text{Ag}$ вредност кретала од 1 до 8. Показало се, да код било које јоноселективне електроде за сребро, електрополација зависности $E/p\text{Ag}$ на $p\text{Ag}$ 0 практично задовољава теоријску вредност ако се $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ замени са $E_{\text{Ag}_2\text{S}}$ обзиром да је овде, електроактивни материјал нерастворна со сребра која показује полупроводничке особине. Ток зависности $E/p\text{Ag}$ према вишим $p\text{Ag}$ вредностима показује нагиб од близу $59 \text{ mV}/p\text{Ag}$ јединици који је нешто бољи ако су као сензори примењени сулфидни прахови утрљани у хидрофобизирану матрицу GPE електроде, у односу на сензорски монокристал Ag_2S . Може се закључити, да је домаћа GPE јоноселективна електрода са сензором за сребро, конкурентна увозној електроди.

IV-5. БРОМИДНЕ ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ НА БАЗИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Т. Пастор и К. Калајџићевски

Природно-математички факултет, Београд и Хемијски факултет, Скопје

Израђене су бромидне јон-селективне електроде на бази метилметакрилата са чврстим контактом. Садржај сребро-бромида, односно сребро-бромида и сребро-сулфида у мембранама је 45—90%. Отпор електрода се смањује са повећањем количине сребро-бромида, односно при повећању односа сребро-сулфида и сребро-бромида у мембрани електрода. Снимљене су калибрационе криве електрода у стандардним растворима калијум-бромида припремљеним у присуству $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ калијум-нитрата, одређен је нернстовски нагиб кривих, као и границе детекције по IUPAC-у. Одређен је такође утицај температуре на потенцијал електрода. Нађени су коефицијенти селективности електрода у присуству следећих интерферујућих јона: хлорида, хромата, хексацијаноферата(II), и арсената. Време одговара електрода је од неколико секунди до 15 минута у зависности од састава мембране и од концентрације испитиваних раствора. Припремљеним електродама вршене су и аналитичка одређивања директном потенциометријском методом и потенциометријском титрацијом. При томе добивени су добри резултати.

IV-6. ПРОЦЕНА ДВЕЈУ КИНЕТИЧКИХ МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ КРЕАТИНИНА У СЕРУМУ ПРИМЕНОМ ДЕРИВАТИВНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

П. Јовић

Војномедицинска Академија, Београд

Постоји неколико различитих фотометријских метода за одређивање креатинина у серуму. Већина од њих се заснива на бојеној реакцији са алкалним пикратом (Jaffe, 1886). Међутим, ова реакција није потпуно специфична и познате су бројне супстанце присутне у серуму које интерферирају и повећавају насталу боју. Неки аутори препоручују кинетичко одређивање за превазилажење овог проблема. У овом раду су испитане две кинетичке методе за одређивање креатинина у серуму без претходне депротеинизације. Брзина стварања креатинин-пикрата у испитиваним узорцима је праћена снимањем деривативних спектра (други извод), у току 10 минута од почетка реакције. На тај начин је било могуће уочити максимуме, минимуме и превојне тачке, који одговарају интерферирајућим супстанцама. Биће продискутовани резултати компаративног одређивања креатинина у серуму помоћу две кинетичке методе.

V. БИОХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

V-SP. БИОЛОШКИ АКТИВНА ЈЕДИЊЕЊА ИЗ МОРСКИХ ОРГАНИЗАМА

М. Гашић

Природно-математички факултет, Београд

Током последњих деценија, интерес за фундаментална истраживања живог света у мору нагло је порастао, захваљујући првенствено развоју техничких средстава што омогућују непосредно посматрање развоја, утврђивања распрострањености и систематско сакупљање дефинисаних врста. Хемијска и биохемијска проучавања, нарочито нижих форми морских организама, су још новијег датума и до сада су стечена само основна знања о биосинтези и функцији неких класа органских једињења у мањем броју релативно приступачних организама.

Наша вишегодишња истраживања хемијског састава организама Јадранског мора, о којима нема практично никаквих хемотаксономских података, усмерена су на изоловање и идентификацију органских једињења карактеристичних за испитивану врсту. Паралелно са овим, вршена су и биохемијска испитивања сирових екстраката са коначним циљем утврђивања носилаца евентуалне биолошке активности.

У овом раду изложена су испитивања антимикробног деловања водених и липидних екстраката 40 животињских и биљних организама јужног Јадрана; за неке екстракте биће приказан поступак фракционисања и подаци о цито-статичком и неурофизиолошком деловању активних компонената. Такође ће бити изложени резултати проучавања састава стеролних фракција са становишта биохемијских процеса у морским организмима.

V-1. КВАНТИТАТИВНО ОДРЕЂИВАЊЕ БИОМЕТАЛА У СЕМЕНУ ЦРНОГ ЛУКА (*Allium sera Z*)

Б. Грујић-Ињац, Р. Капетановић и Н. Ракићевић

Природно-математички факултет, Београд и Природно-математички факултет, Приштина

Како је алииназа одговорна за биосинтезу алицидина, а по хемијском саставу је фосфо-пиридоксал-протеид то је било интересантно упознати се

с биоелементима семена црног лука, јер је за каталитичко дејство фосфо-пиридоксал-протеида неопходно присуство неких металних јонова (поготову двовалентних као што су цинк и магнезијум). За квантитативно одређивање биометала у семену црног лука користили смо методе атомске апсорпције и емисије. Материјал је разаран сувим путем, а пепео обрађиван киселинама, и мокрим путем оксидацијом смешом перхлорне и азотне киселине у односу 2 : 1. Од биогених елемената у већој количини нађени су калцијум, калијум, натријум и магнезијум, а од биогених микроелемената најзаступљенији су: гвожђе, манган и цинк. Кадмијума има више у материјалима обрађиваним смешом киселина, него у узорцима обрађиваним опепељивањем, што се објашњава лако испарљивошћу кадмијума. У свим случајевима хром је идентификован у траговима.

V-2. ИЗОЛАЦИЈА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА СЕРУМ ПРОТЕИНА ПРИСУТНИХ У УРИНУ ПАЦИЈЕНАТА СА ТУБУЛАРНИМ БУБРЕЖНИМ ОШТЕЋЕЊИМА

Н. Величковић, Р. Вгау и Ј. Хранисављевић

Институт за општи и физичку хемију, Београд

Урин болесника са тубуларним оштећењима бубрега карактерише присуство специфичних серум протеина молекулске тежине 10 000 — 50 000, као што су β_2 — микроглобулин (β_2 -М), α_2 — микроглобулин (retinol binding protein-RBP), лизозим, албумин и др. Коришћен је урин пацијента коме је раније извршена трансплантација бубрега, и то у фази одбацивања трансплантата. Овим радом обухваћена је изолација 2 есенцијална протеина, која недвосмислено карактеришу тубуларну протеинурију: β_2 — М и RBP. Поступак изолације представља модификацију познатих метода и састоји се од сукцесивне пермеационе хроматографије (2х) и хроматографије на јонском измењивачу. Чистоћа изолованих протеина контролисана је спектроскопски, анализом аминокиселиног састава, диск-електрофорезом и имунохемијски. Утврђен је квантитативни однос поменутих протеина у урину и показало се да је константан за дати случај.

V-3. КАРАКТЕРИЗОВАЊЕ ДОПАМИНСКИХ РЕЦЕПТОРА NUCLEUS CAUDATUS-A ГОВЕЧЕТА

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

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

Допамински рецептори nucleus caudatus-а говечета као мождане структуре изразито обогаћене овим рецепторима, проучавани су Scatchard-овом анализом, користећи трицирани допамин као специфичан лиганд и необеле-

жени допамин и халоперидол као компетиторе. Константа везивања за D_1 рецепторе израчуната на основу података добијених уз необележени допамин као компетитор је износила $117,2 \mu M$ ($B_{\max} = 1,08 \text{ pmol/mg}$ протеина). Овако висока вредност је указивала на присуство већег броја неспецифичних места везивања ниског афинитета за допамин. То је потврђено експериментима у којима је као специфичан компетитор коришћен халоперидол. Стварно вредност K_d за D_1 рецепторе је $8,9 \mu \text{mol}$ ($B_{\max} = 2,9 \text{ pmol/mg}$ протеина), што недвосмислено показује да се необележени допамин не може успешно примењивати као специфичан компетитор у овој врсти истраживања. K_d за D_1 допаминске рецепторе износи $2,85 \text{ pmol}$ ($B_{\max} = 12,95 \text{ pmol/mg}$ протеина). Вредности за константе везивања допамина за D_1 и D_2 рецепторе nucleus caudatus-а говечета су истог реда величине као и константе везивања које су добили други аутори на сличним проучавањима других биолошких система.

V-4. ДЕЛОВАЊЕ НЕКИХ АГОНИСТА И АНТАГОНИСТА ДОПАМИНА НА ЊЕГОВО ВЕЗИВАЊЕ ЗА СПЕЦИФИЧНЕ РЕЦЕПТОРЕ NUCLEUS CAUDATUS-A ГОВЕЧЕТА

Д. Трајковић, В. Шошкић, Ј. Петровић и Г. Матић

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

Проучавано је везивање допамина за специфичне рецепторе nucleus caudatus-а говечета у присуству епинефрина, норепинефрина и изопротеренола као допаминских агониста, одн. у присуству халоперидола, хлорпромазина, метаклопрамида и сулпирида као антагониста овог катехоламина. Упоредо је испитивано деловање ергозина и дихидроергозина на интеракцију допамина са D_1 рецепторима. Добијени резултати показују да сви коришћени агонисти, халоперидол и хлорпромазин ометају везивање допамина за D_1 рецепторе у ниским концентрацијама (10^{-6} — 10^{-5} mol/l), док метаклопрамид, сулпирид, ергозинин и дихидроергозин испољавају сличне ефекте тек при знатно вишим концентрацијама (10^{-4} mol/l). Ови подаци сугеришу да метаклопрамид, сулпирид и коришћени еролински деривати интерагују пре свега са допаминским D_2 рецепторима.

V-5. ЗАСТУПЉЕНОСТ ДОПАМИНСКИХ РЕЦЕПТОРА У РАЗЛИЧИТИМ СИНАПТОЗОМАЛНИМ ФРАКЦИЈАМА NUCLEUS CAUDATUS-A ГОВЕЧЕТА

В. Шошкић, Ј. Петровић, Д. Трајковић, М. Кидрич и Г. Матић

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

Сиров препарат синаптозомалних мембрана припремљен из nucleus caudatus-а говечета је фракциониран у дисконтинуалним сахарозним гради-

јентима. Садржај допаминских D_1 и D_2 рецептора је одређиван у појединим синаптозомалним фракцијама користећи допамин као специфичан лиганд и спироперидол као специфичан антагонист. Утврђено је да све синаптозомалне фракције садрже извесну количину обе класе допаминских рецептора. Фракције које при датим експерименталним условима седиментирају на 0,9 и 1,0 М сахарози садрже највеће количине D_1 и D_2 рецептора. Микрозомална фракција која је испитивана упоредо садржи такође релативно велику количину допаминских рецептора, што се може приписати присуству малих синаптозома. Ови резултати показују да се фракције које при овим условима седиментирају на 0,9 и 1,0 М сахарози и које су изразито обогаћене овим рецепторима, могу користити за финије биохемијско карактеризовање допаминских рецептора.

V-6. ДЕЛОВАЊЕ НЕКИХ ЕРГОЛИНСКИХ ДЕРИВАТА НА АКТИВНОСТ АДЕНИЛАТ ЦИКЛАЗЕ ВЕЗАНЕ ЗА ДОПАМИНСКЕ D_1 РЕЦЕПТОРЕ

Ј. Петровић, В. Шошкић, Д. Трајковић и М. Кидрић

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

Познато је да неки ерголински деривати специфично интерагују са допаминским D_1 рецепторима и да слично допамину индукују низ биохемијских догађаја у ћелији. Једна од првих промена која се запажа после њихове интеракције са D_1 рецепторима је активирање система аденилат циклазе (ЕС 4.6.1.1) везаног за плазма мембрану. Пратећи интеракцију ергозина, дихидроергозина, ергозинина, бром ергозина и метил-естра 2-хлоретил-дихидролизергинске киселине утврђено је да стимулацију аденилат циклазе везане за допаминске рецепторе изазивају дихидроергозин и ергозинин при веома ниском концентрацијама, док су ергозин и метил-естар 2-хлоретил-дихидролизергинске киселине потпуно неактивни. Бром-ергозин стимулише у извесној мери активност аденилат циклазе тек при релативно високим концентрацијама. Корелација хемијске структуре ерголинских деривата и уочених биохемијских промена ће бити дискутована.

V-7. ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА H_2O_2 И $KMnO_4$ НА УЛТРА-СЛАБО СВЕТЉЕЊЕ КОРЕНА КУКУРУЗА

С. Штрбац, М. Јеремић, Ж. Вучинић и Ч. Раденовић

Институт за кукуруз, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Ултра-слабо светљење (УСС) је емисија светлости врло ниског интензитета која прати многе процесе у живим системима. У овом раду је испитан утицај H_2O_2 и $KMnO_4$ на УСС корена кукуруза. Оба агенса појачавају УСС. При мањим концентрацијама интензитет се линеарно повећава

са концентрацијом. Интензитет УСС за веће концентрације H_2O_2 има константну вредност. $KMnO_4$ појачава УСС до одређене концентрације, а затим интензитет пада на основну вредност. Нађено је да укупни интензитет УСС потиче од три различита процеса који се одвијају по закону реакције првог реда. Константе брзина за све три реакције су одређене. Аскорбинска киселина инхибира најспорију реакцију, док на друге две нема утицаја. Дато је објашњење посматраних ефеката.

V-8. ТРАНСПОРТ КРОЗ ЋЕЛИЈСКУ МЕМБРАНУ ЕРИТРОЦИТА ПТИЦА

В. Лесковац, С. Тривић, Д. Перичин, М. Ступар и Љ. Мургул

Природно-математички факултет, Нови Сад.

Ћелијска мембрана еритроцита код птица служи за пренос супстанци и информација; информације се преносе кроз ћелијску мембрану на различите начине. У овом прилогу ми саопштавамо о преносу информација у ћелију на два начина: а) помоћу β -адренергичких супстанци преко β -адренорецептора и cAMP, и б) помоћу аденозина преко Na, K-зависне аденозин трифосфатазе. β -Агонисти мењају брзину транспорта калијума кроз ћелијску мембрану. Обично, β -агонисти активирају како ефлукс тако и инфлукс калијума у ћелије; под посебним експерименталним условима, они су у стању да инхибирају брзину ефлука калијума из ћелија. Аденозин је јак инхибитор Na, K-АТФазе; ћелије га узимају из спољног медијума, и он ефикасно инхибира ензим делујући на унутрашњу страну мембранске Na, K-АТФазе. Обе врсте супстанци, β -агонисти и аденозин, служе као екстрацелуларне информације, способне да регулишу активитет мембранске машинерије за транспорт калијума кроз исту.

V-9. БИОПРОДУКЦИЈА ВОДОНИКА

Ј. Јакшевац, Љ. Мајданац, М. Варади и С. Капор

Технолошко-металушки факултет, Београд и Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, Београд

У последње време поклања се све већа пажња водонику као извору енергије због низа предности које водоник има над другим енергетским изворима. У оквиру могућих начина за добијање овога гаса, данас се много ради и на проучавању његове биопродукције. У овом раду је за испитивање произвођаче водоника коришћена бактерија *Clostridium butyricum*, култура која се у поређењу са већим бројем тестираних бактерија из рода *Clostridium* показала најактивнијом. Испитиван је утицај састава хранљиве подлоге (тиогликолатни бујон, RCM-бујон, подлога по Реск-у и Gest-у, подлога по Kagube-у и неке модификације VL-бујона) на стварање молекулског водоника, као и његова производња од стране имобилизованих ћелија ове

бактерије. Ђелије су имобилизоване у агару, а испитиван је утицај концентрације агара, као и утицај температуре и рН система. Развијање водоника праћено је манометријском техником у Warburg-овом апарату.

V-10. УТИЦАЈ ЗАМЕНЕ СЛАДА КУКУРУЗОМ НА КВАЛИТЕТ ПИВСКОГ ТРОПА

С. Шилер и Ј. Барас

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Квалитет пивског тропа директно зависи од врсте и квалитета сировина које се користе у производњи пива. Пошто се пивски троп користи као сточна храна, а у последње време и у исхрани људи, од интереса је знати како на његов квалитет утиче и сировински састав при производњи пива. У те сврхе, у раду је слад замењен кукурузом у количинама од 10%, 20%, 30%, 40% и 50%. На основу аналитичких података утврђено је да са порастом удела кукуруза расте у пивском тропу садржај угљених хидрата и липида а да се смањује садржај сирових влакана, што има за последицу повећање његове укупне енергетске вредности од 2.060 kJ/100 g суве материје на 2.140 kJ/100 g суве материје. Исто тако имале су пораст и следеће карактеристичне величине: енергија сварљивих састојака, метаболичка енергија, нето искоришћена енергија и скробни еквивалент. Замена слада кукурузом није имала значајнијег утицаја на вредност коефицијента енергетског искоришћења.

V-11. УТИЦАЈ ЗАМЕНЕ СЛАДА КУКУРУЗНОМ КРУПИЦОМ НА ЕНЕРГЕТСКУ ВРЕДНОСТ ПИВСКОГ КВАСЦА

С. Шилер и Ј. Барас

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Испитан је утицај, замене слада кукурузном крупицом при производњи пива на енергетску вредност пивског квасца који у тој производњи настаје као споредан производ. Слад је замењен кукурузном крупицом у количинама: 10%, 20%, 30%, 40% и 50%. Квалитет квасца је разматран са аспекта његове примене у исхрани стоке. Утврђено је да осушени пивски квасац има високу енергетску вредност од 19,3 kJ/g суве материје и да она расте са порастом садржаја кукурузне крупице у усипку. Упоредно са порастом вредности укупне енергије расту и вредности енергије сварљиве хране, метаболичке енергије и нето искоришћена енергија. Вредност скробног еквивалента суве материје пивског квасца креће се у границама од 69 и 72 зависно од одела кукурузне крупице и врсте стоке која се њоме храни.

VI. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

VI-SP. СИСТЕМСКО ИНЖЕЊЕРСТВО И РАЗВОЈ ПЕТРОХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ ЈУГОСЛАВИЈЕ

М. Сокић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Системско инжењерство је област хемијског инжењерства коју карактерише системски приступ проблемима хемијске технологије. Флексибилност при дефинисању елемената и граница хемијско-технолошких система, омогућава системски приступ проблемима различитог степена сложености (поједини делови технолошког процеса, комплетан технолошки процес, системи процеса, велики производни системи).

У најчешће разматране проблеме системског инжењерства спадају математичко моделовање, симулација, оптимизација, а у последње време и синтеза хемијско-технолошких система. Решења наведених проблема користе се при пројектовању и управљању система, планирању производње, развоја итд.

Југословенска петрохемијска индустрија, а нарочито производња базних петрохемикалија, налази се у почетној фази развоја, а заснована је углавном на увозној технологији. Због тога, свој најважнији допринос развоју петрохемијске индустрије системско инжењерство тренутно може дати при рационализовању и усклађивању постојећих, као и будућих развојних планова.

Петрохемијска индустрија се може представити као систем међусобно повезаних технолошких процеса којима се, полазећи од примарних сировина пореклом из нафте и земног гаса, производе петрохемикалије које представљају сировине за друге сегменте хемијске индустрије. Релативно једноставним математичким моделом система може се обухватити велики број постојећих, односно планираних процеса, укључујући и многобројне алтернативне могућности производње појединих петрохемикалија. Применом модела, уз ограничења која одражавају постојеће, односно пројектовано стање у погледу расположивости примарних сировина и потреба за финалним производима, може се добити низ драгоцених података о оптималној структури система, ефектима могућих измена у расположивости примарних сировина, утицају нове технологије итд.

Значај оваквих информација за кохерентно планирање развоја петрохемијске индустрије у Југославији, нарочито при избору технолошких процеса, утврђивању капацитета планираних постројења и сл., намећу потребу за широм истраживачком активношћу, заснованом на системском приступу овој проблематици.

VI-1. СТРАТЕГИЈА И ФИЛОЗОФИЈА ПРОЈЕКТОВАЊА ЕКСТРАКТОРА ЗА ПРОЦЕС ИЗДВАЈАЊА УРАНИЈУМА ИЗ ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Р. Стевановић

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

Основе стратегије и филозофије пројектовања екстрактора које су скоро публиковане, укратко су изнете у овом раду. Користећи ове основе и имајући у виду специфичности процеса издвајања уранијума из фосфорне киселине објављене у литератури, предложен је поступак пројектовања екстрактора за I циклус екстракције уранијума. Користећи литературне податке за екстракционе изотерме, кинетичке податке за екстракцију и реекстракцију, извршен је прелиминарни избор типова екстракционих уређаја за овај процес. Изабрани типови уређаја су критички анализирани и поређени.

VI-2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОВЕРА КОНЦЕПЦИЈЕ ПОСТУПКА ЗА ГЕНЕРИСАЊЕ АЕРОДИСПЕРЗОИДА ВРЛО МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА РЕДИСПЕРЗИЈОМ ПРАХОВА.

С. Кончар-Ђурђевић и С. Немода

Технолошко-металуршки факултет, Београд

За добијање континуалног тока аеродисперзоида врло малих концентрација (до 10 mg/m^3), чврстих честица микронских и субмикронских величина конструисан је уређај за двоструко сукцесивно дозирање праха који се диспергује. У првој фази мешају се врло мале количине праха, одређеног гранулометријског састава, са много већим количинама крупнијих „неактивних“ честица, погодног материјала, чиме се постиже прво „разблаживање“ праха који ће се дисперговати. У другој фази ова смеша, малог масеног протока, уводи се у вртложни реактор. Због рада импелера долази до раздвајања праха од великих честица. Удувавањем малих количина ваздуха у реактор износе се честице праха и додаје струји секундарног ваздуха знатно већег протока. Тако се добија друго „разблажење“ праха врло ниских концентрација. Изнете су позитивне и негативне карактеристике описаног уређаја.

VI-3. АНАЛИЗА ЗОНЕ ХЛАЂЕЊА ПРЕГРЕЈАНЕ ПАРЕ У КОНДЕНЗАТОРИМА

А. Тасић, М. Михајловић, С. Шербановић, Д. Грозданић, В. Валент и Б. Ђурђевић

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Виша технолошка школа, Београд

У раду је извршена анализа утицаја физичких параметара флуида и геометријских карактеристика апарата. Ова разматрања су од интереса при пројектовању зоне хлађења прегрејане паре у кондензаторима са више зона.

VI-4. ПРИКАЗ МАТЕМАТИЧКОГ И ЕЛЕКТРИЧНОГ МОДЕЛА КОНВЕКТИВНОГ ПРЕНОСА ТОПЛОТЕ НА ОРЕБРЕНИМ ПОВРШИНАМА

Д. Гајић, П. Стајчић и С. Цвијовић

Ваљаоница бакра и алуминијума, Севојно и Технолошко-металуришки факултет, Београд

На основу експерименталних резултата добијених изучавањем феномена конвективног преноса топлоте на оребреним површинама дефинисана је методологија математичког моделовања температурског поља и коефицијента неравномерности конвективног преноса топлоте. Провере извршене на електронском рачунару су показале да се одступање модела у односу на експерименталне резултате налазе у дозвољеним границама. У раду је такође описан електрични модел конвективног преноса топлоте на оребреним површинама и извршено његово упоређење са математичким моделом и експерименталним резултатима.

VI-5. АНАЛИЗА КОЛЕКЦИЈЕ ЧЕСТИЦА У СКРУБЕРИМА СА ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕМ

Г. Вуњак-Новаковић и Д. В. Вуковић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Скрубери са флуидизованим слојем представљају савремене уређаје у којима се издвајање чврстих честица из гаса обавља у супротнострујном току гаса и течности, у више слојева флуидизованог сферичног пуњења. Њихова примена захвата више области, од којих су најважније апсорпција гасова и пречишћавање процесних гасова од честица и гасовитих полутаната. У раду је предложен математички модел ефикасности скрубера са флуидизованим слојем, базиран на Јанговој општој корелацији ефикасности и на сопственом моделу пада притиска и режима рада. Анализиран је рад скрубера и предложено је оптимално радно подручје уређаја ове врсте. Утврђено је да су у области високих падова притиска ефикасности скрубера са флуидизованим слојем и Вентури скрубера сличне, док у процесима истовремене апсорпције гаса и колекције честица скрубера са флуидизованим слојем има повољније карактеристике.

VI-6. ЦЕНТРИФУГАЛНО-МОКРОПРУТНИ СКРУБЕР

Р. Опавски

СОУР „Петар Дражинић“, Младеновац

Димни гасови се избацују из пећи природном и принудном промајом. Природна промаја зависи од висине димовода и околне атмосфере, а вештачка или принудна промаја се остварује уз помоћ вентилатора и скрубера.

У даљем тексту се говори о центрифугалним скруберима и њиховим карактеристикама, мокропрутним скруберима и њиховим карактеристикама, и вентилаторима, њиховој подели и карактеристикама. Посебно је обрађен до детаља скрубер који је радио као мокропрутни, а после скидања мокропрутне решетке је радио као центрифугални. У закључку је речено шта би требало да се уради како би дотични скрубер успешно радио као центрифугални скрубер.

VI-7. УПОРЕЂЕЊЕ ЕФИКАСНОСТИ СРЕДСТАВА ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ 30%-не ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Н. Пацовић, Б. Ристић, А. Толић, М. Ристић, М. Богосављевић и Д. Спасојевић

Технички факултет, Бор

У раду су дата испитивања обављена на пречишћавању сирове 30%-не фосфорне киселине, која се производи у ИХП-Прахову. Коришћене су разне флокулирајуће супстанције и активни угаљ. Техником „Лист“ пробе, утврђени су параметри и средства, која доприносе најквалитетнијем пречишћавању фосфорне киселине.

VI-8. ЕКСТРАКЦИЈА БАКРА ПОМОЋУ LIX-РЕАГЕНАСА ИЗ СУМПОРНОКИСЕЛИХ РАСТВОРА

А. Гризо, Ф. Попоска и Ж. Трајчевска

Технолошки факултет, Скопје

Испитани су кинетика и равнотежни услови процеса екстракције бакра из сумпорнокиселих раствора помоћу хелатних екстрактаната типа LIX 64N и LIX 65N. Експериментални резултати произишли из испитивања равнотежних услова, за оба екстракциона средства, показују да киселост средине за вредности $pH > 2,5$ нема битан утицај на количину екстрахираног бакра. Утицај почетне количине екстрактанта је исти у оба случаја. LIX 64N показује већу ефикасност од LIX 65N. Показано је да се у оба случаја реакција стварања хелата одвија уз ослобађање два јона водоника. Кинетика екстракције, испитана само са LIX 64N, омогућује опредељење реда реакције у односу на концентрацију бакра и јона водоника. Коришћењем макроскопског биланса масе показано је да се процес екстракције, зависно од киселости средине, одвија у два односно три периода. Први најкраћи је кинетички контролисан, други се одликује мешаном кинетиком, тј. контролисан је како брзином реакције стварања комплекса тако и брзином дифузије, док је трећи период контролисан брзином дифузије бакра ка граничном слоју водене фазе и екстрактанта ка граничном слоју органске фазе.

VI-9. НЕКИ АСПЕКТИ УШТЕДЕ ЕНЕРГИЈЕ У ДЕСТИЛАЦИЈИ**Ј. Савковић-Стевановић***Технолошко-металуршки факултет, Београд*

У раду је на основу термодинамичке анализе проучавана уштеда енергије у дестилационим процесима. Разматран је концепт термодинамичке ефикасности у дестилацији и изведен алгоритам за његову примену. Развијена метода је тестирана на једној лабораторијској и pilot-plant колони. Извршена је оптимизација уштеде енергије у дестилацији као сепарационог индустријског процеса. Према развијеном алгоритму написан је програм који је тестиран на off-line начин на дигиталном електронском рачунару.

VI-10. РАВНОТЕЖА ПАРА-ТЕЧНОСТ ТЕРМЕРНИХ АСОСОВАНИХ СИСТЕМА СА АСОЦИЈАЦИЈОМ ДВЕ КОМПОНЕНТЕ У ОБЕ ФАЗЕ**Ј. Савковић-Стевановић, Б. Ђорђевић и А. Тасић***Технолошко-металуршки факултет, Београд*

У раду је претпостављен термодинамички модел за анализу ефеката асоцијације у мултикомпонентним системима са асоцијацијом више компонената у обе фазе. Развијен је алгоритам за обраду равнотежних података за термерне системе са асоцијацијом две компоненте у обе фазе, узимајући у обзир зависност саства константе асоцијације у течној фази. Овај алгоритам је верификован са експерименталним подацима неких карактеристичних система.

VII. МЕТАЛУРГИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

VII-SP. САВРЕМЕНИ ПРОЦЕСИ И РАЗВОЈ ТЕХНОЛОГИЈЕ ЛИВАРСТВА

М. Томовић, С. Матијашевић и С. Марковић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Ливарству као индустријској грани, све више се поклања пажња како у индустријски развијеним земљама, тако и у земљама у развоју. Корени таквог односа леже у коначном сазнању да је ливарство једна од водећих индустрија како по броју запослених, тако и по бруто приходу.

Даље, развој и егзистенција многих грана индустрије у директној је зависности од ливарства.

На пољу ливарства, као уосталом и у свим гранама технике, учињено је више за последњих тридесетак година овог века, него за неколико стотина година пре тога. Мада је учињен велики напредак и остварени запажени резултати, у овој области се и даље ради интензивно на развоју и усавршавању технологије рада, што значи да треба још веома много урадити у овој области да би се ишло у корак са осталим гранама индустрије.

На развој нових процеса у ливницама подједнако су утицали развој сировина и помоћних средстава за ливнице, као и механизација и аутоматизација појединих фаза рада. Ова открића учинила су да се повећа производност у појединим фазама рада чак и до сто пута. Захваљујући томе, време за обављање неке операције или неке фазе рада постало је основни параметар за оцену прогреса примењене технике и технологије у ливницама.

Аутор је своје излагање поделио у два дела:

— Развој савремених процеса и нових технологија и осврт на будући развој ливница.

— Примена савремених процеса у ливницама Југославије, са посебним освртом на рад и резултате рада Катедре за ливарство, Технолошко-металушког факултета.

VII-1. ИСТРАЖИВАЊЕ КИНЕТИКЕ РЕДУКЦИЈЕ МАЈДАНПЕЧКОГ МАГНЕТИТА УГЉЕВИМА ТИМОЧКОГ РЕГИОНА У НЕИЗОТЕРМСКИМ УСЛОВИМА

Н. Цоловић и М. Антић

Технички факултет, Бор

Извршена су кинетичка истраживања процеса директне редукције мајданпечког магнетита угљевима тимочког региона у неизотермским условима код различитих брзина загревања. Експерименти су извођени термогравиметријски у струји азота. Кинетички параметри су одређени методама које произилазе из теорије стационарне тачке. Вредности кинетичких параметара указују да је процес гасификације угља, највероватније, лимитирајући стадијум. Показано је да се реакциона способност угљева тимочког региона („Вршка Чука“, „Боговина“, „Соко“ и „Лубница“) смањује са „старошћу“ угљева.

VII-2. ИСПИТИВАЊЕ ТАЧАКА ФАЗНИХ ПРЕОБРАЖАЈА ПРИМЕНОМ ДТА КОД ТРОЈНОГ СИСТЕМА Cd-Bi-Sn

Б. Добовишек, Л. Ступаревић и Н. Недељковић

Факултет за наравословље и технологију, Љубљана и Технички факултет, Бор

Вршена су испитивања квазибинарних пресека тројних дијаграма стања Cd-Bi-Sn. Применом ДТА методе утврђене су температуре фазних пресображаја и конструисани квазибинарни пресеци. Утврђено је да употреба ове методе није довољно прецизна за конструкцију овог тројног система, јер се резултати испитивања разликују у међусобном поређењу различитих пресека.

VII-3. ПОНАШАЊЕ MARAGING ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА ПРИ ВИШЕСТРКОМ ПОНОВЉЕНОМ ЗАГРЕВАЊУ

Н. П. Видојевић, Н. М. Нововић-Симовић, Б. М. Анђелић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Да би се добио увид у механизам дифузионих процеса који се одигравају у склопу мартензитно-аустенитне трансформације maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа, дилатометријске епрувете су подвргнуте вишеструко поновљеном загревању до одабране температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађењу до собне температуре. При томе је брзина загревања дилатометријских епрувета износила $\approx 300^\circ\text{C/h}$, а брзина хлађења одговарала је брзини хлађења пећи дилатометра. Анализа регистрованих диференцијалних дилато-

метријских кривих је показала да са порастом броја термичких циклуса загревања треба рачунати са све већим обогаћивањем присутног аустенита никлом, а што се при хлађењу манифестује снижавањем температуре започињања његове мартензитне трансформације и смањивањем одговарајућег дилатометријског ефекта. Ово практично значи да са порастом броја загревања и хлађења у структури испитиваног челика заостаје све већа количина аустенита. За примењени режим загревања испитиваног *maraging* челика претпостављена је схема процеса дифузионе прерасподеле атома никла (и кобалта) између присутних фаза.

1951
1952
1953

VII-4. УТИЦАЈ МЕХАНИЧКОГ РЕЖИМА ДЕФОРМАЦИЈЕ ХЛАДНИХ ВАЉАЊЕМ НА ПАРАМЕТАР РЕШЕТКЕ ПРЕТХОДНО СТАРЕНЕ AlMgSi ЛЕГУРЕ

Д. Марковић и С. Стојадиновић

Технички факултет, Бор

Испитивана је промена параметра решетке претходно старене AlMgSi легуре, са 1,04% Cu, у функцији интензитета и степена деформације. Узорци су хомогенизирани, растварани, каљени (вода са ледом) и старени 10 мин. на 160°. Испитивање утицаја интензитета деформације било је изведено са два различита режима ваљања, датих односом: $l_d/h_{sr} > 5$ и $l_d/h_{sr} = 0,7$ и пет различитих степена деформације. На основу добијених резултата може се закључити да разлика у интензитету максималног напрезања, у критичном попречном пресеку, између режима деформације, производи разлику у величини параметру решетке. Наиме, параметар решетке је знатно мањи за однос: $l_d/h_{sr} = 0,7$, него за однос: $l_d/h_{sr} > 5$. Ово указује на то да је параметар решетке директно пропорционалан интензитету деформације, за исти укупни степен деформације легуре. Мање вредности параметра решетке, за однос: $l_d/h_{sr} = 0,7$, указује на то да растварање GP-зона, за време деформације, настаје селективно: са дислокацијама се, из GP-зона у чврсти раствор, више износе атоми Cu, него атоми Mg и Si.

1951
1952
1953

VII-5. ПРОМЕНА ТВРДОЋЕ И ЕЛЕКТРИЧНОГ ОТПОРА AlMgSi ЛЕГУРЕ У ЗАВИСНОСТИ ОД ТЕРМОМЕХАНИЧКЕ ОБРАДЕ

Д. Марковић и С. Стојадиновић

Технички факултет, Бор

Испитивана је промена тврдоће и електричног отпора у зависности од термомеханичке обраде AlMgSi легуре са 1,56% Mg₂Si фазе и 1,04% Cu. После растварајућег жарења легура је каљена у води, старена на 160° — 10 мин., и деформирана хладним ваљањем са два различита режима деформације: $l_d/h_{sr} = 0,7$ и $l_d/h_{sr} > 5$, и пет степена деформације: 15, 30, 50, 70

и 80%. После деформације легура је старена на: 180, 220 и 250°—1 час. Узорци, деформисани мање интензивним режимом деформације, имају већу тврдоћу и мању електричну проводљивост, у поређењу са узорцима који су деформисани интензивнијим режимом деформације. Добијена разлика у тврдоћи и електричној проводљивости може се, по нашем мишљењу, довести у везу са већим растварањем бакра из GP-зона, при мање интензивној деформацији.

VII-6. КОРИШЋЕЊЕ МАТЕМАТИЧКЕ „СИМПЛЕКС“ МЕТОДЕ У ОБЛАСТИ СИНТЕРМЕТАЛУРГИЈЕ У ПЛАНИРАЊУ И ОБРАДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ РЕЗУЛТАТА

Д. Трифуновић, Н. Недељковић и Л. Ступаревић

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Технички факултет, Бор

Проучавање утицаја више компонената на својства синтерованих материјала је тежак процес, због чега је таквих података публиковано веома мало. Тражење путева превазилажења овог проблема довело је до коришћења метода математичке статистике и експерименталног планирања, који омогућавају добијање неопходних закључака при знатно мањем броју експеримената у односу на класичне начине рада. Приказана је примена математичке „Симплекс“ методе у обради резултата добијених мерењем хабања синтерованих фрикционих материјала на бази бакра.

VII-7. ПРОМЕНА ВРЕДНОСТИ КОЕФИЦИЈЕНТА ТРЕЊА И ХАБАЊА ФРИКЦИОНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ ЖЕЛЕЗА У ЗАВИСНОСТИ ОД САДРЖАЈА СИЛИЦИЈУМДИОКСИДА

Н. Галијан и Д. Трифуновић

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

У раду је приказан део истраживања у оквиру рада на синтерованим фрикционим материјалима на бази железa, који се користе за рад у условима сувог трења. Испитивана је промена вредности коефицијента трења и хабања у зависности од различитог процентуалног садржаја силицијумдиоксида.

VII-9. УТИЦАЈ ТЕРМИЧКОГ ТАЛОЖЕЊА НА ТЕКСТУРУ И ВЕЛИЧИНУ ЗАОСТАЛЕ УНУТРАШЊЕ ЕЛАСТИЧНЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЈЕ КОД ЛЕГУРЕ ТИПА ДУРАЛА

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

Машински факултет, Београд и Технолошко-металуришки факултет, Београд

Циљ испитивања у овом раду је био да се одреди утицај термичког таложења на текстуру и величину заостале еластичне микродеформације код легуре типа дурала. Легура са 4% Cu, 0.6% Mg, 0.6% Mn и 0.4% Si је термички растварана на 520° у току 1 часа, каљена у води а затим термички таложена на 100° у времену од 1—120 мин. Хладна пластична деформација ваљањем са степенима редукације од 10, 40 и 70% се код једне серије узорака изводи после термичког таложења, а код друге серије узорака пре термичког таложења. Резултати текстуре, добијени дифрактометарском методом, указују на појаву 220 текстуре деформације код прве серије, односно 200, 400 и 311 текстуре рекристализације код друге серије узорака. Величина заосталих еластичних микродеформација је одређена по Warren-Averbach-овој методи за парове рефлексije 111—222 и 200—400. Резултати скоро генерално показују да дуже време термичког таложења, без обзира када се изводи деформација, доводи до вишег нивоа мерене особине.

VIII. ЗАШТИТА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

VIII-SP. ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ ВОДЕ И РЕЧНОГ МУЉА — ПРОЦЕС КОЈИ ОДРЕЂУЈЕ КВАЛИТЕТ РЕЧНИХ ВОДА

П. А. Пфент

Природно-математички факултет, Београд

Услед све акутнијег стања загађености слатких вода у индустријским регионима Западне Европе, Сједињених Америчких Држава, Совјетског Савеза и Јапана почела су почетком 50-тих година систематска истраживања састава речних вода. Овај разлог истраживања речних вода остао је доминантни за протеклих 30 година. Показало се, да је свака река индивидуални случај. Тако је, на пример, садржај магнезијума у реци Мисисипи 54, у реци Јордан 71, у реци Амазон 14 и у реци Маханади 46 mg/dm³. Садржај калцијума ових река је 205, 80, 147 односно 158 mg/dm³.

Детаљније истраживање процеса у речним муљевима почело је релативно касно, почетком 60-тих година, под утицајем геохемијских истраживања. Показало се, да су процеси у речним муљевима врло сложени, како због акумулације највећег дела аутохтоног материјала (остаји биљног и животињског света, минералне супстанце) и алохтоног материјала (екстраховане хуминске супстанце из приобалног земљишта, минералне супстанце, ветром доношено лишће и поленски прах), тако и због специфичних особина тог материјала (моћ адсорпције, јоноизмењивачка способност, редокс-потенцијал, моћ комплексирања јона тешких метала, каталитички утицаји на разне хемијске реакције). Свему томе треба још додати интензивну активност микроорганизама у муљу и процесе биоакумулације, тј. способност разних организама да у себи концентрују велике количине јона тешких метала (Hg, Pb, Zn, Cd итд.).

Комплексност процеса у муљу као и хемијска индивидуалност сваке реке главни су разлози што су хемизми у муљу још релативно мало познати. Ипак, утврђене чињенице ће изгледа фундаментално мењати приступ у вредновању стања неке реке, тј., биће потребно да се поред речне воде истражује и речни муљ и њихове интеракције. Један, већ класичан пример, добро илуструје интеракцију воде и муља. Док је концентрација живе у речним водама током скоро целе године врло мала због врло изразите биоакумулације живе и њеном везивању за органски материјал, крајем зиме редовно долази до повишења концентрације живиних једињења у речној води. Наиме, отицањем воде са градских улица после топљења снега, у реке се уноси огромна количина хлоридних јона од соли за посипање улица. Услед осмот-

ских и дифузионих процеса после одређеног времена успоставља се висока концентрација хлоридног јона у муљу. Најзад се комплексирањем живе која је везана у муљу са хлоридним јонима (HgCl_4^{2-} и HgCl_2) долази до поновне мобилизације живе и до пораста концентрације живе у водн.

И други примери показују на сталну интеракцију између речне воде и муља. Испитивања нормалних алкана и нормалних монокарбонских киселина у савској води, суспендованом материјалу и у муљу код Београда 1978. године показују да је овај муљ под утицајем сталног извора угљоводоника нафтног порекла.

У београдској пијаћој води у децембру 1981. године доказано је присуство 41 хлорних органских једињења. Ова једињења су вероватно постала хлоровањем органских супстанци које савска вода раствара из приобалног седимента на свом путу ка рени-бунарима.

Главни пут у трансформацији фенола у земљишту иде ка њиховој инкорпорацији у земљишне хуминске супстанце, које су врло сличне хуминским супстанцама речног муља. Може се претпоставити да се то исто дешава при интеракцији фенола, који се уносе у речну воду, са хуминским супстанцама речног муља. Последица тога су нове, хемијски реактивније хуминске киселине које ће испољити другачију интеракцију са састојцима речне воде.

VIII-1. МОДЕЛОВАЊЕ ДИСПЕРЗИЈЕ SO_2 ИЗ ДИМЊАКА НА ЗГРАДИ ДОМА СИНДИКАТА У БЕОГРАДУ

Р. С. Цвијовић, С. Кончар-Ђурђевић и С. Д. Цвијовић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Формиран је редуковани хидраулички модел струјања и дисперзије у околини Дома синдиката у размери 1 : 10⁸. Испитано је понашање модела под утицајем доминантног ветра за зимски период. Измерени су локални коефицијенти преноса масе и локалне концентрације загађивача на згради и у правцу низ ветар. Мерене су концентрације SO_2 у природи уз истовремено праћење метеоролошких услова. Одређене су такође, директним мерењем, карактеристике извора. Доведене су у везу концентрације одређене на моделу и концентрације измерене на лицу места. Слагање резултата указује на исправну тезу о начину моделовања.

VIII-2. ИСПИТИВАЊЕ ЗАЈЕДНИЧКОГ МИКРОБИОЛОШКОГ ПРЕЧИШЋАВАЊА РАФИНЕРИЈСКИХ И ГРАДСКИХ ОТПАДНИХ ВОДА

Б. Далмаџија, Д. Мишковић, Ж. Живанов и О. Петровић

Природно-математички факултет, Нови Сад

У раду је испитивано заједничко микробиолошко пречишћавање рафинеријских и градских отпадних вода, при различитим односима мешања:

85/15, 70/30, 50/50 и 30/70. Праћењем низа параметара у појединим сегментима аутоматског лабораторијског двостепеног микробиолошког аератора, одређен је прираст муља, потрошња кисеоника и константа брзине разградње супстрата. Даље је испитиван утицај лако биоразградљивих органских материја на процес нитрификације, као и биоразградња ПАМ-а у оба биореактора. Такође су одређени технолошки параметри процеса: време задржавања и старост муља. На основу добијених резултата, дискутована је ефикасност процеса при различитим односима мешања отпадних вода.

VIII-3. ОДРЕЂИВАЊЕ ПОГОДНОГ ЕЛЕКТРОЛИТА И ЊЕГОВЕ ОПТИМАЛНЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ЗА ИЗДВАЈАЊЕ ДИСПЕРГОВАНИХ МАТЕРИЈА ИЗ ОТПАДНЕ ВОДЕ РАФИНЕРИЈЕ НАФТЕ

С. Марић и Ж. Живанов

Природно-математички факултет, Нови Сад

У циљу одређивања погодног електролита за коагулацију диспергованих органских материја из отпадне воде рафинерије нафте, испитано је дејство електролита који дисоцијацијом дају вишевалентне јоне. Испитано су алуминијумсулфат, алуминијумхлорид, гвожђе(III) хлорид, гвожђе(II) сулфат, калцијумхлорид и калијумхлорид, сваки са по шест концентрација. Нађено је да електролити са тровалентним катјонима дају најбоље резултате.

VIII-4. ПОКРЕТЉИВОСТ ОРГАНСКЕ СУПСТАНЦЕ ПРИОБАЛНОГ САВСКОГ СЕДИМЕНТА СА ЛОКАЛИТЕТА НОВИ БЕОГРАД

Ј. Чучковић, П. А. Пфент и Б. Петровић

Природно-математички факултет, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Термоцентрала „Никола Тесла“, Обреновац (Термо Б)

Седименти појединих формација обале Саве на подручју рени-бунара садрже органске супстанце у количини од неколико mg/g седимента. У оквиру једне шире студије природе органске супстанце у приобалном седименту Саве испитивана је покретљивост ове супстанце под утицајем воде. Ово је важно с обзиром да се црпљењем воде из рени-бунара успоставља интензиван флуks воде кроз седименте према обали. Узорци су узимани марта 1982. године, на обали код Новог Београда. Изведени су огледи статичке десорпције, паралелно са бидестилованом, пијаћом и савском водом у току 96 ч., на 20°C. НРК органске супстанце која се растворила износи 0,1—0,7 mg/g седимента. Количина органске супстанце екстраховане хлороформом из добивених водених раствора износи 330—487, 203—387 одн. 0—226 µg/g седимента. Међутим, код савске воде у неким случајевима преовладава ад-

сорпција над десорпцијом. Мале разлике ефекта растварања бидестиловане и пијаће воде су вероватно последица разлике рН и јонске силе ових агенаса. Дискутују се утврђени ефекти у зависности од врсте седимената и растојања од Саве.

VIII-5. ХЕМИЈСКЕ И МИКРОБИОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ДУНАВСKE ВОДЕ КОД НОВОГ САДА

Ж. Живанов, С. Капор, **З. Хаин**, С. Марић, Е. Карловић, Б. Далмација, Љ. Дивљак, О. Петровић, Р. Халаши, Ј. Јањић и Љ. Чонкић

Природно-математички факултет, Нови Сад, Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди и шумарству, Земун и Лабораторија РКО „Водовод и канализација“, Нови Сад

У склопу проучавања могућности припреме дунавске воде за пиће систематски је узрокована вода у близини евентуалног водозаквата. Савременом методологијом су у узорцима одређивани основни хемијски и биохемијски параметри, органска и неорганска микрозагађења, као и микробиолошке карактеристике. Испитивања показују да пут до пијаће воде, с обзиром на садржај различитих материја, неће бити лак.

VIII-6. АКТИВНИ УГАЉ КАТАЛИЗУЈЕ ОКСИДАЦИЈУ ОРГАНСКИХ МАТЕРИЈА У ДУНАВСКОЈ ВОДИ

З. Хаин, Е. Карловић, **С. Крчмарик**, С. Марић, Б. Далмација, О. Петровић и Ж. Живанов

Природно-математички факултет, Нови Сад

Проучавана је могућност оксидације органских материја у дунавској води хлором и ваздушним кисеоником. Показало се да се релативно мали део органских материја оксидује овим путем. У присуству активног угља у праху или гранулованог ова оксидација тече брзо и ефикасно. Количине органских материја, које се том приликом разложе, знатно премашују оне које се могу адсорбовати, што и показује да адсорбенс катализује процес њихове оксидације.

VII-7. УТИЦАЈ ВРЕМЕНА ЗАДРЖАВАЊА НА АЕРОВНО ПРЕЧИШЋАВАЊЕ МОДЕЛА МЛЕЧНЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ

А. Пфефтер, Б. Јанковић, Ж. Тешић, С. Вукмировић и Б. Рањеловић
 Природно-математички факултет, Београд и Институт за општу физику земљу, Београд

Отпадне воде индустрије прераде млека представљају, захваљујући свом хемијском саставу, врло обилан загађивач површинских вода. Тако, због специфичног односа концентрације масти према концентрацији шећера и беланчевина у тим водама, оне представљају проблем при нивоу једне шире студије понашања млечних отпадних вода. Отпадних вода индустрије је утицај времена контакта модела отпадне воде на лабораторијској апаратури за континуално пречишћавање отпадне воде на основу муљем АРА System Attisholz. Успех пречишћавања је задржавања отпадне воде се кретало од 9 до 28 часова а специфична површина за пречишћавање је 37,5 dm² ваздуха по dm³ суспензије муља/час. Са порастом времена задржавања расте процентуална концентрација фосфата у глатком слоју. Међутим, концентрација фосфата из утиснутог материјала да долази до екстракције фосфата као и до стварања рефракторног материјала.

VIII-8. УТИЦАЈ БОРСКЕ РЕКЕ НА КОНТАМИНАЦИЈУ РЕКЕ ТИМОК

Б. Ристић и М. Ристић
 Технички факултет, Бор

У раду је дат приказ испитивања отпадних вода Басена Бор, коју на такве реке и њен утицај на даљи водоток реке Тимок. Испитиван је утицај подземних вода на местима где није долазило до плављења, тешких метала, садржај сулфата и других материја, као и вредности рН, суспендованих материја, у водотоку реке Тимок од утока Борске реке. Резултати су документован краткометражним филмом супер 8, трајање 22 с).

VIII-9. ФЛОТАЦИЈА ХИДРОКСИДА БАКРА ПОМОЋУ РАСТВОРЕНОГ ВАЗДУХА У ПРИСУСТВУ Na-ОЛЕАТА

Ж. Живанов, Е. Карловић, Д. Мишковић, Б. Далмација и Љ. Јосић

Природно-математички факултет, Нови Сад

У раду је испитивана дисконтинуална флотација преципитата $\text{Cu}(\text{OH})_2$ применом технике раствореним ваздухом у присуству колектора Na-олеата. Посебно је испитиван утицај рН на искоришћење флотације као и на кинетику издвајања преципитата. Ова испитивања су показала да је оптимално рН у интервалу од 7 до 9. Максимална искоришћења флотацијом се постижу при рН 9.

VIII-10. УТИЦАЈ ФЕНОЛА НА РАСТЕЊЕ МЛАДИХ БИЉАКА ПШЕ- НИЦЕ У ЗЕМЉИШТУ

С. Благојевић и П. А. Пфент

*Природно-математички факултет, Београд и Пољопривредни факултет,
Београд*

Фенолна једињења се све чешће јављају као загађивачи животне средине. С обзиром на могућност загађивања значајних биљних култура фенолима приступили смо испитивању утицаја различитих фенола на растење пшенице. Рађено је са следећим фенолима: фенол, 2,6-диметил-фенол, 4-терц. бутил-фенол и 2-нафтол. Фенол и два алкил-фенола су примењени у концентрацијама од 300 и 500 mg/kg земљишта, а 2-нафтол у количинама од 200 и 300 mg/kg земљишта. Поред огледа са фенолима постављен је и контролни оглед (биљке пшенице у земљишту без фенола). Утицај фенола на растење биљака пшенице је одређиван мерењем дужине и масе надземног дела биљака а резултати су изражени у индексима дестимулативног дејства. Резултати показују: 1) Утицај испитиваних фенола на пшеницу под условима огледа је различит. Наиме они се у погледу свог штетног дејства према пшеници могу поређати према следећем редоследу: 2-нафтол > 4-терц. бутил-фенол > 2,6-диметил-фенол > фенол, тј. са опадањем молекулске масе. 2) Са порастом временског размака од додатка фенола углавном опада вредност за индекс дестимулације.

VIII-11. ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ФЕНОМЕНА РАСПРОСТИРАЊА ЗАГАЂИВАЧА ПО ТЛУ У ПРИСУСТВУ ВИСОКЕ ВЕГЕТАЦИЈЕ ДОБИВЕНИХ ФИЗИЧКИМ МОДЕЛОВАЊЕМ ПОМОЋУ АДСОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

О. М. Стојановић и С. Кончар-Ђурђевић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Полазећи од наших бројних радова, који се односе на проучавање распрострања загада у присуству високе вегетације, помоћу физичког моделовања, служећи се динамичком адсорпцијом, регистрован је низ феномена који траже одговарајућа објашњења. Као производ оваквог истраживања, у хидрауличким каналима, помоћу адсорпционе методе добијају се „адсорпциони хроматограми“. То су динамичком адсорпцијом обојене површине објеката предходно превучених филмом силика гела. У овом раду искључиву пажњу смо обратили на адсорпционе хроматограме тла који настају у присуству дрвећа. При овоме је нађено да постоји разлика између хроматограма добијених под ламинарним односно турбулентним условима струјања раствора. Нађено је да хроматограми појединачног или групног дрвећа имају различите облике што зависи од облика круна, просторног распореда и међусобног растојања због интеракције појединачних струјних поља око модела дрвећа. Служећи се допунском техником покушали смо да ове сложене феномене објаснимо везујући их за просторна струјна и дифузиона поља.

VIII-12. ПРОУЧАВАЊЕ СТРУЈНОГ ПОЉА ЗАГАЂЕНОГ ВАЗДУХА ОКО МОДЕЛА ПРИЗМАТИЧНЕ ЗГРАДЕ

С. Кончар-Ђурђевић, А. Декански, С. Милојевић и М. Филиповић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Проучавање струјног поља око призматичних објеката има неоспоран значај, пошто већина грађевинских архитектонских објеката има призматичан облик. Ова проучавања су вршена на објектима „in situ“, као и на моделима у аеродинамичким тунелима и хидрауличким каналима. У нашем раду ова проучавања су вршена у хидрауличком каналу, при чему се служило динамичком адсорпционом методом и применом технике обојеног млаза. Ради бољег просторног упознавања струјних поља увођене су и допунске површине по којима се вршила адсорпција. На основу добијених адсорпционих хроматограма реконструисана су дифузиона, односно струјна поља. Показало се као добро да се одређене струјнице приказују у аксонометријском координатном систему. Резултати до којих смо дошли слажу се са резултатима других аутора, с тим што смо захваљујући адсорпционој методи могли да употпунимо ова знања и прецизније их обрадили. Поред струјног поља око самог објекта, обухватили смо и целокупну зону померања иза њега. Показало се да њена структура и одговарајуће димензије зависе од Reynolds-овог броја.

VIII-13. ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ФЕНОМЕНА РАСПРОСТИРАЊА ЗАГАЂИВАЧА ДОБИВЕНИХ МЕЃУСОБНОМ ИНТЕРАКЦИЈОМ ВИСОКЕ ВЕГЕТАЦИЈЕ И ЧЕОНИХ ЗИДОВА ГРАЂЕВИНА, ПРИ ФИЗИЧКОМ МОДЕЛОВАЊУ АДСОРПЦИОНОМ МЕТОДОМ.

С. Кончар-Ђурђевић и О. М. Стојановић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

У овом раду покушали смо физички да објаснимо адсорпционе хроматограме по чеоним површинама које смо добили применом адсорпционе методе на физичким моделима. У струјном систему: висока вегетација — чеони зид зграде. Показало се да на облик хроматограма утиче облик крошње режим струјања флуида као и растојање између објеката. Служећи се допунским техникама истраживања: применом помоћних адсорпционих равни и обојеног млаза добија се потпунија слика струјања а преко ње и целовитија представа о сложеним просторним збивањима насталим у присуству проучаваних објеката.

ИНДЕКС АУТОРА XXV САВЕТОВАЊА

- Адрнашевић Б. 55, 56, 56, 58, 62
 Алексић Б. Д. 60, 61
 Алексић Б. Р. 60
 Алексић Р. 41, 41
 Анђелић Б. М. 83
 Анђић М. 83
 Антонијевић М. 69
 Аранђеловић Д. 62
 Арсенијевић В. 46, 47, 47
 Арсенијевић Ј. 46, 47, 47
 Аст Т. 58
 Бабић Д. 59
 Бакалошка М. 50
 Барас Ј. 76, 76
 Благојевић С. 92
 Боговац М. 46, 47, 47
 Богосављевић М. 80
 Божовић Б. 43
 Бона Р. 63, 63
 Бошковић Г. 61
 Брај П. (Braу Р.) 72
 Будинчевић М. 50, 50, 51
 Валент В. 78
 Валчић Ј. Г. 60
 Варада М. 75
 Величковић Ј. 48, 48, 49
 Величковић Н. 72
 Вељковић М. 65, 65
 Веселиновић Д. С. 37
 Видојевић Н. П. 83
 Вилцок, Т. (Wilczok, Т.) 63, 63
 Вранац К. 50, 50, 51
 Врашски Ж. 50, 50, 51
 Вукчевић М. 54
 Вукмировић С. 91
 Вуков А.
 Вуковић Д. В. 79
 Вуњак-Новаковић Г. 79
 Вучелић В. 62, 62, 63, 63
 Вучелић Д. 55, 55, 58, 62, 62, 63, 63
 Вучинић Ж. 74
 Вучуровић Б. 68

 Гаџиновић С. П. 66
 Гајић Д. 79
 Гал О. 59, 59
 Галовић Ј. 46
 Гашић М. 71
 Голобочанин Д. 65, 65, 65
 Гризо А. 80
 Грозданић Д. 78
 Грујић М. 61
 Грујић С. А. 37
 Грујић-Ивац Б. 71
 Gutman I. 54, 54
 Дадикова К. 42
 Далмација Б. 88, 90, 90, 92
 Дамјановић В. 43
 Данхелака Ј. (Danhelka, Ј. Ђ) 49
 Дезонски А. 93
 Дивљак Љ. 90
 Димитријевић З. 66
 Димитријевић Р. 55

 Добовишек Б. 83
 Дондур В. 55, 55, 62
 Дојчинов Д. 57
 Дојчиновић М. М. 60

 Ђикановић М. 69
 Ђиновић З. 42, 42
 Ђорђевић Б. 78, 81
 Буран М. И. 36
 Бурић М. 40, 41

 Живанов Ж. 88, 89, 90, 92

 Змбов К. Ф. 65, 65, 65

 Ивковић С. 61
 Исаковски С. 43
 Јакшевац Ј. 75
 Јанковић Б. 91
 Јанчић М. 40, 41, 41, 42, 42
 Јањић Ј. 90 Јањић Т. Ј. 37, 68
 Јањић Т. Ј. 37, 68
 Јевтић Д. 43
 Јеремић М. 74
 Јовановић В. М. 69
 Јовановић Д. 66
 Јовановић З. 39
 Јовановић М. С. 69
 Јовановић Н. Н. 60
 Јовановић С. 39
 Јовић М. 46
 Јовић П. 70
 Јосић, Љ. 92
 Јурашић Н. 36

 Калајциевски К. 70
 Калпакиџићан М. 38
 Капетановић Р. 71
 Капор С. 75, 90
 Караулић Д. 62
 Карловић Е. 90, 90, 92
 Кеворкијан В. 42
 Кидрич М. 72, 73, 74
 Киш Е. 61
 Кобиларзов Н. 47
 Ковачевић С. 43
 Кончар--Ђурђевић С. 78, 88, 93, 93, 94
 Косанић В. 60, 61
 Константиновић С. 45
 Крстић В. 45
 Крчмарик С. 90

 Лесковац В. 75
 Ломић Г. 38

 Мајданац Љ. 49, 75
 Малетић М. 42
 Малинар С. 36
 Марић С. 89, 90, 90
 Марковић Б. 60
 Марковић В. 59, 59, 59
 Марковић Д. 84, 84
 Марковић С. 82

- Матвијашевић С. 82
 Матић Г. 73, 73
 Маткалиева М. 42
 Матовић Р. 45
 Маџановић М. 37
 Ментус С. 56
 Ментус С. В. 57, 60, 66, 66
 Мијић М. 41
 Милановић Љ. 39
 Миленковић В. 86
 Милетић М. 65, 65, 65
 Милојевић С. 93
 Милошев Н. 39
 Милошевска Р. 38
 Милошевски М. 43
 Миљанић Ш. С. 64
 Миочиновић Б. 55
 Михаиловић М. Љ. 45
 Михајловић М. 78
 Мишић—Вуковић М. 46
 Мишковић Д. 88, 92
 Младеновић М. 63, 64, 64
 Мургул Љ. 75
 Мушкатировић М. 44, 45
 Недељковић Н. 83, 85
 Недучин Р. 38
 Немода С. 78
 Нешиковић О. 65
 Новаковић Љ. 59, 59, 59
 Нововић—Симливић М. Н. 83
 Опавски Р. 79
 Павлов С. 46, 47, 47
 Павловић З. 37
 Павловић М. С. 57
 Павловић Н. З. 57
 Пал Ј. 39
 Панић П. 40
 Пастор Т. 67, 69, 70
 Пасуљ М. Б. 68
 Пацовић Н. 80
 Перић Н. 80
 Перић М. 63, 64, 64
 Перичин Д. 75
 Петковић Ђ. 52
 Петровић Б. 89
 Петровић Ј. 72, 73, 73, 74
 Петровић М. 41
 Петровић О. 88, 90
 Петровић С. 47
 Плавшић М. 48, 48
 Поповић И. 48
 Попоска Ф. 80
 Посец С. 42
 Премовић П. И. 57 57
 Путанов П. 38, 61
 Пфент А. (Pfendt А.) 91
 Пфент Ј. Б. (Pfendt L. В.) 68
 (Пфент П. А. (Pfendt P. А.) 87, 89, 90
 Радановић Д. Ј. 36, 37
 Раденовић Ч. 74
 Радивојша П. Н. 36
 Радић—Перић Ј. 58
 Радовић Љ. 40, 40, 41
 Радојковић—Милојевић М. 46
 Радосављевић Д. 39
 Радосављевић З. 45
 Ракић В. 56
 Ракичевић Н. 71
 Ранђеловић Б. 91
 Расулић Г. 38, 39, 40
 Ристић Б. 80, 81
 Ристић М. 80, 81
 Ристић Р. 49
 Рогулић М. 86
 Савковић—Стевановић Ј. 81, 81
 Шимоновић Б. 63, 63
 Сокић М. 77
 Спасеска Д. 50
 Спасојевић Д. 80
 Срејић Р. 55
 Стајчић П. 79
 Станет В. Т. (Stannett V. Т.) 59, 59
 Станковић В. М. 60
 Стевановић Р. 78
 Стојановић С. 84, 84
 Стојановић М. 68
 Стојановић Н. 47
 Стојановић О. М. 93, 94
 Стулз М. 75
 Ступаревић Л. 83, 85
 Талијан Н. 85
 Тасић А. 78, 84
 Теодоровић А. 45
 Теодороровић М. 49
 Тешић Ж. Љ. 37, 91
 Тодоровић М. 40, 41
 Тодоровски Т. 38
 Толић 1. 80
 Томовић М. 82
 Трајковић Д. 72, 73, 73, 74
 Трајчевска Ж. 80
 Тривић С. 75
 Трифуновић Д. 85, 85
 Трифуновић се Р. 36, 37.
 Ђелап М. Б. 36, 37
 Фејзо Ј. 64
 Фидлер Д. 55
 Филиповић З. 56
 Филиповић М. 93
 Хаин З. 90, 90
 Халаши П. 90
 Хранисављевић Ј. 63, 73
 Цвијовић Р. 88
 Цвијовић С. 79, 88
 Цоловић Н. 83
 Чанади Ђ. 50, 50, 51
 Чековић Ж. 45
 Чомор Ј. 65
 Чонкић Љ. 90
 Чучковић Ј. 89
 Шафран А. 59
 Шербановић С. 78
 Мијачки—Жеравчић Б. 86
 Шилер С. 76, 76
 Шошкић В. 72, 73, 73, 74
 Шошкић В. 72, 73, 73, 74
 Штрбац С. 74
 Шушић М. В. 53, 60, 66

25th ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
ABSTRACTS OF COMMUNICATIONS

I. INORGANIC CHEMISTRY

I-1. THE SYNTHESIS AND RESOLUTION OF A *CIS*-EQUATORIAL ISOMER OF POTASSIUM CYANO (ETHYLENEDIAMINE-N,N',N'-TRIACETATO)-COBALTATE(III) COMPLEX

D. J. Radanović, S. R. Trifunović and M. I. Djuran

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

Only one (*cis*-equatorial) geometric isomer of the $[\text{Co}(\text{ed}3\text{a})(\text{CN})]^-$ complex has been isolated and resolved (ed3a = ethylenediamine-N,N',N'-triacetate ion). The structure of this complex was assigned according to its spectral data. Its absorption spectrum was compared to spectra of the corresponding complexes with N-methylethylenediamine-N,N',N'-triacetate (hed3a) which were previously prepared.

I-2. INTERNAL DIASTEREOMERS OF METAL COMPLEXES AS NEW AGENTS FOR THE RESOLUTION OF CATIONIC COMPLEXES

M. J. Malinar, P. N. Radivojša and M. B. Čelap

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In our previous paper¹ we applied for the first time cationic internal diastereomers for the resolution of anionic complexes. In this paper we used an anionic internal diastereomer for the resolution of cationic complexes. The previously described² $(-)_589$ -*cis*(NO₂)-*trans*(N)-bis(S-leucinato)dinitrocobaltate(III) complex was synthesized and used for the resolution of the following complex cations: *cis*-bis(ethylenediamine)dichlorocobalt(III), *trans*(O)-ethylenediaminediglycinatocobalt(III) and tris-ethylenediaminecobalt(III).

¹ M. J. Malinar, P. N. Radivojša, Ljiljana Solujić and M. B. Čelap, *XXII International Conference on Coordination Chemistry*, Budapest, Hungary, Abstracts of Papers, **1**, 101 (1982).

² M. Čelap, R. G. Denning, D. J. Radanović and T. J. Janjić, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 9 (1971).

I-3. EFFECT OF THE GEOMETRICAL CONFIGURATION OF SQUARE-PLANAR COMPLEXES ON THEIR R_f -VALUES

T. J. Janjić, Ž. Lj. Tešić and M. B. Čelap

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Investigating the effect of the configuration of some inorganic *cis-trans* isomeric complex compounds of Co(III), Cr(III) and Pt(II), respectively, on their R_f -values, Stefanović and Janjić¹ established a rule that in the paper chromatography of inorganic isomeric complexes of the cationic type, the *cis*-isomers exhibit higher R_f -values than the corresponding *trans*-ones. Later, Čelap *et al.*² found that this rule was valid for complexes of the anionic and neutral type as well. Since complexes investigated in the above-mentioned papers possessed an octahedral configuration, except in one case, in this paper we wanted to establish whether this rule was also valid for complex compounds with square-planar configuration. Several Pt(II) and Pd(II) complexes of the cationic and neutral type were synthesized, and it was established that the afore-mentioned rule was also valid for square-planar complexes.

¹ Gj. Stefanović and T. J. Janjić, *Anal. Chim. Acta*, **11**, 550 (1954) Gj. Stefanović and T. J. Janjić, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 488 (1958) Gj. Stefanović, T. J. Janjić and J. Hranisavljević, *Bull. Acad. Serb. Sci.*, **25**, 155 (1959)

² M. B. Čelap, M. J. Malinar, S. Sarić, T. J. Janjić and P. N. Radivojša, *J. Chromatogr.*,

I-4. INVESTIGATION OF CHROMIUM(III) AND TRIMETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETIC ACID COMPLEXES

D. S. Veselinović, S. A. Grujić, S. R. Trifunović and D. J. Radanović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade and Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

Spectrophotometric measurements showed the formation of a complex compound which had absorption maxima at 512 and 382 nm at pH \approx 2.8. The composition of the complexes was determined by the Job method. It was found that the complexes were formed with the ratio ligand:Cr(III) = 1:1 and 2:1.

I-5. THE BEHAVIOUR OF COPPER HYDROXYDE IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Z. Pavlović and M. Macanović

Faculty of Technology, Banja Luka University, Banja Luka and UNICEP, Banja Luka

Systems consisting of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ s — aqueous solution of NaCl having pH-values and NaCl concentrations 0.1–4 mol dm⁻³ were examined from the

standpoint of electrochemical, thermodynamic and analytical chemistry. On the basis of the calculated and graphically predicted ΔG° -values (kJ mol^{-1}), $\log c_1 - \text{pH}(\text{pCl})$ diagrams were constructed and were experimentally verified. The change of the pH -values was controlled till equilibria were established and then the concentrations of Cu(II) were determined by applying the atomic absorption method. This examination approach may give a view of the reactions between solid phase $\text{Cu(OH)}_2\text{s}$ and the ligands OH^- and Cl^- in the liquid phase. Furthermore, this may represent a critical review of cited equilibrium constants and also the calculated and graphically predicted ΔG° -values of the complex species Cu(OH)^{2-n} , CuCl_n^{2-m} ($m = n = 1 - 4$) and those of the mixed complexes.

I-6. THE KINETICS AND MECHANISMS OF THE ION EXCHANGE OF Cd(II) IN STRONG ACID ION EXCHANGERS

M. Miloševska, M. Kalpakdijjan and T. Todorovski

Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje

The kinetics and mechanisms of the ion exchange of Cd(II) with Amberlite IR - 120, Wofatit KPS and Lewatit S 1080, which were converted to the H-form, were investigated. Ion exchange was observed under static conditions. Interferometry was used as an instrumental method. It was shown that film and mixed diffusion were operative in the ion exchange of Cd(II) with strong acid ion exchangers.

I-7. STRUCTURE OF THE SYSTEM $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

P. Putanov, R. Nedučin and G. Lomić

*Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad and
Institute for Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Novi Sad*

A support of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -type is applied in the synthesis of different heterogeneous catalysts. Investigations of a system based on molybdena as the active phase were carried out, since this oxide is widely used in the synthesis of catalysts for various catalytic processes. Structural changes as functions of support composition, active phase concentration and thermal treatment conditions were followed. The results obtained by complementary methods for structure analysis (X-ray, diffraction, scanning electron microscopy, IR spectroscopy) show the significant influence of molybdena on phase composition and phase transformation conditions of the support, which is of interest for the optimum composition and synthesis conditions determination for the catalyst of the mentioned type.

I-8. CONTRIBUTION TO THE EXPLANATION OF AMMONIUM NITRATE CHANGES DURING EXAMINATION BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

G. Rasulić, S. Jovanović, Lj. Milanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

From 1854 up to now, crystal transformations of ammonium nitrate have been the subject of numerous investigations and different techniques have been used. In the last ten years the methods of differential thermal analysis and differential scanning calorimetry have gained importance in determinations of crystal transformation temperature and enthalpy, as well as the specific thermal capacity of different crystal forms of this salt. However, differences have been observed in results of the same samples by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The aim of this paper was to define the influence of some experimental conditions to the DSC curve shape, namely, to the ammonium nitrate changes during the investigation process.

I-9. SULPHATE ION INFLUENCE ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LIME AMMONIUM NITRATE

N. Milošev, G. Rasulić, Z. Jovanović, D. Radosavljević and J. Pal

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

In the lime ammonium nitrate production process while mixing ammonium nitrate melt and ground limestone, there also partially appears the reaction between the components:



The ammonia, originating from this reaction, is separated and lost, and calcium nitrate is left in the product increasing its hygroscopicity. Our previous investigations showed that sulphate ion addition to ammonium nitrate inhibits the observed reaction. The subject of this work was the investigation, on an industrial scale, of the sulphate ion influence, added to ammonium nitrate in sulphuric acid production, on the physico-chemical properties of lime ammonium nitrate.

I-10. INFLUENCE OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF AMMONIUM NITRATE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF LIME AMMONIUM NITRATE

G. Rasulić

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

Lime ammonium nitrate is obtained by mixing ammonium nitrate melt with ground limestone. Ammonium nitrate, as a polymorphic salt in storage and transport conditions can exist in rhombic (IV) and monoclinic (III) crystal forms. Change of the ammonium nitrate crystal form is also followed by changes of the physico-chemical characteristics of the fertilizer. The subject of this work was the change of lime ammonium nitrate mechanical characteristics as a function of the crystal form of ammonium nitrate in it.

I-11. THE CRYSTALLIZATION OF SiO_2 OF DIFFERENT ORIGIN IN THE PRESENCE OF ALKALINE AND ALKALINE EARTH IONS

M. Đurić, L. Radonjić and M. Jančić

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

By preparing SiO_2 by two different techniques, its crystallization was studied in the presence of alkaline and alkaline earth ions as a function of their concentration and temperature. X-ray diffraction and DTA showed SiO_2 crystallization at a much lower temperature and the SiO_2 crystalline type depends on the ion type and origin of SiO_2 . The temperature of SiO_2 crystallization depends on the ion concentration.

-12. STUDY OF GLASS CORROSION IN WATER

L. Radonjić, P. Panić and M. Todorović

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

When a glass surface is exposed to water a number of reactions occurs resulting in compositional changes of both the glass surface region and the solution. Unlike the classical study of glass corrosion, by studying the solution composition changes, in this paper glass corrosion was studied by determining glass surface changes. Using Auger spectroscopy, IR absorption spectroscopy and scanning electron microscopy, alkali ion (Na, K) concentration changes were determined. This yielded information about H ions (or H_3O ions) in glass.

I-13. A METHOD OF CATION IMPREGNATION OF POROUS GLASS

M. Todorović, M. Djurić, L. Radonjić and M. Jančić

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

Using porous glass prepared by the Vycor process and VAD method (axial deposition of SiO_2), a method of impregnating porous SiO_2 with cations of heavy metals was developed. The purpose of porous SiO_2 impregnation with cations is the preparation of a defined refractive index profile of SiO_2 . The optimum conditions of porous SiO_2 impregnation were determined as a function of temperature, time, concentration and solvent type.

I-14. THE INFLUENCE OF DRAWING CONDITIONS ON THE STRENGTH OF ELECTRIC FURNACE DRAWN GLASS FIBERS

R. Aleksić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the drawing temperature, inert gas flow through the furnace and coating (type of polymer and thickness of coating) on the double layer glass fiber strength was determined. The results are presented by a histogram.

I-15. STUDYING HOLLOW FIBER DRAWING FROM A QUARTZ TUBE

M. Milijić, M. Petrović, R. Aleksić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the fiber drawing rate to the feeding quartz tube rate ratio on the wall thickness of the hollow glass fiber was studied. The drawing rate influence on the wall thickness of hollow quartz fibers was also determined. The least squares method was used for presenting experimental results.

I-16. DEPOSITION OF SOME OXIDES ON THE MANDREL IN THE AXIAL AND RADIAL DIRECTION

Z. Đinović, V. Kevorkijan and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The conditions for the deposition of a SiO_2 and P_2O_5 mixture as a function of basic process parameters were studied. The deposited P_2O_5 concentration profile was determined. The results were analysed in terms of existing theoretical models.

I-17. THE DEPOSITION OF SOME OXIDES INSIDE A QUARTZ TUBE

V. Kevorkijan, Z. Đinović and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The deposition conditions for a SiO_2 and P_2O_5 mixture inside a quartz tube were studied. The influence of the process parameters of chemical deposition in the vapour phase on the rate of formation of glass layers was determined. Theoretical considerations of the studied phenomena are given.

I-18. ACID TREATMENT OF SOME ALKALINE-LEUCITE ROCKS FROM MACEDONIA

S. Pocev, M. Matkalieva, M. Maletić and K. Davkova

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Chemical analysis of alkaline rocks from Mlado Negoričani and Kurešnička Kresta, show that alkalis are present in the range: Na_2O from 2.25–2.50% and K_2O from 6.10–6.40%. The extraction of alkalis from material milled to less than 63 micrometres in 5% citric acid is: Na_2O –41.5% and K_2O –39.0%. The treatment of alkaline rocks, by mineral acids at 85°C, for one hour, gives the best results in the following concentrations: for 10% HCl , Na_2O –37.0% K_2O –79.6% and for 30% H_2SO_4 , Na_2O –47.4% and K_2O –82.1%.

I-19. THE INFLUENCE OF ADMIXTURE SUPERPLASTICIZER TO THE PROPERTIES OF CEMENT AND CONCRETE

D. Jevtić, B. Božović and V. Damjanović

Faculty of Civil Engineering and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The experimental research presented in this work is aimed to determine the efficiency of an admixture to concrete - a superplasticizer as well as its compa-

tibility to a determined type of cement (PC 20 Z 45, manufactured in Beočin). The characteristics of all the involved components: aggregate, cement, water and admixtures, as well as the influence of the superplasticizer on the cement and concrete are shown. The following results are obtained and shown: water — reducing with the same consistency of the cement paste, setting time and mechanical strength. All of these are shown for three different quantities of added superplasticizer. A test of the influence of the admixture — superplasticizer on the concrete was carried out. The concrete specimens were made with three different water/cement ratios using the same quantity of cement, maintaining the same consistency, in order to determine the mechanical characteristics as well as the water-stiffness. The results of this experimental research supply us with useful data for the application of cement with admixtures.

I-20. PRODUCTION OF BUILDING BRICKS WITHOUT DRYING AND SINTERING

S. Isakovski and S. Kovačević

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The paper deals with results of investigations carried out to obtain new sorts of building bricks from clay, cement, phosphor gypsum, pyrite inder without drying and sintering. Results have shown that this new building material can be used instead of conventional building bricks.

I-21. KINETICS AND MECHANISM OF THE INITIAL STAGE OF COPPER POWDER SINTERING

M. Miloševski

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The sintering mechanism of active powders is a very significant problem in the contemporary theory of sintering technology. In this paper, the sintering kinetics of active copper powder, obtained by the reduction of copper oxide, was studied. The sintering was carried out under non-isothermal conditions. Using a model it was shown that the mechanisms of diffusion slipping along the grain boundary was responsible for the material transport in the initial stage of the sintering process.

II. ORGANIC CHEMISTRY

II-1. THE REACTION OF Δ^4 -ALKENYL BENZYL ETHERS WITH N-BROMOSUCCINIMIDE

M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, Z. Radosavljević and A. Teodorović

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

The reaction of some Δ^4 -alkenyl benzyl ethers with oxidizing agents which also effect cyclization of the corresponding Δ^4 -olefinic alcohols (N-bromosuccinimide, peracids, etc.), was investigated. It was found that, for example, in the reaction with N-bromosuccinimide cleavage of the ether bond and intramolecular cyclization of the so produced Δ^4 -alkenyloxy radical fragment occurred. In addition to benzyl derivatives (benzyl bromide, benzyl alcohol, N-benzylsuccinimide), as reaction products cyclic ethers of the tetrahydrofuran and tetrahydropyran type were isolated, these ethers also being formed in the cyclization reaction of the respective Δ^4 -alkenols with the same reagent. It was also found that Δ^4 -alkenyl alkyl ethers did not react under these experimental conditions.

II-2. CYCLOPROPANATION BY THE COMBINATION OF MICHAEL ADDITION AND INTRAMOLECULAR ALKYLATION REACTIONS

Ž. Čeković and R. Matović

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

The synthesis of polysubstituted cyclopropane derivatives, constituents of many natural products as well as of some important synthetic compounds, can successfully be achieved by combining Michael addition and intramolecular alkylation reactions. Michael-type addition of the nucleophilic species, such as the cyanide anion, to the alkylidene derivatives of active methylene compounds containing a good leaving group (e. g. bromine) at the allylic position affords polysubstituted cyclopropane derivatives in one pot reaction. By application of this synthetic method ethyl 1,2-dicyano-3,3-dimethyl-1-cyclopropanecarboxylate was obtained in 78% yield. By a known synthetic reaction this compound was transformed to the key intermediate in the synthesis of pyrethroid insecticides.

II-3. REACTION OF CYCLIC α,β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS WITH DIAZODIPHENYLMETHANE IN ETHANOL

G. Nikolić, V. Krstić and M. Muškatirović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In connection to a study of the reactivity of α,β -cycloalkenylcarboxylic acids, the reaction with diazodiphenylmethane in ethanol was applied. The rate constants for α,β -cyclopentenyl, cyclohexenyl and cycloheptenyl carboxylic acids with DDM were determined. The obtained results were compared to the rate constants for β,γ -cycloalkenylacetic acids. The effects of the double bond on the reactivity of cycloalkenyl systems were discussed.

II-4. INVESTIGATION OF THE REACTIVITY OF SUBSTITUTED PYRIDINE AND PYRIDINE-N-OXIDE CARBOXYLIC ACIDS WITH DIAZODIPHENYLMETHANE IN DIMETHYLFORMAMIDE

M. Mišić—Vuković, M. Radojković—Veličković, M. Jović and J. Galović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Rate constants of a series of *m*- and *p*-substituted pyridine and pyridine-N-oxide carboxylic acids with carboxyl groups in positions 3- and 4- of the corresponding nuclei, in the reactions with diazodiphenylmethane in dimethylformamide were determined. Log rate constants for acids with a wide range of substituent effects, correlated with additive σ constants (Hammett σ constants for substituents plus σ values for the pyridine aza-group and N-oxide group) yielded a curvilinear relationship. Differences in the structure of the transition state were discussed as a result of substituent effects. The reactivity of *p*-substituted 2-carboxylic acid N-oxides in the same solvent indicated the existence of a strong intermolecular hydrogen bond and the effect of substituents on its stability.

II-5. PROTECTION OF α -BROMO ACIDS WITH THE GRIGNARD REAGENT: DIRECT SYNTHESIS OF β -HYDROXY ACIDS BY THE REFORMATSKY REACTION

S. Pavlov, M. Bogovac, L. Arsenijević i V. Arsenijević

Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

It was found that α -bromo acids treated with an equivalent amount of ethylmagnesium bromide can be used directly in the Reformatsky reaction giving rise to β -hydroxy acids. The yields of this reaction are better than in the classical Re-

formatsky reaction where α -bromo esters often react mutually thus reducing the yield of β -hydroxy esters. Classical solvents for the Reformatsky reaction (benzene and ether) are not suitable since the bromomagnesium salt of the α -bromo acid does not dissolve in those, whereas THF proved to be a very good solvent.

II-6. PREPARATION OF ALDEHYDES FROM LITHIUM (OR SODIUM) FORMATE AND ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

M. Bogavac, L. Arsenijević, S. Pavlov i V. Arsenijević

Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

By heating lithium (or sodium) formate with a Grignard reagent in THF, aliphatic and aromatic aldehydes in yields of 70–80% were obtained. Similar yields were obtained with alkyl- or aryl-lithium compounds in place of the Grignard reagent. If $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOOMgBr}$ and zinc were used as reagents, dimethylformylacetic acid was obtained in a yield of about 50%.

II-7. ACID-SENSITIVE ESTERS IN THE DIRECT SYNTHESIS OF β -HYDROXY ACIDS

L. Arsenijević, M. Bogavac, S. Pavlov and V. Arsenijević

Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

Different l-alkoxyalkyl esters, which are stable in aprotic solvents but readily undergo acidic hydrolysis, were investigated as possible reagents for the direct synthesis of β -hydroxy acids in the Reformatsky reaction. These esters are readily prepared in quantitative yields by short treatment at room temperature of α -bromoacids with one of the commercially available alkylvinyl ethers or enol ethers. Esters obtained in this way may be used in the Reformatsky reaction without further purification if the reaction mixture is cooled to 0°C at the start and later stirred at room temperature until all the zinc has reacted. The reaction mixture is then treated with dilute mineral acid which liberates the corresponding β -hydroxy acids in a very good yield.

II-8. SYNTHESIS OF N-ETHYLAMIDE PHENYLACETIC ACID

S. Petrović, N. Stojanović, O. Stojanović and N. Kobilarov

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Various methods were used for the synthesis of N-ethylamide phenylacetic acid. The best results were obtained by aminolysis reactions. Water solutions of ethylamine were used for the reactions with different reactant molar ratios. The obtained results of various synthetic methods were compared.

II-9. THE CONFORMATIONAL ENERGY OF POLY-(*o*-METHYL STYRENE)

A1 Plavšić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The analysis of energy levels of poly(*o*-methyl styrene) is given including energy maps elaborated in detail. The calculated results obtained are compared to corresponding maps for poly(styrene). A pronounced change in the energy levels is evident, as well as a distortion of the symmetry of the maps for diads with the substituents in antiparallel positions. The calculation of the energy maps was performed according to the procedure established by P. J. Flory and co-workers, on an IBM 1130 computer at the Faculty of Technology and Metallurgy in Belgrade.

II-10. THE CONFORMATIONAL ENERGY LEVELS OF POLY-(DITOLUYL ITACONATE)

M. Plavšić and J. Veličković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Toluy esters of itaconic acid have three steric isomers, with methyl groups in the *ortho*, *meta* or *para* positions of the benzene ring. The polymers exhibit slight differences in solution behaviour, which are also reflected in the differences of the unperturbed dimensions. To explain these differences it was assumed that structural isomerism influences the conformational variability and thus also the stiffness of the chain. From the literature it is known that in vinylidene polymers only particular states of the diads are of special interest and therefore a comparison of such discrete energy levels was carried out. The interaction of selected pairs, especially of those including the methyl group, confirm the assumption of the steric effects in these polymers.

II-11. INVESTIGATION OF THE THERMAL DEGRADATION OF POLY(DI-ITACONATES) BY INFRARED SPECTROSCOPY

J. Veličković and I. Popović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Changes occurring in the structure of some poly(diitaconates) when exposed to increased temperature were observed in this study. Degradation was carried out in air, vacuum and a stream of pure oxygen in the temperature interval of 155° to 230°C in the duration of 30 to 240 minutes. The changes in polymer structure were registered by means of infrared spectroscopy as well as by solubility

tests and limiting viscosity number determinations. Possible interpretations of the denoted changes were discussed. Experimental evidence indicates the possibility of the intermolecular formation of a five-membered anhydride ring and the detachment of a cycloparaffin. Calculation of the ceiling temperatures of poly(di-itaconates) by means of thermochemical data was also carried out.

II-12. MECHANOCHEMICAL REACTIONS OF RUBBERS

R. Ristić and J. Veličković

Chemical and Rubber Industry „Miloje Zakić“, — Kruševac, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The chemical behaviour of rubbers in mechanical processing was studied (mixing in an internal mixer). It was found that under these conditions rubbers are not chemically inert, because stress-induced mechanochemical reactions take place. It was proven that mechanochemical reactions have two steps: The first step is a mechanical rupture of the macromolecule, i. e. chemical covalent bond which forms two macroradicals; The second step is a reaction of macro-radicals between themselves and with radical-acceptors. The influence was studied of the double bond, phenyl and nitrile groups on the mechanochemical reactions of rubbers. It was found that inter-molecular cohesive forces and molecular mass, on one hand, and mechanical stress on the other hand are the basic parameters of the first step of mechanochemical reactions. The second step of the mechanochemical reactions is a function of the activity and concentration of the radical-acceptors. The following radical acceptors are studied: oxygen, stabilizers, plasticizers and monomers, the possibility of mechanical initiation of the graft and block-copolymer synthesis is proven.

II-13. INFLUENCE OF TEMPERATURE ON POLYDISPERSION CHANGES IN THE PROCESS OF ALKALICELLULOSE AGING

J. Danhelka, M. Teodorović and Lj. Majdanac

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

The redistribution of the molecular content of alkal cellulose in the course of aging at temperatures of 35, 50 and 65°C and in the interval of 0 to 24 hours was investigated. For alkaline treatment hardwood cellulose obtained by the sulphate procedure with prehydrolysis was used. The initial degree of polymerization of the cellulose was 750 and 514. After aging the alkal cellulose samples were washed, transformed to tricarbonylate and fractionated by the GPC method.

II-14. DEGREE OF CYCLIZATION AND OXIDATION DURING THERMAL TREATMENT OF PAN FIBRES

D. Spaseska and M. Bakalovska

OHIS, Skopje and Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

For the production of high-quality carbon fibres from PAN the precursor fiber is thermally stabilized prior to carbonization in air at temperatures up to 300°C which leads to flame-resistant fibers by cyclization and oxidation reactions. In this work, the change of fibre properties during thermal treatment varying several parameters was observed.

II-15. EVALUATION OF THE EFFECT OF ADSORBENTS ON THE HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS

Ž. Vrbaški, K. Vranac, M. Budinčević and Dj. Čanadi

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The influence of the pretreatment of rapeseed oil with different adsorbents based on activated clays on the rate of its hydrogenation was examined. Both raw and neutral rapeseed oils were subjected to hydrogenation in the presence of three domestic and one imported adsorbent. The hydrogenations were carried out in a laboratory reactor under normal hydrogen pressure. The hydrogenation course was monitored by determination of the refractive index. The obtained results indicate the influence of different adsorbents on colour changes and hydrogenation rates of the vegetable oils.

II-16. PREPARATION AND QUALITY IMPROVEMENT OF ESTERS OF HIGH FATTY ACIDS AND HIGH FATTY ALCOHOLS

Ž. Vrbaški, M. Budinčević, Dj. Čanadi and K. Vranac

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The results of experiments of esterifications of high fatty alcohols with high fatty acids are given. The esterifications were made in order to obtain products which can be used as synthetic waxes. In the experiments alkaline catalysts and catalysts based on metallic salts with the azeotropic removal of water from the reaction system were applied. In order to improve the quality of the obtained products, the bleaching procedure and neutralizations of the excess of free fatty acids were carried out. An evaluation of the possibilities of preparing and applying the obtained esters in industry was presented.

II-17. BLEACHING OF DISTILLED ANIMAL FATTY ACIDS

Ž. Vrbaški, Dj. Čanadi, K. Vranac, and M. Budinčević

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Distilled animal fatty acids were treated with adsorbents in order to obtain quality improvement in colour and to remove the small amount of catalyst poison. This treatment enables better results during hydrogenation. The adsorbents used in these experiments were the domestic activated clays Terafin metilit and Terafin SA and the imported clay Tonsil standard FF. It was found that the domestic clay Terafin metilit satisfies the required conditions, and shows results completely comparable to results obtained using the imported adsorbent. In this work the influence of the adsorbent concentration on the decolouration of fatty acids was examined.

III. PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

III-1. THE INVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

The inverse problem of chemical kinetics is the reconstruction of the overall (time-independent) stoichiometry in a closed system, from the knowledge of the kinetics of all elementary reactions which occur in this system. It will be shown that this problem can not be solved in the general case. The conditions under which the chemical process in the system considered can be represented by a single stoichiometric equation will be determined, as well as the conditions under which the overall stoichiometry is independent of the rate constants of the elementary reactions.

III-2. KINETICS OF A VARIANT OF THE BELOUSOV – ZHABOTINSKII REACTION

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

The kinetics of a variant of the oscillatory Belousov – Zhabotinskii reaction (oxidation of citric acid with bromate in a mixture of phosphoric acid and water, catalyzed by Mn^{2+} ions) was investigated. The effect of the basic kinetic parameters (temperature, initial concentrations of the reactants, mechanical factors etc.) on the course of this reaction was studied.

III-3. KINETICS OF THE ADSORPTION-DESORPTION REACTION ON HETEROGENEOUS SURFACES

M. Vukićević and I. Gutman

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The reactions of adsorption and desorption of water on zeolite, activated charcoal, silica gel and porous aluminium silicates were studied. The kinetics of adsorption/desorption were investigated using non-isothermal methods: DTG,

EGA, and DSC. Surface heterogeneity determines the shape of peaks under isothermic and non-isothermic conditions. The mechanism of the process of water adsorption and desorption from zeolites is complex. Other adsorbents are characterized by simple one-stage kinetics. Kinetic parameters of the activation energy (E) and preexponential factors in all cases depend upon the coverage degree (θ). Good agreement was obtained between the calculated dependence $E(\theta)$ and the experimental sorption heat.

III-4. KINETICS OF D₂O – H₂O EXCHANGES ON ZEOLITES

R. Srejić, V. Dondur and D. Vučelić

*Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science,
Belgrade University, Belgrade*

A new NMR method was established for measuring the kinetics of processes which occur between two relaxation phases with different longitudinal relaxation times (T_1). This method was applied to the isotope exchange of sorbed water on type-A zeolites. The process of isotope exchange in D₂O – H₂O takes place in three stages. In the first stage the half time of reaction is 60 s; 5 minutes for the second and more than 10 minutes for the third. The rate constant could be determined only for the third process and was a complex function of the temperature. This temperature function depends on the type of zeolite and cation. On the basis of kinetic data, a possible mechanism was discussed.

III-5. MECHANISM OF THE RAPID PROCESS OF ION EXCHANGE ON Y TYPE ZEOLITE

B. Adnadjević, R. Dimitrijević and B. Miočinović

*Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science,
Belgrade University, Belgrade*

A method was found for fast and complete counter-ion exchange on Y type zeolite. Based on X-ray, IR and DTA results, structural (ion redistribution, distortion of elementary cell) and physico-chemical changes were proposed. Thermodynamic and kinetic parameters were defined for corresponding stages of the ion exchange process. A possible model of the ion exchange process on Y type zeolite was discussed.

III-6. THE CRYSTALLIZATION MECHANISM OF MODIFIED NaA ZEOLITE

Z. Filipović and B. Adnadjević

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The crystallization mechanism of a modified zeolite which substitutes NaTPP in detergents was investigated. Using X-ray, DSC, IR, and NMR methods, chemical and structural changes were followed in the initial solution as well as in the NaAlSi-gel formed during the NaA detergent zeolite crystallization process. Kinetic parameters (activation energy, order of reaction, preexponential factor, growth factor) of the crystallization processes were established. A model was proposed in which the Na ion has a main role in the crystallization mechanism.

III-7. THE CRYSTALLIZATION MECHANISM OF NaY ZEOLITES

V. Rakić and B. Adnadjević

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The crystallization mechanism of NaY zeolites was examined. The crystallizations for NaY were found to be dependent on the size of the silicate component globules. The physico-chemical parameters (activation energy, temperature, crystallization time, concentration and ratio of components) for different globular sizes were determined.

III-8. DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA OF CARBON FIBRES

S. Mentus and A. Vukov

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and The Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The mechanical behavior of composite materials based on carbon fibers depends on the surface development of the fibers. The determination of the specific surface area of carbon fibers by adsorption methods requires a complex technique. In this contribution the theoretical grounds of a rapid and simple method of determining the specific surface area of carbon fibers are given, based on the determination of the electric capacity of the carbon fiber/electrolyte interface, and also some practical results on carbon fibers produced by the Boris Kidrić Institute.

III-9. INVESTIGATION OF THE NUCLEATION ACTIVITY OF THE ANTI-HAIL REAGENT RTG-10

S. V. Mentus

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Due to considerable activity as an ice forming reagent in supercooled water vapour, silver iodide is widely used in the hail suppression field in Yugoslavia and abroad. The reagent RTG 10 was successfully applied in our country during the three last anti hail seasons. The method of determining its nucleation activity, the results of activity determinations at -10°C in the course of several months and the activity dependence on temperature are presented.

III-10. ANTHRACITIC COAL-LIKE MATERIAL IN THE LATE PRECAMBRIAN CHERT

D. Dojčinov, N. Z. Pavlović and P. I. Premović

Faculty of Science, Niš University, Niš

The Late Precambrian chert of the Paradise Creek Formation (ca. 1.6×10^9 years old, Queensland, Australia) contains an exceptionally high amount of complex aromatic paramagnetic species with free radical character. Their presence in this deposit constitutes evidence for anthracitic coal material implying the occurrence of primitive protovascular plants in the early Proterozoic of the Paradise Creek region of Australia.

II-11. VANADIUM IN SHALY-TYPE MARINE SEDIMENTS OF LA LUNA MARA AND GRENZBITUMENZONE FORMATIONS

M. S. Pavlović and P. I. Premović

Faculty of Science, Niš University, Niš

The vanadium and vanadyl content of ancient shaly-type sediments of La Luna Mara (Late Cretaceous, ca. 1.6×10^8 years old, Maracaibo, Venezuela) and Serpiano (Middle Triassic, ca. 2.0×10^8 years old, Tessin, Switzerland) formations were determined. The results indicate that vanadium is partly in vanadyl form. The high vanadium content is related to volcanic-sedimentary processes.

III-12. THE NATURE OF SORBED WATER ON POROUS GLASS**B. Adnadjević and D. Vučelić***Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The sorbed water spectra, spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation times at different temperatures were determined using pulse NMR spectroscopy. The determinations were made at different coverage degrees on porous types of glass with pore diameters of 750, 1200, 2200, 5000, and 1000 nm. Based on these results a hypothesis about the nature of sorbed water on porous glass was suggested. According to this hypothesis the melting point of water on porous glass is decreased for 60 K. The transition is in between phase transitions of the first and second order. The behaviour of the relaxation system can be explained by the existence of a fast exchange between two NMR phases.

III-13. ENERGY BALANCE OF ION/MOLECULE REACTIONS 10/20 IN MASS SPECTROMETRY

T. Ast

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Ion/molecule reactions of the type $A^+ + N \rightarrow A^{2+} + N + e^-$, where A^+ represents a monatomic ion formed in the ion source of a mass spectrometer, and N denotes an atom or molecule of a collision gas (usually nitrogen), have been studied for a variety of elements throughout the periodic table, including rare gases, halogens, non-metallic and metallic elements. The energy balance of these reactions enables the determination of double-ionization energies of the species studied; furthermore, the presence of excited electronic states of A^+ ions has been observed in many cases, pointing to the fact that these reactions can be used for determining the energy profile of the ion beam.

III-14. INVESTIGATION OF CONDITIONS FOR THE DETECTION OF C-CONTAINING SPECIES IN D. C. ARC PLASMA

J. Radić—Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The partial pressures of various carbon containing molecules and radicals in air plasma in the presence of 1% and 10% carbon in the temperature range 273 — 6000 K were calculated. By means of the results it was possible to interpret the detection conditions for particular molecular bands (CN, C_2 , C_3 , ...) in the d. c. arc plasma.

**III-15. EFFECT OF ANTIOXIDANT TYPE ON THE DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYETHYLENE BASED FORMULATIONS, UNIRRADIATED AND IRRADIATED BY GAMMA RAYS.
I. THERMAL AUTOXIDATION**

O. Gal, Lj. Novaković, V. Marković and V. T. Stannett

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and North Carolina State University, Raleigh, USA

In the present paper the influence of the nature of the antioxidant (hindered phenols and organic compounds containing a sulphur atom) on the thermooxidative stability of low density polyethylene was studied. By measuring the oxidation induction time, rate of autoxidation and rate of polymer degradation in formulations with different types of antioxidants, unirradiated and irradiated by gamma rays up to 200 kGy, the comparative retardation of the thermooxidative degradation was considered.

**III-16. EFFECT OF ANTIOXIDANT TYPE ON THE DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYETHYLENE BASED FORMULATIONS.
II. RADIATION CROSSLINKING**

O. Gal, V. Marković, Lj. Novaković and V. T. Stannett

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade and North Carolina State University, Raleigh, USA

In the development of radiation crosslinked polyethylene it is recognized that the addition of antioxidants for thermooxidative stabilization inhibits the formation of crosslinks during irradiation. In the present work the effect of the type of antioxidant (hindered phenols and organic sulphur compounds) on crosslinking induced by gamma irradiation (up to 300 kGy dose) in a low density polyethylene was studied by measuring the solubility of the irradiated formulations.

**III-17. RADIATION EFFECT ON LINEAR LOW PRESSURE
LOW DENSITY POLYETHYLENE**

V. Marković, A. Šafran, D. Babić and Lj. Novaković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Recently a low pressure process was developed for the production of low density polyethylene (LPLDPE) with superior mechanical properties in comparison to standard high pressure low density polyethylene (HPLDPE). This is mainly due to a different molecular structure characterized by the absence of long chain branches. This work was undertaken in order to show how these materials are affected by radiation. Gel-dose curves were determined for two materials with different types of short branches and molecular weight distributions at sub-gel doses. In addition, the thermal and viscoelastic properties were measured in a wide absorbed dose range.

III-18. CATALYTIC OXIDATION OF SO₂ IN MOLTEN SALTS

M. V. Šušić, S. V. Mentus and M. M. Dojčinović

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

The oxidation of SO₂ in a molten mixture of alkaline sulphates by the addition of catalytically active metal compounds was investigated. The catalytic activity was observed after the addition of V₂O₅, Fe₂O₃, FeSO₄, CuSO₄, CrO₃, i. e. the addition of cations of changeable valence, and was not observed after the addition of Al₂(SO₄)₃. On that basis a mechanism of catalysis was proposed, as an oxidoreduction process in a complex redox system.

III-19. DEGRADATION OF CATALYSTS IN THE PROCESS OF HIGH-TEMPERATURE CONVERSION OF LOW HYDROCARBONS

N. N. Jovanović, L. G. Valčić and V. M. Stanković

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Comparative investigations were made of the features of both unused samples and totally deactivated samples, which were applied in an industrial process of high temperature conversion of low hydrocarbons, as well as samples of catalysts which were exposed to accelerated aging under laboratory conditions. It was found that carbon deposits on the surface of the catalysts, porous structure degradation and concentration reduction of the active component due to interaction with the carrier contribute to the deactivation of the catalyst.

III-20. RED MUD AS A CATALYST FOR COAL LIQUEFACTION

B. R. Aleksić, B. D. Aleksić, B. Marković and V. Kosanović

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

In order to investigate the possibility of replacing commercial cobalt- or nickel-molybdenum catalysts by homemade more economic catalysts, samples of red mud from all of our bigger deposits were taken into consideration. Chemical, structural and thermal properties of various samples important for catalytic hydrogenation were compared. The study of experimental conditions for the hydrogenation of domestic coal in a batch reactor was undertaken.

III-21. COMPARATIVE INVESTIGATION OF NATURAL MAGNETITES AS A BASE FOR AMMONIA SYNTHESIS CATALYSTS
II. THE PROPERTIES OF MAGNETITE FROM KOPAONIK

B. Aleksić, M. Grujić, V. Kosanić and S. Ivković

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Mines of Majdanpek, Majdanpek

In the scope of a comparative study of the properties of Yugoslav and foreign magnetites, samples from Kopaonik were investigated. Further determination of the properties of magnetite from Majdanpek and samples from Sweden and the USSR confirmed the previous conclusion about the possibility of using Yugoslav magnetite as a base for ammonia synthesis catalysts.

III-22. THE INFLUENCE OF THE SUPPORT PREPARATION MODE AND ORIGIN ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF Fe/MgO-TYPE CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

P. Putanov, E. Kiš and G. Bošković

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Three catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of the Fe/MgO-type with approximately 10 mass % of iron were prepared. Depending on the support preparation mode and origin, significant differences in the structure and texture of the samples were observed by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. The ensued differences were also of noticeably influence on the catalytic properties of the systems, which was evident from their different activity and selectivity. By means of gas chromatography, various low-molecular hydrocarbons were registered. The activity was measured in a well-mixing differential reactor under the conditions close to industrial ones.

III-23. ADIABATIC DIFFERENTIAL SCANNING MICRO-CALORIMETER

D. Karaulić, V. Vučelić and D. Vučelić

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

A new model of an adiabatic differential scanning calorimeter adapted for biological systems was constructed. The calorimeter operates under non-isothermal and adiabatic conditions. The reaction takes place in a cell which is under non-isothermal conditions. Protected from ambient temperature by three adiabatic shields electronic control enables gradual change from the cell temperature to room tempe-

ature. The construction enables measurements of heat effects of biopolymers in the region of (273–403) K, and continual heating with rates of 0.1, 0.2, 1 and 2 K/min. The volume of the measuring cell is 0.2–0.6 cm³ which is unusual for known systems. Such a volume facilitates the recording of heat effects as low as 1×10^{-7} J.

III-24. PHASE TRANSITIONS OF WATER IN BOUNDARY LAYERS

V. Vučelić and D. Vučelić

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade

On the basis of NMR and DSC investigations it was established that the melting point and boiling point in boundary layers shifts by 40–60 K compared to corresponding transitions of „free water“. Generally, this transition approaches second order transitions ($\Delta H = 0$). A hypothesis was proposed as to the phase transition mechanism of water in boundary layers on the basis of cooperative phenomena.

III-25. HIGH TEMPERATURE PHASE TRANSFORMATION IN A- AND Y-TYPE ZEOLITES

D. Arandjelović, B. Adnadjević, D. Vučelić and V. Dondur

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

An examination was made of high-temperature (1080–1480°C) phase transformations in NaA, LiA, and MgY zeolites. It was found that NaA and LiA undergo transformations into structures similar to carnegite and MgY into a cordierite like structure. The kinetics of phase transformations were followed using X-ray, DTA, and IR measurements. Basic kinetic and energy parameters were determined. On the basis of these parameters a phase-transformation mechanism was hypothesized.

III-26. IDENTIFICATION OF MELANIN USING DSC

R. Bona, B. Simonović, V. Vučelić, J. Hranisavljević, T. Wilczok and D. Vučelić

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute of Physics and Chemistry, Sosnowiec, Poland

The thermal analysis of natural and synthetic melanins was carried out. All melanins are characterized by endothermic peaks in the (223–473) K region.

Natural melanins originated from banana peels, human hair, and bovine eyes. Synthetic melanins were obtained from tyrosine, DOPA, catechol, thyramine, and epinephrine by autooxidation or enzyme catalysis. Different melanins can be identified on the basis of their thermograms.

III-27. THERMAL RELAXATION OF MELANIN

R. Bona, B. Simonović, V. Vučelić, J. Hranisavljević, T. Wilczok and D. Vučelić

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute of Physics and Chemistry, Sosnowiec, Poland

Thermograms of melanin obtained using the DSC method show specific thermal effects in the (323–353) K region. These effects were found to be reversible. The peak intensities show time dependence due to thermal relaxation phenomena. The kinetics of the thermal relaxation of melanin between (323–353) K was examined. In the case of melanin from banana peels, relaxation is fully reversible for 20 hours at room temperature. It was assumed that these effects are due to the change in the space arrangement inside the melanin macromolecules.

III-28. A NEW METHOD FOR CALCULATING VIBRATION–ROTATION ENERGY LEVELS IN TRIATOMIC MOLECULES

M. Mladenović and M. Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

A new form of the vibration-rotation Hamiltonian for triatomic molecules was developed. It is also convenient for the treatment of isomerization reactions. A method is proposed for calculating energy levels corresponding to large amplitude bending vibrations. It is based on expansions of kinetic and potential energy operators, as well as wave functions, into Fourier series.

III-29. THEORETICAL ANTICIPATION OF THE STRUCTURE OF THE HNO^+ ELECTRONIC SPECTRUM

M. Perić, J. Fejzo and M. Mladenović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

There are indications (Herzberg) that an unidentified band system could be caused by a transition between the two lowest lying electronic states of the HNO^+ radical. In order to check this hypothesis, *ab initio* calculations of the vibronic and rotation energy levels in the $^2\Pi$ state of HNO^+ were performed. The results of these calculations speak in favour of the mentioned assumption.

III-30. CALCULATION OF THE RATE CONSTANT FOR THE REACTION $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ BY MEANS OF THE *AB INITIO* METHOD

M. Mladenović and M. Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The *ab initio* (SCF and CI) method was applied in order to get the potential surface for the isomerization reaction $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$. The vibration-rotation energy levels were calculated; they were used for calculating the rate constant according to the RRKM theory. The values of the rate constant for a number of various temperatures and pressures are presented.

III-31. RELAXATION PROCESSES OF GROUP VI HYDRIDES

Š. Miljanić

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The influence of molecular properties on the vibration-to-translation and rotation (V-T, R) energy transfer of group VI hydrides was studied both experimentally and theoretically. The transfer probabilities were measured by the method of laser-induced vibrational fluorescence and compared to the values obtained by theoretical calculations. A semi-classical theory modified here was employed. The agreement between experimental and calculated probabilities was very good.

III-32. „ELECTRON DISTRIBUTION DIFFERENCE“ SEEN AS A DIGITAL FILTER

D. Golobočanin, O. Nešković, M. Miletić, M. Veljković and K. F. Zmbov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The Electron Distribution Difference (EDD) and the Inverse Convolution Procedure of Vogt and Pascual (VP) were tested and found to remove the effects of the high energy tail of the Maxwellian part of electron energy distribution. It was shown that the EDD and VP methods, widely applied in mass spectrometry, were exactly equivalent to a digital filter, including even the end-effect corrections.

III-33. DECONVOLUTION OF IONIZATION EFFICIENCY CURVES BY SOLVING A SYSTEM OF LINEAR EQUATIONS

J. Csomer, D. Golobočanin, M. Miletić and K. Zmbov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

A method of deconvolution of efficiency ionization curves was developed. Two approximations were made: 1. The discrete electron Maxwell distribution function was used. 2. It was supposed that the ionization efficiency curve was linear beyond the measured interval. Then a linear equation system was set up, which was solved by the Gauss method. The described method was especially convenient when the signal-to-noise ratio was high.

III-34. MATHEMATICAL SMOOTHING OF MASS SPECTROMETRIC DATA

O. Nelković, D. Golobočanin, M. Veljković, M. Miletić and K. F. Zmbov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

A special problem associated with the analysis of ionization efficiency curves is the considerable noise contained in useful data: ionization efficiency data measured by a pulse counting technique, often exhibit scattering from channel to channel. By mathematical smoothing, it is possible to remove most of this scattering and the present work reports the application of various methods of data convolution. Some methods are shown to work sufficiently well, and the benefits of using smoothed data in further data analysis are discussed.

III-35. THE DISSOLUTION KINETICS OF INTERMETALLIDES OBTAINED BY CATHODIC DEPOSITION FROM MOLTEN SALTS

S. V. Mentus and M. V. Šušić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

By the cathodic deposition of zinc and lead from molten salts on a platinum electrode, surface reactions occur, and intermetallic compounds are formed, causing the anodic dissolution of the deposited metal to occur in several steps. The kinetics of dissolution was observed in order to explain the nature of intermetallic reactions.

III-36. THE COMPLEX RESISTANCE OF THE INTERFACE BETWEEN 0.6AgI · 0.4Sb₂S₃ SOLID ELECTROLYTE AND A CARBON ELECTRODE.

S. P. Gajinov, S. V. Mentus and M. V. Šušić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The solid electrolyte 0.6AgI · 0.4Sb₂S₃ shows a glassy structure. The electric conductivity of the electrolyte formed as pellets obtained by pressing the powdered electrolyte or by treatment of the compact glassy bulk, was measured. In both cases carbon electrodes were used. The complex resistance diagram course indicates that in the first case it is possible and in the second case impossible to accurately determine the double layer capacitance of the electrode/electrolyte interface. Dispersion of the real part of the complex resistance was observed in both cases in the entire range of frequencies used, 1–50 kHz.

III-37. THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF CADMIUM IN ALKALINE MEDIA

D. Jovanović and Z. Dimitrijević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Chemical Power Sources Institute, Belgrade

The cathodic and anodic reaction of cadmium was investigated in solutions of potassium hydroxide in the range 1–7 mol dm⁻³ and potassium carbonate to a total concentration of potassium of 7 mol dm⁻³. It was shown that these reactions occur through a film of poorly soluble species which are formed on the electrode surface, and the possible reaction mechanism was discussed. The dependence of the activation potential of cadmium on the activity of potassium hydroxide, as it was found, was in good accordance with the theoretical predictions.

IV. ANALYTICAL CHEMISTRY

IV-1. TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS CONTAINING A SPARINGLY SOLUBLE DIPROTIC ACID AS THE SECOND PHASE

T. J. Janjić, L. B. Pfenndt and **M. B. Pasulj**

Faculty of Science and Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

Two-phase buffer systems consisting of a sparingly soluble diprotic acid and its saturated aqueous solution (buffered phase) were investigated. Analogous two-phase buffers with monoprotic acids were described earlier¹. Theoretical considerations have shown that the buffer capacity of the investigated buffers depends on the pH of the solution, on the solubility of the investigated acid in water and on its strength. The characteristic property of the buffers of this type is a very high buffer capacity within a narrow pH range. Besides, the effect of dilution was considered as well. Theoretical considerations were experimentally verified on four buffer systems containing 1,2-, 1,3- and 1,4-benzene dicarboxylic acids and 1,6-hexane dicarboxylic acid.

IV-2. APPLICATION OF THE „SITTING“ MERCURY ELECTRODE FOR COMPLEXOMETRIC POTENTIOMETRIC TITRATIONS

B. Vučurović and M. Stojanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The potentiometric variant of complexometric titrations is widely applied in current analytical practice, particularly using mercury as the indicator electrode which enables determinations of a large number of elements. In this work, the investigations of the applicability of the „sitting“ Hg/SCE system for direct determinations of mono-, two- and three-component admixtures of different ions using EDTA as the titrant are reported. The influence of pH, concentration and the addition of mercury (II)-complexonate on the shape of the titration curves and the accuracy of the results were checked. Besides, because of the special peculiarities of aluminium and chromium, the influence of these metals on the determinations of mono- and two- component systems of determinants were investigated. It appeared that the „sitting“ Hg/SCE system could successfully be applied for direct EDTA titrations of mono-component systems, as well as for differential titrations of two- and three-component systems. The presence of aluminium and chromium should be avoided in all cases, while the pH value and the concentrations play an important role in the shape of the titration curves and the accuracy of analysis.

IV-3. BIPOTENTIOMETRIC TITRATIONS OF REDUCTANTS WITH MANGANESE(III) AND (IV)

T. Pastor and M. Antonijević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Technical Faculty, Belgrade University, Bor

Conditions for the preparation and stability of standard manganese(III) and (IV) solutions were investigated. Titrations of iron(II), oxalate, hexacyanoferrate(II), arsenic(III) and hydroquinone in the presence of polarized platinum electrodes were carried out in solutions of sulphuric and hydrochloric acids. The reaction of arsenic(III) with oxidants was catalysed by osmium (VIII) oxide solution. Their reversibility of the investigated redox pairs depends on the potential difference used for the polarization of the indicator electrodes, as well as on the composition of the solution. Inverse titrations were carried out only in sulphuric acid solutions because hydrochloric acid reduces manganese(IV). Good and reproducible results were obtained by the method described.

IV-4. A CONTRIBUTION TO THE APPLICATION OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

M. S. Jovanović, V. M. Jovanović and M. Djikanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Metallurgy, Titograd University, Titograd

The research aim was to find out the most suitable sensor for the Yugoslav made multi-purpose ion-selective electrode body GPE 201.801, for Ag^+ as the primary ion. The behaviour of an imported selective electrode sensed with a monocrystal of Ag_2S , was compared with those of GPE electrodes activated with powders of either Ag_2S mixed with silver halides, or with admixtures of Ag_2S with sulphides of other heavy metals. The investigations were made in Ag^+ ion solutions, the pAg values ranging from 1 to 8. It was shown that for any silver ion-selective electrode, the relation $E/p\text{Ag}$ extrapolated to pAg 0, satisfied theoretical values if $E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$, was substituted with $E^0_{\text{Ag}_2\text{S}}$, for this time, a semiconductive sparingly soluble silver salt was used as the electroactive material. The slope of $E/p\text{Ag}$ towards higher pAg values was near to 59 mV/pAg unit, being somewhat better if the electrodes were sensed with sulphide powders rubbed into a hydrophobized graphite matrix in relation to the electrode with a monocrystal of Ag_2S as the sensor. It can be concluded that the GPE multi-purpose ion-selective electrode for silver, stands side-by-side with the imported one.

IV-5. METHYL METHACRYLATE-BASED BROMIDE-SELECTIVE ELECTRODES

T. Paster and K. Kalajdžievski

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje

Methylmethacrylate-based bromide-selective electrodes with solid internal contacts were prepared. The content of the active material — silver bromide, or mixture of silver bromide with silver sulphide — in the membranes was 45–90%. The resistance of the electrodes decreases as the content of silver bromide, or the ratio of silver sulphide to silver bromide increases. The calibration curves of the electrodes were taken in standard solutions of potassium bromide containing 0.1 mol dm^{-3} potassium nitrate. The lower limit of Nernstian response and the IUPAC detection limit of the electrodes were determined. The dependence of the electrode potentials on temperature was also determined. The selectivity coefficients of the electrodes were found in the presence of the following interfering ions: chloride, chromate, hexacyanoferrate (II) and arsenate. The response time of the electrodes varies from a few seconds to 15 minutes depending on the membrane composition and concentration of the investigated solution. With the prepared electrodes analytical determinations both by direct potentiometry and by potentiometric titrations were performed. The obtained results were satisfactory.

IV-6. EVALUATION OF TWO KINETIC METHODS FOR CREATININE DETERMINATION IN SERUM USING DERIVATIVE SPECTROSCOPY

P. Jović

Military Medical Academy, Belgrade

There are several different photometric methods for serum creatinine determination. Most of those are based on the colour reaction with alkaline picrate (Jaffe, 1886). This reaction, however, is not completely specific and a number of substances present in serum are known to interfere and increase the colour yield. To overcome this problem, some authors recommend the kinetic determination of creatinine. In this work two kinetic methods for creatinine determination in serum without preliminary deproteinization were examined. The rate of formation of creatinine picrate in the examined samples was followed by recording the second-derivative spectra during 10 minutes from the start of the reaction. In this way the maximum and minimum and the inflection points corresponding to the interfering substances were obtained. The results of comparative creatinine determinations in serum by two kinetic methods will be discussed.

V. BIOCHEMISTRY

V-1. QUANTITATIVE DETERMINATION OF BIOMETALS IN AN ONION SEED (*Allium cepa* L.)

B. Grujić—Injac, R. Kapetanović and N. Rakićević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Science, Priština University, Priština

As allynase is responsible for the biosynthesis of allylicin, the chemical composition of which is a phosphorous-pyridoxal-proteide, it was interesting to get acquainted with the bioelements of a seed of *Allium cepa* L. because for catalytic action the presence of certain metallic ions, particularly bivalent ions such as zinc and magnesium, is necessary. For the quantitative determination of bioelements in an onion seed atomic absorption spectrophotometry and the emission method were used. The materials were destroyed by dry-ashing at 550°C and wet-ashing with a 2:1 perchloric-nitric acid mixture. Of the biogenic elements larger amounts of calcium, potassium, sodium and magnesium were found and of the microelements iron, manganese and zinc were most represented. Cadmium was found more in materials treated with the acid mixture than by dry-ashing which can be explained by cadmium volatilization. In all cases chromium was discovered in traces.

V-2. ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF SERUM PROTEINS PRESENT IN THE URINE OF PATIENTS WITH RENAL TUBULAR DISORDERS

N. Veličković, P. Bray and J. Hranisavljević

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade

The urine of patients with renal tubular disorders is characterized by the presence of specific serum proteins with molecular weights of 10,000—50,000. These include, among others, β_2 -microglobulin (β_2 -M), α_2 -microglobulin (retinol binding protein - RBP), lysozyme, and albumin. Urine was used from a patient who earlier underwent kidney transplantation and was in the graft rejection phase. The isolation of two essential proteins which clearly characterize tubular proteinuria, β_2 -M and RBP, was part of the experiment. The isolation procedure used was a modification of well-known methods, and consisted of successive permeation chromatography (2x) and ion exchange chromatography. The purity of the isolated

proteins was checked spectroscopically, by amino acid analysis, disc electrophoresis, and immunodiffusion employing rabbit antihuman β_2 -microglobulin. A quantitative ratio of the before-mentioned proteins in urine was established, and this ratio was shown to be constant for the case in question.

V-3. CHARACTERIZATION OF DOPAMINE RECEPTORS OF THE BOVINE NUCLEUS CAUDATUS

V. Šoškić, D. Trajković, J. Petrović and M. Kidrič

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade

Dopamine receptors of the bovine nucleus caudatus, representing the brain structure significantly enriched in these receptors were studied by Scatchard plot analysis, using tritiated dopamine as the specific ligand and unlabelled dopamine and haloperidol as competitors for the binding sites. The K_d for D_1 receptors, calculated on the basis of the data obtained with unlabelled dopamine as the competitor was $117.2 \mu\text{mol}$ ($B_{\text{max}} = 1.08 \text{ nmol/mg protein}$). Such a high K_1 value pointed out to the presence of numerous unspecific dopamine binding sites of low affinity. This was checked in separate experiments using haloperidol as a specific dopamine competitor. The K_d value for D_1 receptors obtained in these experiments was $8.9 \mu\text{molar}$ ($B_{\text{max}} = 2.9 \text{ pmol/mg protein}$), demonstrating that unlabelled dopamine should not be used as a competitor in such experiments. The K_d value for D_1 receptors was 2.85 nmol ($B_{\text{max}} = 12.95 \text{ pmol/mg protein}$). These values are of the same order of magnitude as those obtained by several other authors working on dopamine receptors of some other biological systems.

V-4. INFLUENCE OF SOME AGONISTS AND ANTAGONISTS ON DOPAMINE BINDING TO SPECIFIC RECEPTORS OF THE BOVINE NUCLEUS CAUDATUS

D. Trajković, V. Šoškić, J. Petrović and G. Matić

Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade

The binding of dopamine to specific receptors of the bovine nucleus caudatus in the presence of epinephrine, norepinephrine and isoproterenol as dopamine agonists, and in the presence of haloperidol, chlorpromazine, metaclopramide and sulpiride, as antagonists of this catecholamine was studied. At the same time the effect of ergosinine and dihydroergosinine on the extent of dopamine binding to specific D_1 receptors was examined. All agonists used, as well as haloperidol and chlorpromazine strongly inhibited the binding of dopamine to D_1 receptors at low concentrations ($10^{-6} - 10^{-5} \text{ mol/l}$), while metaclopramide, sulpiride, ergosinine and dihydroergosinine acted in a similar manner at much higher concentrations (10^{-4} mol/l). These data suggest that metaclopramide, sulpiride and both ergoline derivatives used bind preferentially to dopamine D_2 receptors.

V-5. ABUNDANCE OF DOPAMINE RECEPTORS IN DIFFERENT SYNAPTOSOMAL FRACTIONS OF THE BOVINE NUCLEUS CAUDATUS

V. Šoškić, J. Petrović, D. Trajković, M. Kidrič and G. Matić

Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade

Crude synaptosomal membranes isolated from the bovine nuclei caudata were subjected to discontinuous sucrose density gradient centrifugation. The abundance of dopamine D₁ and D₂ receptors in individual synaptosomal fractions was examined using dopamine as a specific ligand and spiroperidol as a specific dopamine antagonist. It was found that all synaptosomal fractions contain certain amounts of both subclasses of dopamine receptors, but the fractions sedimenting at 0.9 and 1.0 mol/dm³ sucrose under the experimental conditions applied were especially enriched in both D₁ and D₂ receptors. The microsomal fraction also contained a significant amount of dopamine receptors, very probably due to the presence of small-size synaptosomes sedimenting together with microsomes under the experimental conditions used. These results show that synaptosomal fractions sedimenting at 0.9 and 1.0 mol/dm³ sucrose may be successfully used as a source of dopamine receptors for more precise biochemical characterization of these receptors.

V-6. EFFECT OF SOME ERGOLINE DERIVATIVES ON THE ACTIVITY OF DOPAMINE RECEPTORS BOUND TO ADENYLATE CYCLASE

J. Petrović, V. Šoškić, D. Trajković and M. Kidrič

Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade

It is well documented that several ergoline derivatives specifically interact with dopamine D₁ receptors. Similar to dopamine they trigger numerous biochemical events inside the cell. Increase of membrane-bound adenylylase (CE 4.6.1.1) activity is among one of the first changes following their interaction with D₁ receptors. In this work changes of adenylylase activity were examined after the interaction of ergosine, dihydroergosine, ergosinine, bromo-ergosine and 2-chloroethyl-dihydrolysergic acid methyl ester with D₁ receptors contained in the synaptosomal fraction of the bovine nucleus caudatus. Dihydroergosine and ergosinine acted as strong stimulators of adenylylase activity at very low concentrations, while ergosine and 2-chloroethyl-dihydrolysergic acid methyl ester were found to be absolutely inactive in this respect. Bromo-ergosine expressed a certain increase of this enzyme activity but at relatively high concentrations. Correlation of the chemical structure of ergoline derivatives used and biochemical changes observed will be discussed.

V-7. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF H_2O_2 AND $KMnO_4$ ON THE ULTRAWEAK LUMINESCENCE OF MAIZE ROOTS

S. Štrbac, M. Jeremić, Ž. Vučinić and Č. Radenović

Maize Research Institute, Belgrade and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Very weak light emission from biological systems known as „ultraweak luminescence“ (UL) is a widespread phenomenon which accompanies many living processes. The effect of H_2O_2 and $KMnO_4$ on the UL of maize roots was investigated. Both agents intensify UL. At lower concentrations, the intensity enhancement is linear. The intensity of UL emitted from roots treated with $KMnO_4$ shows a maximum at a certain concentration. It was found that the total UL originates from three different first-order reactions. The rate constants were determined. Ascorbic acid inhibits the fastest reaction completely, while it has no effect on the other two reactions. An explanation of the results obtained is given.

V-8. TRANSPORT ACROSS THE CELL MEMBRANE OF AVIAN ERYTHROCYTES

V. Leskovac, S. Trivić, D. Peričin, M. Stupar and Lj. Murgul

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The cell membrane of avian erythrocytes serves to mediate the transport of substances and information; information is transported via the cellular membrane by different means. In this communication we report the transfer of information into the cells by two means: a) by β -adrenergic substances via β -adrenoreceptors and cAMP, and b) by adenosine via Na, K-dependent adenosine triphosphatase. β -Agonists modulate the rate of potassium transport across the cell wall. Usually, β -agonists activate both the influx and efflux of K^+ from the cells; under special experimental conditions they are able to inhibit the rate of K^+ -efflux from the cells. Adenosine is a potent inhibitor of Na,K-ATPase; it is taken up by the cells and effectively inhibits the enzyme by acting on the inner face of the cell membrane Na,K-ATPase. Both types of substances, β -agonists and adenosine, serve as extracellular information, able to regulate the activity of the cell membrane potassium transporting machinery.

V-9. HYDROGEN BIOPRODUCTION

J. Jakševac, Lj. Majdanac, M. Varadi and S. Kapor

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Institute for Application of Nuclear Energy in Agriculture, Belgrade

Recently increasing attention is being paid to hydrogen as an energy source due to its many advantages over other energy sources. Currently regarding the possibilities of obtaining this gas, research is being carried out concerning hydrogen bioproduction. In this work the bacteria *Clostridium butyricum* was investigated

for the production of hydrogen, a culture that in comparison to most of the tested bacteria of the genus *Clostridium* was the most active. The influence of the medium content (thioglycolate bouillon, RCM-bouillon, medium according to Peck and Gest, medium according to Karube and some modifications of VL-bouillon) on the formation of molecular hydrogen and its production by means of the immobilized cells of this bacteria was investigated. The cells were immobilized in agar. The influence of the agar concentration was investigated as were the influence of the temperature and pH of the system. The formation of hydrogen was followed by the manometric technique in a Warburg apparatus.

V-10. INFLUENCE OF SUBSTITUTION OF MALT WITH CORN GRINDS ON THE BREWERY YEAST ENERGY VALUE

S. Šiler and J. Baras

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the substitution of malt with corn grinds in beer production on the brewery yeast energy value was investigated. The malt was substituted with corn grinds 10, 20, 30, 40 and 50%. The yeast quality was considered in regard to its application as animal feed. It was found that dry brewery yeast has a high energy value of 19.3 kJ/g of dry substance and that it increases with an increase in the corn grinds fraction in the charge. Besides the total energy value, an increase of the following parameters was found: the metabolizable energy, total digestible nutrients and net utilized energy. The value of the dry brewery yeast starch equivalent was between 69 and 72 depending on the corn grinds fraction and the kind of cattle using it as a feed.

V-11. INFLUENCE OF SUBSTITUTION OF MALT WITH CORN ON THE QUALITY OF BREWERY TRUB

S. Šiler and J. Baras

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The quality of brewery trub is highly influenced by the nature and quality of raw materials used in beer production. Since brewery trub is used as animal food and in the past years as human food as well, it is important to know the influence of the composition of raw materials used in beer production on its quality. For that purpose malt was substituted with corn 10, 20, 30, 40 and 50%. It was found that the carbohydrate and lipid contents in the brewery trub increase as the corn fraction in the charge increases. Also, an increase of the corn fraction in the charge increases. Also, an increase of the corn fraction in the trub was followed by a decrease in the raw fiber content and an increase in the total energy value from 2060 kJ/100 g of dry substance to 2140 kJ/100 g of dry substance. In addition, the following characteristic parameters were increased: total digestible nutrients, metabolizable energy, net used energy and starch equivalent. The substitution of malt with corn has no significant influence on the value of the energy coefficient.

VI. CHEMICAL ENGINEERING

VI-1. DESIGN STRATEGY AND PHILOSOPHY OF EXTRACTORS FOR URANIUM RECOVERY FROM THE PHOSPHORIC ACID PROCESS

R. Stevanović

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The principles of design philosophy and strategy of extractors, which have recently been published, are briefly described in this article. Using these principles and taking into account the specificities of uranium recovery from the phosphoric acid process published in the literature, the procedure of extractor design for the first-cycle of uranium extraction is proposed. Using the published data for extraction isotherms, kinetic data for extraction and stripping, the preliminary selection of extraction equipment types for this process is completed. The selected equipment types are critically analysed and compared.

VI-2. EXPERIMENTAL CHECK OF THE CONCEPT OF THE PROCEDURE FOR AERODISPERSOID GENERATION OF VERY LOW CONCENTRATIONS BY THE ADSORPTION METHOD

S. Končar—Đurđević and S. Nemoda

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

For obtaining the continual flow of aerodispersoids of very low concentrations (up to 10 mg/m^3) of solid particles of micronic and submicronic sizes, equipment for the double successive dosage of powder that should be dispersed was constructed. In the first phase small quantities of the powder of determined granulometric composition are mixed with much larger quantities of bigger „inactive“ particles of suitable material; with this the first „dilution“ of the powders that will be dispersed is obtained. In the second phase this mixture of small mass flow rate, is introduced in to a stirring reactor. Due to impeller operation, particle separation occurs. By injecting small quantities of air in to the reactor the powder particles are drawn out and are afterwards added to a stream of secondary air of a significantly larger flow rate. In this way the second powder „dilution“ of very low concentrations is obtained. Both positive and negative characteristics of the described equipment are presented.

VI-3. ANALYSIS OF THE DESUPERHEATING OF VAPOURS IN MULTI-ZONE CONDENSERS

A. Tasić, M. Mihajlović, S. Šerbanović, D. Grozdanović, V. Valent and B. Đorđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Junior Technical College, Belgrade

The influence of the physical properties of fluids and of the geometric parameters of the apparatus have been analysed. These considerations are of importance in the design of the multizone condensers.

VI-4. MATHEMATICAL AND ELECTRICAL MODELLING OF CONVECTIVE HEAT TRANSFER ON FINNED SURFACES

D. Gajić, P. Stajčić and S. Cvijović

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

A method for the mathematical modelling of the temperature field and of the convective heat transfer coefficient distribution is presented. The model is based on experimental results obtained by examination of phenomena of convective heat transfer on finned surfaces. The results were checked and it was shown that differences between the model and experimental results were within satisfactory limits. An electrical model of convective heat transfer was also described and compared to the mathematical model and experimental results.

VI-5. ANALYSIS OF PARTICLE COLLECTION IN MOBILE BED SCRUBBERS

G. Vunjak—Novaković and D. V. Vuković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The mobile bed scrubber is a device with several beds of low density spheres fluidized in a countercurrent flow of gas and liquid. This type of contactor has been widely used in various industrial processes: gas absorption, gaseous emission control and/or particulate control. A design equation for the particulate collection efficiency is proposed, as a combination of Young's general equation and our own pressure drop correlation. An analysis of scrubber performance is presented and optimum operating conditions are suggested. It was shown that the particle collection efficiency of mobile bed scrubbers is comparable to that of Venturi scrubbers in the high energy region. However, mobile bed scrubbers are advantageous when both gaseous emission and particulate control are required.

VI-6. CENTRIFUGAL – WETTED GRID SCRUBBERS

R. Opavski

SOUR „Petar Drapšin“, Mladenovac

Exhaust gases leave furnaces by natural or forced draft. Natural draft depends on the height of the chimney and the surrounding atmosphere, and artificial or forced draft is maintained by ventilators and scrubbers. Furthermore, centrifugal scrubbers and their characteristics, wetted grid scrubbers and their characteristic, ventilators, their classification and characteristics are discussed. A scrubber that operated as a wetted grid one and after the removal of the wetted grid, functioned as a centrifugal scrubber, was discussed in detail. In conclusion a solution was given as to how the denoted scrubber could successfully operate as a centrifugal one.

VI-7. COMPARING THE EFFICIENCIES OF 30% PHOSPHORIC ACID PURIFICATION AGENTS

N. Pacović, B. Ristić, A. Tolić, M. Ristić, M. Bogosavljević and D. Spasojević

Belgrade University, Technical Faculty, at Bor

The investigations which were carried out in the field of crude, 30% phosphoric acid purification produced in the Industry of Chemical Products, Prahovo, are given. Various flocculating substances and activated charcoal were used. The parameters and agents contributing to the most effective phosphoric acid purification by the „leaf“ sampling procedure were established.

VI-8. EXTRACTION OF COPPER WITH LIX-REAGENTS FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS

A. Grizo, F. Poposka and **Ž. Trajčevska**

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The kinetics and equilibrium conditions of copper extraction from sulphuric acid solutions with the chelating extractants LIX 64N and LIX 65N were investigated. The experimental results arising from the investigation of equilibrium conditions, with both of the extractants, show that the acidity of the solution above pH 2.5 has no significant influence on the quantity of extracted copper. The influence of the initial concentration of the extractant is the same in both cases. LIX 64N is more efficient than LIX 65N. In both cases it was shown that chelate formation occurs with liberation of two hydrogen ions. The investigations of the kinetics, which were carried out only with LIX 64N, enable the determination of the order of the reaction relative to the copper concentration and hydrogen ion concentration, respectively. Using the macroscopic mass balance it was shown

that the extraction process, dependent on the acidity of the solution, occurs in two, respectively three periods. The first period, which is the shortest, is kinetically controlled, the second is characterized by mixed kinetics, i. e. this period is controlled by the rate of complex formation as well as by the rate of diffusion, while the third period is controlled by the rate of diffusion of copper toward the interface in the aqueous phase, as well as the rate of diffusion of the extractant toward the interface of the organic phase.

VI-9. SOME ASPECTS OF ENERGY SAVING IN DISTILLATION

J. Savković—Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Energy saving in distillation processes was studied based on thermodynamic analysis. The concept of thermodynamic efficiency in distillation was considered and an algorithm for its application derived. The developed method was tested on a laboratory and pilot-plant column. The optimization of energy conservation in distillation as a separative industrial process was performed. According to the developed algorithm a program tested off-line on a digital electronic computer was written.

VI-10. VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF TERNARY ASSOCIATED SYSTEMS WITH THE ASSOCIATION OF TWO COMPONENTS IN BOTH PHASES

J. Savković—Stevanović, B. Djordjević and A. Tasić

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

A thermodynamic model was proposed for the analysis of association effects in multicomponent systems with the association of several components in both phases. An algorithm for the reduction of vapour-liquid equilibrium data was developed for ternary systems with the association of two components in both phases, taking into account a composition-dependent liquid phase association constant. This algorithm was verified with experimental data of some characteristic systems.

VII. METALLURGY

VII-1. KINETIC INVESTIGATIONS OF THE REDUCTION OF MAGNETITE FROM MAJDANPEK WITH COALS FROM THE TIMOK REGION UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

N. Colović and M. Antić

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

Kinetic investigations of the direct reduction of Majdanpek magnetites with coals from the Timok region have been performed under non-isothermal conditions and with different rates of heating. The experiments were done using thermogravimetric analysis in nitrogen. The kinetic parameters were determined based on the stationary point theory. The kinetic parameter values show that coal gasification is, most likely, the limiting step in the process. It is shown that the reaction capability of coals from the Timok region (Vrška Čuka, Bogovina, Soko and Lubnica) decreases with the age of the coals.

VII-2. DETERMINATION OF PHASE TRANSFORMATION TEMPERATURES BY APPLYING DTA ON TERNARY SYSTEMS Cd-Bi-Sn

B. Dobovišek, L. Stuparević and N. Nedeljković

Faculty of Science and Technology, Ljubljana University, Ljubljana, and Belgrade University, Technical Faculty at Bor

The vertical section of the ternary system Cd-Bi-Sn was studied. The phase boundaries for the determination of the vertical section were obtained by DTA. The results obtained were compared and they showed that DTA was not sufficiently precise for the determination of this ternary system.

VII-3. BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE DURING MULTIPLE HEATING AND COOLING

N. P. Vidojević, N. M. Novović—Simović and B. M. Anđelić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In order to obtain insight into the mechanism of diffusional processes occurring during the martensite-austenite transformation of maraging steel of the Fe-Ni-

-Co-Mo-Ti type, dilatometric specimens were exposed to multiple heating up to the chosen temperature of the two phase ($\alpha + \gamma$) range and cooling to room temperature. The rate of heating of the dilatometric specimens was $\approx 300^\circ\text{C}/\text{h}$ and the rate of cooling corresponded to the cooling rate of the dilatometric furnace. Analysis of the recorded differential dilatometric curves showed that with the increase of the number of thermal cycles of heating, enrichment of the present austenite with nickel occurs. This is expressed during cooling, by the lowering of the temperature of the beginning of its martensite transformation and the reduction of corresponding dilatometric effects. This practically means that with the increase of the number of heatings and coolings in the structure of the investigated steel, there remain larger and larger quantities of austenite. For the applied treatment a model of the diffusional distribution of Ni (and Co) atoms between the present phases was suggested.

VII-4. INFLUENCE OF THE MECHANICAL SCHEDULE OF COLD ROLLING ON THE LATTICE PARAMETER OF PREVIOUSLY AGED- AlMgSi ALLOY

D. Marković and S. Stojadinović

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

The change of the lattice parameter of a previously aged AlMgSi alloy with 1.04% Cu was investigated, as a function of the intensity and degree of deformation. The treatment of specimens consisted of homogenizing, dissolving, quenching (in ice water) and an ageing treatment of 10 min at 160°C . Investigation of the influence of the intensity of deformation was performed with two different rolling schedules, defined by the ratio: $l_d/h_m > 5$ and $l_d/h_m = 0.7$, and five degrees of deformation. The obtained results suggest that the difference in the intensity of maximum strain in the critical cross section between schedules of deformation produced a difference in the magnitude of the lattice parameter. Namely, the lattice parameter was remarkably smaller for the ratio $l_d/h_m = 0.7$ than for the ratio $l_d/h_m > 5$. This indicated that the lattice parameter was directly proportional to the intensity of deformation of the same amount of deformation of the alloy. The lower values of the lattice parameter for the ratio $l_d/h_m = 0.7$ suggested that the dissolution of GP-zones during deformation took place selectively: with dislocations from the GP-zones to the solid solution Cu atoms are brought out more than Mg and Si atoms.

VII-5. THE CHANGE OF HARDNESS AND ELECTRIC RESISTANCE OF AN AlMgSi ALLOY AS A FUNCTION OF THERMOMECHANICAL TREATMENT

D. Marković and S. Stojadinović

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

The change of the electric resistance and hardness as a function of thermo-mechanical treatment was investigated for an AlMgSi alloy with 1.56% Mg_2Si

and 1.04% Cu. After solution treatment the alloy was quenched in water, aged at 160°C for 10 min, and deformed by cold rolling with two different rolling schedules: $l_d/h_m = 0.7$ and $l_d/h_m > 5$, and five degrees of deformation: 15, 30, 50, 70 and 80%. After the deformation double ageing was performed at 180, 220 and 250°C — one hour. Specimens that were deformed with the less intensive schedule of deformation had greater hardness and smaller electric conductivity compared to the specimens deformed by the higher intensity schedule of deformation. The obtained difference in hardness and electric conductivity could associate, in our opinion, with the larger dissolution of copper from GP-zones, at less intensive deformation.

VII-6. APPLICATION OF THE SIMPLEX PLAN IN POWDER METALLURGY IN PLANNING AND EXPERIMENTAL DATA PROCESSING

D. Trifunović, N. Nedeljković and L. Stuparević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Belgrade University, Technical Faculty at Bor

Study of the effect of various components on the properties of sintered materials is a very complex process. There is little published data about it. The application of mathematical statistics and experimental planning give results with a smaller number of experimental data compared to classical methods. Application of the Simplex plan for data processing obtained by measuring the wear of sintered materials based on copper is shown.

VII-7. CHANGE OF THE FRICTION COEFFICIENT AND WEAR VALUE OF FRICTION MATERIALS BASED ON IRON, DEPENDING ON THE SILICA CONTENTS

N. Talić and D. Trifunović

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

A part of the investigations on friction materials based on iron which are used for dry friction conditions is presented. Changes of the friction coefficient and wear values were studied depending on varying percentage contents of silica.

VII-8. INFLUENCE OF THE PRECIPITATION PROCESS ON THE TEXTURE AND RESIDUAL ELASTIC STRAIN IN AlCu ALLOY

V. Šijački—Žeravčić, M. Rouglič and V. Milanović

*Faculty of Mechanical Engineering and Faculty of Technology and Metallurgy,
Belgrade University, Belgrade*

The aim of this investigation was to determine the influence of the precipitation process on the texture and on the residual elastic strain retained in the material after treatment. Alloy with 4% Cu, 0.6% Mg, 0.6% Mn and 0.4% Si was solution treated at 520°C for 1 hour, quenched into water and aged at 100°C for 1 to 120 min. Cold plastic deformation of 10, 40 and 70% was in one case introduced before and in the other after the ageing treatment. The results indicate the appearance of 200 and 311 texture components for the first case and the 220 texture component for the second. The size of the residual elastic strains was determined according to the method of Warren and Averbach for the 111—222 and 200—400 pairs of reflections. In general, the results indicate that the longer ageing time produces higher residual elastic strains and that the sequence of the introduced deformation has no influence upon it.

VIII. ENVIRONMENTAL PROTECTION

VIII-1. MODELLING OF SO₂ DISPERSION FROM THE STACK OF THE TRADE UNION CENTER IN BELGRADE

R. S. Cvijović, S. Končar—Djurdjević and S. D. Cvijović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A hydraulic model of the flow and dispersion of SO₂ around the Trade Union Center was formed. The model was examined under the influence of the prevailing winds in the winter period. Local concentrations and mass transfer coefficients were measured on the model. Concentrations of SO₂ were determined at chosen points as well as the source characteristics. In situ concentrations were correlated with model concentrations. The obtained results were in good agreement with theory.

VIII-2. INVESTIGATION OF A COMMON MICROBIOLOGICAL TREATMENT OF OIL REFINERY AND MUNICIPAL WASTE WATERS

B. Dalmacija, D. Mišković, Ž. Živanov and O. Petrović

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

A common microbiological treatment of oil refinery and municipal waste waters mixed in the following ratios: 85/15, 70/30, 50/50 and 30/70 was studied. By determining various parameters, in particular parts of the automated laboratory double stage microbiological aeration tank, the sludge growth, oxygen consumption and substrate decomposition rate constant were established. Also, the influence of easily biodegradable substances on the nitrification process, as well as the biodegradation of surfactants, in both aeration tanks was investigated. Furthermore, technological parameters of the process were determined, the retention time and sludge declining. On the basis of the obtained results, the process efficiency for various ratios of mixing waste waters was discussed.

VIII-3. DETERMINATION OF THE PROPER ELECTROLYTE AND ITS OPTIMUM CONCENTRATION FOR THE RECOVERY OF DISPERSED MATERIAL FROM REFINERY WASTE WATER

S. Marić and Ž. Živanov

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

In order to determine the proper electrolyte for the coagulation of dispersed organic materials from refinery waste water, the effect of electrolytes which by dissociation give polyvalent ions, was investigated. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , CaCl_2 and KCl were investigated with six concentrations of each. It was found that electrolytes with trivalent cations gave the best results.

VIII-4. MOBILITY OF THE ORGANIC SUBSTANCE OF A RIVER SAVA BANK SEDIMENT AT A NOVI BEOGRAD LOCATION

J. Čučković, P. A. Pfendt and B. Petrović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Power Station „Nikola Tesla“, Obrenovac (Termo B)

The sediments of some formations of the banks of the Sava river in the region of Raney wells contain organic substance in the amount of several mg/g of sediment. The mobility of this substance under the influence of water was investigated as a part of a wider study on the nature of organic substance in Sava tank sediments. This is very important since exploitation of Raney wells causes the intensive flux of water through sediments towards the banks. The samples were taken in March 1982 from the bank near Novi Beograd. Static desorption experiments were performed parallel to bidistilled, drinking and Sava water in the course of 96 hours at 20°C. The COD of the substance which was dissolved is 0.1–0.7 mg/g of sediment. The amount of organic substance extracted by chloroform from the three aqueous solutions is 330–487, 203–387 and 0–226 µg/g of sediment, respectively. However, adsorption predominates over desorption in Sava water in some cases. Small differences in the dissolving effects of bidistilled and drinking water are most probably due to the differences in pH and ionic strengths of these agents. The determined effects are discussed in relation to the type of the sediment and distance from the Sava.

VIII-5. THE CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF DANUBE WATER AT NOVI SAD

Ž. Živanov, S. Kapor, Z. Hain, S. Marić, E. Karlović, B. Dalmacija, Lj. Divljak, O. Petrović, R. Halaši, J. Janjić and Lj. Čonkić

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, Institute for Application of Nuclear Energy in Agriculture and Forestry, Zemun, and Laboratory of the Waterworks, Novi Sad

As a part of the investigation of the treatment possibility for obtaining a drinking water supply from the Danube, water was sampled near a possible water

plant location. By modern methodology, basic chemical and biochemical parameters in the samples were determined such as organic and inorganic micropollutants as well as the microbiological characteristics. The investigations showed that the way to drinking water will not be easy due to the content of different materials in raw river water.

VIII-6. ACTIVE CARBON CATALYSES THE OXIDATION OF ORGANIC MATERIALS IN DANUBE WATER

Z. Hain, Karlović, S. Krčmarik, S. Marić, B. Dalmacija,
O. Petrović and Ž. Živanov

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The possibility of the oxidation of organic matter in Danube water using chlorine and air oxygen, was investigated. It was shown that only a small amount of the matter is oxidized in this way. In the presence of powder or granular active carbon this oxidation takes place very quickly and efficiently. The amount of organic material decomposed in this way considerably exceeds that which could be adsorbed and this shows that the adsorbent catalyses the oxidation process.

VIII-7. THE TIME RETENTION EFFECT ON THE AEROBIC TREATMENT OF MILK WASTE WATER

A. Pfendt, B. Janković, Ž. Tešić, S. Vukmirović and B. Arandelović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade

Waste waters from milk processing industries are surface water pollutants. The chemical concentration and specific concentration ratios of fat, sugar and proteins in model waste waters represent a problem in aerobic treatment. In an investigation of the behaviour of a model of milk waste water, the contact time effect of milk processing waste waters by active sludges was tested. The experiments were carried out on an „Ara System Attisholz“ laboratory apparatus for continuous waste water purification by active sludge, the value changes of COD, BOD₅ and soluble phosphate concentrations were determined. The waste water retention time was between 9 and 28 hours, the specific aeration was from 15 to 37.5 dm³ of air per active sludge suspension in dm³ per hour. With retention time increase, the percent purification yield of COD and BOD₅ increased. The concentration of the remaining soluble phosphate had a tendency to increase, too. The accumulated evidence implies phosphate extraction from dying microorganisms as well as the formation of refractory substances.

VIII-8. INFLUENCE OF THE BOR RIVER ON THE CONTAMINATION OF THE TIMOK RIVER.

B. Ristić and M. Ristić

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

The investigations of waste waters from the Copper Mining and Smelting Combine of Bor being accumulated in the course of the Bor River and its influence on the water current of the Timok River are given as a review. The influence of such waters on the banks and places not flooded was investigated, but the influence of underground waters was considerable. The changes of pH values, heavy metal ions, sulphate and other substance contents as well as the content of solid suspended substances in the water current of the Timok River from the mouth of the Bor River downstream were observed.

VIII-9. FLOTATION OF CUPRIC HYDROXIDE BY DISSOLVED AIR. FLOTATION IN THE PRESENCE OF SODIUM OLEATE

Ž. Živanov, E. Karlović, D. Mirković, B. Dalmacija and Lj. Josić

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

In this work the dissolved air flotation of cupric hydroxide in the presence of sodium oleate as a collector was investigated. The effect of pH on flotation recovery as well as flotation kinetics was particularly investigated. The results of these investigations showed that the optimum pH range was from 7 to 9. The maximum recovery was obtained at pH 9.

VIII-10. INFLUENCE OF PHENOLS IN SOIL ON THE GROWTH OF YOUNG WHEAT PLANTS.

S. Blagojević and P. A. Pfenndt

Faculty of Science and Faculty of Agriculture, Belgrade University, Belgrade

Phenolic compounds occur more and more often as pollutants of the environment. Since there is a possibility of important agricultural crops being polluted by phenols we have undertaken a study to examine the influence of various phenolic compounds on the growth of wheat plants. The following phenols were used for the experiment: phenol, 2,6-dimethyl phenol, 4-tert. butyl-phenol and 2-naphthol. Phenol and two alkyl-phenols were applied in the amounts: 300 and 500 mg/kg of soil, whilst 2-naphthol in the amounts: 200 and 300 mg/kg of soil. Besides experiments with phenols there was also a control. The influence of phenols on the growth of wheat plants was determined by measuring the length and mass of the upper part and expressing the results in indexes of destimulation. The results show: 1) The influence of the examined phenols on wheat under experi-

mentol conditions is different. The sequence of their harmful effect towards wheat is the following: 2-naphthol > 4-tert. butyl-phenol > 2,6-dimethyl-phenol > phenol, i. e. with a decrease in molecular mass. 2) The values of the indexes of destimulation mainly decrease with time.

VIII-11. INTERPRETATION OF PHENOMENA OF POLLUTANT DISPERSION ON THE GROUND IN PRESENCE OF HIGH VEGETATION OBTAINED BY PHYSICAL MODELLING BY THE ADSORPTION METHOD

O. M. Stojanović and S. Končar—Đurđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Regarding our numerous papers relating to pollutant dispersion investigation in the presence of high vegetation by physical modelling and by using dynamic adsorption, a number of phenomena were registered which require corresponding explanations. As a result of our investigation in hydraulic channels, by the adsorption method „adsorption chromatograms“ were obtained. These are coloured surfaces obtained by the adsorption of objects that were formerly covered by silica gel film. We turned our attention in this work exclusively to adsorption chromatograms of the ground which were formed in the presence of trees. It was found that there existed a difference between chromatograms obtained under laminar, respectively turbulent, streaming of coloured solution. It was shown that chromatograms of separate or groups of trees have different forms depending on the shape of the crown, spatial disposition and mutual distance, because of the interaction of separate streaming fields around the model of the trees. By using the additional technique we tried to explain these complex phenomena connecting them to spatial streaming and diffusional fields.

VIII-12. STUDY OF A STREAMING FIELD OF POLLUTED AIR AROUND THE MODEL OF A PRISMATIC BUILDING

S. Končar—Đurđević, A. Dekanski, S. Milojević and M. Filipović

Faculty of Technology nad Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Study of the streaming field around prismatic objects has significant importance, as the majority of buildings is of prismatic form. These studies were made on objects „in situ“ as well as on models in aerodynamic tunnels and hydraulic channels. In our work these studies were made in a hydraulic channel, where the dynamic adsorption method and application of the coloured jet technique were used. For better spatial information of streaming fields additional surfaces on which adsorption was made, were introduced. On the basis of the obtained adsorption chromatograms diffusional, respectively streaming fields were reconstructed. It was shown as useful that the determined stream-lines are presented in a spatial coordinate system. The results that we obtained are in accordance

with results of other authors; application of the adsorption method enabled us to complete this knowledge and treat it more precisely. Besides the streaming field around the object itself, we comprised the disturbed zone behind it as well. It was shown that its structure and the corresponding dimensions were in dependence of the Reynolds number.

VIII-13. INTERPRETATION OF PHENOMENA OF POLLUTANT DISPERSION CAUSED BY THE INTERACTION OF HIGH VEGETATION AND THE FRONT WALLS OF BUILDINGS ON THE BASIS OF PHYSICAL MODELLING BY THE ADSORPTION METHOD

S. Končar—Đurđević and O. M. Stojanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

We tried in this paper to explain physically the adsorption chromatograms of the front surfaces obtained by the application of the adsorption method on physical models. The model in the streaming system was: high vegetation — the front wall of a high building. It could be seen that shape of the chromatogram was influenced for the determined system by the streaming regime as well as by the distance between the objects. The use of additional techniques of investigation: application of auxiliary adsorption planes and coloured jets, enabled us to get a more complete idea of the streaming, and through it the image of complex special phenomena occurring in the presence of the studied objects.

Хемијско друштво Војводине
у име
Уније хемијских друштава Југославије
и
Савеза хемичара и технолога Југославије
организује

VII ЈУГОСЛОВЕНСКИ КОНГРЕС ЗА ХЕМИЈУ

Нови Сад, 19 — 21. септембра 1983

Предвиђају се следећа тематска подручја:

1. Хемијске структуре и особине материјала
2. Хемијска реактивност и синтеза
3. Аналитичка хемија — Инструменталне методе и технике — Стандарди и контрола квалитета
4. Физичкохемијски феномени и методе — Адсорпција — Кинетика — Катализа — Електрохемија
5. Биохемија и клиничка хемија
6. Биотехнологија и генетички инжењеринг
7. Хемија и технологија биомасе — Агрохемија — Хемија и технологија папира и целулозе
8. Хемија природних производа
9. Хемија и технологија макромолекула
10. Силикатна хемија — Керамика — Грађевински материјали
11. Металуршка хемија
12. Нуклеарна и радијациона хемија
13. Хемијско инжењерство — Феномени преноса, хемијски реактори, оптимизација, моделовање, аутоматика
14. Технологија базних хемијских производа
15. Нафтна и петрохемијска технологија
16. Хемија и технологија фармацеутских производа
17. Конверзије енергије
18. Заштита животне средине
19. Проблеми освајања нових и трансфер и унапређење постојећих технологија
20. Обрада података — Документација — Светски документациони системи — Практичан рад на обради података
21. Настава из хемијских и технолошких дисциплина — Мултидисциплинирани аспекти — Професионална оријентација — Образовање и запошљавање
22. Научне публикације — Терминологија — Законска регулатива

Пријаве учешћа треба послати до 1. II 1983, док је рок за слање извода радова 15. IV 1983. Котизација за Конгрес износи 2000 дина.

За допунска обавештења обратити се на адресу: Извршни одбор VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију, Технолошки факултет, Вељка Влаховића бр. 2, 21000 Нови Сад.

Početakom januara 1983. godine kao izdanje Srpskog hemijskog društva izlazi iz štampe:

SRPSKOHRVATSKO — ENGLJSKI REČNIK

Hemija i srodne oblasti

od dr Slobodana Ribnikara. Rečnik sadrži preko 11.000 prevedenih pojmova koji se najčešće javljaju u hemijskim publikacijama. Pored specifično hemijskih, obuhvaćen je i veći broj pojmova iz graničnih oblasti fizike, matematike, mineralogije, geologije, farmacije itd.

U fond reči uključene su i one karakteristične za hrvatsko-srpsku terminologiju i nomenklaturu.

Ovaj rečnik će korisno poslužiti onima koji svoje tekstove prevode na engleski, ali i onima koji u inostranstvu prevode s našeg jezika.

Rečnik je džepnog formata, obima 243 stranice.

Cena je 400 dinara s time što članovi društva dobivaju popust od 20%. Porudžbine se mogu poslati na adresu: Srpsko hemijsko društvo, p. pr. 462, 11001 Beograd.

Гласник Хемѿског друштва Београд је гласило Српског хемѿског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемѿју Универзитетског у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемѿју, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покренут је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемѿског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемѿје на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемѿју, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 150⁰⁰ дина за студенте 100⁰⁰ дина; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Редактори ове свеске: ТЕОДОР АСТ и ЧЕДОМИР ЂУРИЋ

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, 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, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ВЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕЉПАНОВИЋ

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

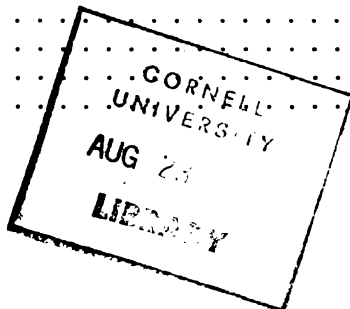
САДРЖАЈ

Симпозијум о настави хемије у СР Србији:

Пленарна предавања	C 3
Секцијска предавања	C 16
Саопштења	C 22
Индекс аутора Симпозијума	C 32

XXV саветовање хемичара СР Србије:

I. Неорганска хемија	C 35
II. Органска хемија	C 44
III. Физичка хемија и електрохемија	C 52
IV. Аналитичка хемија	C 67
V. Биохемија	C 71
VI. Хемијско инжењерство	C 77
VII. Металургија	C 82
VIII. Заштита животне средине	C 87
Индекс аутора Саветовања	C 95



CONTENTS

<i>Symposium on Chemical Education in the S. R. of Serbia*</i>	C 3
--	-----

25th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society:

I. Inorganic chemistry	C 99
II. Organic chemistry	C 107
III. Physical chemistry and electrochemistry	C 114
IV. Analytical chemistry	C 127
V. Biochemistry	C 130
VI. Chemical engineering	C 135
VII. Metallurgy	C 139
VIII Environmental protection	C 143

* Not translated

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Миле Ковачевића 5, Београд

UDC 54:66

GHDBAX 48 (3) 1-106 (1983)
YU-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 3 NO



БЕОГРАД

1983

PHYSICAL SCIENCE

DEC 01 1983

LIBRARY

Digitized by Google

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српског хемиског друштва, Хемиског друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова титампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЉЕФАНОВИЋ, М. СТЉЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ВЛАДИ, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШТЕПАНОВИЋ

REVUE — ПРЕГЛЕД

ELECTROCATALYTIC EFFECTS OF FOREIGN METAL ADATOMS

RADOSLAV R. ADŽIĆ

*Institute of Electrochemistry, ICTM, and Center for Multidisciplinary Studies, University of Belgrade,
P. O. Box 815, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 21 December 1982)

1. Introduction
2. Formation of adatoms by the underpotential deposition of metals
3. Some physical and electrochemical properties of the surfaces covered by foreign metal adatoms
4. Catalytic effects of foreign metal adatoms
 - 4.1. Redox reaction
 - 4.2. Oxidation of organic molecules
 - 4.2.1. Formic acid
 - 4.2.2. Methanol
 - 4.2.3. Formaldehyde
 - 4.2.4. Other molecules
 - 4.3. Oxygen reduction
 - 4.4. Hydrogen evolution
 - 4.5. Metal deposition

1. INTRODUCTION

A paramount role of a surface in the electrocatalytic reactions has been realized with the establishment of electrocatalysis as a science. Consequently, a modification of the surface properties may result in a considerable alteration of the electrocatalytic properties of the electrodes. The aim of this paper is to review the work which describes the electrocatalytic properties of the electrode surfaces modified by foreign metal adatoms. The review will be focused only on the work done in the author's laboratory. A more comprehensive review covering also the contribution of other laboratories will be published elsewhere¹. This modification is very simple since it is based on the formation of adatoms by the so called underpotential deposition of metals. The phenomenon involves the formation of up to a monolayer of metal adatoms at the potentials which are more positive than the potential of reversible deposition of the bulk phase. The underpotential deposition offers a unique possibility to form submonolayers of metal adatoms at equilibrium conditions, and to vary their coverage by changing potential and concentration of the corresponding cations, i. e. a controlled modification of the surface properties.

Catalytic effect have been observed first with redox reactions² but pronounced effects have been first observed in the oxidation of formic acid⁸⁻¹⁰, formaldehyde^{11,12} and methanol¹³ on noble metal electrodes. It has also been shown that the processes of oxidation of other organic molecules¹⁴⁻¹⁶ oxygen reduction¹⁷⁻²⁰ and electrodeposition of metals¹⁹ could be catalysed. Both, catalytic and inhibitory effects have been observed with the redox couples^{1,2}, while in the hydrogen evolution reaction on the noble metals a strong inhibition has been found^{21,22}.

This provides a clear illustration of the necessity for the surface-oriented studies of the electrocatalytic reactions. The modification of the upmost surface layer is sufficient sometimes to alter the reaction rate by several orders of magnitude. It calls for focussing electrocatalysis studies on the properties of the surface layer. The results proved helpful in explaining several complex reactions and furnished some ideas for designing new catalysts. All this provides a ground for a development of a new area in the science of electrocatalysis. Practical application of these effects has to await their long-term tests.

2. FORMATION OF ADATOMS BY THE UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF METALS

The underpotential deposition (upd) of metals has been in the focus of interest of the several electrochemical groups around the world in the last decade. Besides electrocatalysis, it is important in surface chemistry and physics of the interfaces, and electrocrystallization and metallization of semiconductors. (See the excellent review by Kolb²³ and references therein). The most recent work with single crystal surfaces has been reviewed by Jüttner and Lorenz²⁴.

The underpotential deposition involves a formation of up to a monolayer of atoms on foreign substrates at potentials which are more positive than the potential of the reversible deposition in the same solution. The fact that upd exists means that the chemical potential of adatoms deposited at the underpotentials (μ_{ad}) is different from that of the corresponding bulk metal (μ_{metal}). The adatoms are more strongly bound to the surface of the foreign substrate than to the surface of its own species. This is measured by the magnitude of the upd effect, and can be used to determine the binding energies of the substrate and the adsorbate atoms²³. The difference of the chemical potentials is given by the following equation²³:

$$\mu(\theta)_{ad} - \mu_{metal} = z e_0 (E_{ad}(\theta) - E_r) = z e_0 \Delta E_p, \quad (1)$$

where $E(\theta)$ is the electrode potential necessary to reach a coverage θ , E_r is the Nernst potential for the respective bulk metal deposition, and ΔE_p is the potential difference between bulk and monolayer stripping peaks. The other symbols have their usual meaning. The difference in the chemical potentials of the adatoms and the corresponding bulk metal is a measure of the binding energy between the adsorbed species and the substrate.

In an effort to explain the physical nature of the upd Kolb *et al.*²⁵ correlated ΔE_p , the potential difference between bulk and monolayer stripping peaks, with a difference in a work function, $\Delta\Phi$, between the substrate and the adsorbate. It has been found that $e\Delta E_p$, the „excess“ binding energy, depends linearly on $\Delta\Phi$,

$$e_0 \Delta E_p = 0.5 \Delta\Phi. \quad (2)$$

The relation has been found very satisfactory for the polycrystalline electrodes. It appears, however, that in such a simple form it cannot be applied to the upd on the single crystal surfaces^{24,26}. In that case the adsorption energy is not only determined by the electronegativity difference of the two metals expressed as $\Delta\Phi$, but also by the lateral (horizontal) interactions between the adsorbed particles and the vertical interaction between the adsorbed particles and the substrate. Both interactions depend on the substrate and adsorbate structure. This is probably valid only for the systems with a small $\Delta\Phi$, e. g. Pb on Ag. In systems with a large $\Delta\Phi$ attractive interaction is not expected. Some other correlations have been proposed by Trassati²⁷ and Vijn²⁸.

A difference in $\Delta\Phi$ can be considered as a measure of the ionicity of the adatom-substrate bond²⁹. As a consequence of the partial charge transfer in these systems, a dipole layer will be formed to establish electronic equilibrium between the substrate and the adsorbate. The partial charge on ad atoms is usually small and cannot be determined experimentally. However, the electrosorption valence, γ , defined by Schultze and Vetter³⁰, which describes the potential of the electrosorption equilibrium and the charge flow, can be determined. In an excess of supporting electrolyte, the electrosorption valence γ is given by

$$\gamma = -1/zF(\partial q_m/\partial \Gamma_M)_E \quad (3)$$

where q_M is the total charge on the metal and Γ_M the surface concentration of adatoms. Swathirajan and Bruckenstein³¹ have defined recently a dynamic electrosorption valence γ_d that takes into the account both charge separation and leakage processes across the interface.

The electrosorption valence depends on the nature of the atoms constituting the adsorbate and substrate, electrolyte and coverage of adatoms. Of special importance for the electrocatalytic properties of the surfaces partially covered by foreign metal adatoms are the binding energies between adatoms and substrate and their electrosorption valencies. These two values are related since the difference in the work functions determines the ionicity of the bond, i. e., the partial charge transfer which makes the main contribution to the electrosorption valence. Gerischer *et al.*³² have calculated absolute binding energies by adding to the experimentally determined difference, $ze_0\Delta E_p$, the heat of sublimation of the deposited metal as a measure for μ_{metal} .

Measurements with single crystal surfaces. Several aspects of the metal adatoms formation on the foreign substrates have received attention recently. These include structure, kinetics, mechanism of growth and thermodynamic properties. A pronounced influence of the substrate surface orientation on the upd has been first demonstrated by Aždić *et al.*³³ in the case of lead deposition on gold. It appears that a considerable number of studies on the single crystal surfaces will furnish a wealth of information on the atomic level about the upd. A controversy has arisen about the interpretation of upd in some systems with low $\Delta\Phi$. According to one view upd represents the two-dimensional (2D) nucleation leading to phase formation in the metal monolayer deposition. The other view is that upd is an adsorption process with strong attraction between the adatoms. The multippeak structure, and the corresponding distinct steps of the isotherms, indicate a stepwise formation or dissolution of monolayer. The exceptionally narrow peak for the upd of Pb on Au (111) led Adžić *et al.*³³ to assume a phase transition as its expla-

nation. The effect of the lateral attraction between the adatoms is pronounced on (111) faces of fcc metals yielding an interaction parameter of a Frumkin isotherm $0 < g < 4$ ²⁴. This is apparently not valid for the substrate-adsorbate pairs with a high $\Delta\Phi$, e. g. Bi on Pt. These systems probably obey the adsorption model. Kolb²³, Bewick and Thomas²⁶ and Schultze and Dickertmann³⁴ have concluded that a phase transition is operative in the upd, while Jüttner and Lorenz²⁴ advocate a continuous M^{2+} adsorption model.

Another level of sophistication in these studies has been achieved with characterization of single crystal surfaces and the upd adsorbates *ex-situ* by LEED and Auger³⁵. The RHEED³⁶ technique has revealed that underpotential deposition of 2/3 of a Cu monolayer on Au (111) has a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ superstructure, which is a direct evidence for the occurrence of ordering in the electrochemically formed metal deposit. Yeager³⁵ and Hagans³⁷ have used LEED Auger and a thin layer electrochemical cell to study the upd of Pb on Au single crystals with (100), (110), (111) and (410) orientations. LEED shows ordered structures of Pb on Au in agreement with the gas phase results³². The phase transitions have been found to fit well with the sharp peaks on the (100) and (110) surfaces. The deposition and the removal of Pb from the Au (111) surface probably involves a condensation (i. e. nucleation) mechanism where the very small amount of Pb (0.01 monolayer) condenses into the growth centers (i. e. nuclei), where further Pb deposition takes place. Evidence for this is a step-like isotherm for the (111) surface.

3. SOME PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE ELECTRODE SURFACES COVERED BY THE FOREIGN METAL ADATOMS

Work function and the point of zero charge. A formation of submonolayers and monolayers of foreign metal adatoms certainly causes drastic changes of some properties of electrode surfaces, since usually the nature of the metal constituting an adsorbed layer differs considerably from that of the substrate. The work function of the metal surface, as shown in the gas phase measurements, is considerably altered by the adsorption of foreign atoms. In the more general case, where the binding is covalent or metallic, a simple physical interpretation of the measured dipole moment is more difficult to establish³⁸, primarily because of the more complex spatial redistribution of the charge associated with electron sharing as compared to electron transfer found with alkali metals. This obscures the physical origin of the measured dipole moment. Takanayagi *et al.*³⁹ have reported the only example of the work function measurements with the system of interest for electrocatalysis. The work function of Ag decreases with θ_{Pb} . The charge transferred from Pb to Ag is of the order of only a few per cent but sufficient that the resulting dipole produces a measurable work function change.

The potential of zero charge, one important property of the electrode-electrolyte interface, is directly related to the work function. The electrochemical formation of the monolayers of adatoms should lead to considerable changes of the work function, i. e. the point of zero charge. This could be inferred from the double layer capacity measurements. Hupp *et al.*⁴⁰ have found that the lead layers on silver, having coverages in the vicinity of a monolayer and beyond, exhibited double-layer properties that are very similar to those for a polycrystalline lead electrode, and markedly different from those of clean silver. These results

suggest that the surface atomic layer predominantly influences the double layer structure. This is in agreement with a decrease of the work function of Ag with increasing θ_{Pb} .

Optical properties. The electronic properties of the electrode surfaces covered by the foreign adatoms have been studied *in situ* by differential reflectance spectroscopy, modulation spectroscopy (electroreflectance) and Mössbauer spectroscopy. Among the first electrochemical systems studied by reflectance spectroscopy was the underpotential deposition of metals^{33,41}. These studies have been recently reviewed by Kolb²³. The real and imaginary parts of the monolayer dielectric constant can be obtained by reflectance measurements, using the film thickness determined by coulometry. The latter can be avoided using ellipsometry²³.

The optical properties of submonolayers and monolayers of the adatoms are markedly different from the properties of bulk phases. This has been demonstrated for Pb on Au³³, Ag on Pt⁴², Cu on Pt²³, Pb, Cu and Tl on Au⁴³ and Tl on Ag²³. Only four to five monolayers of Ag on Pt are sufficient for a film to acquire bulk optical properties of Ag⁴². Real and imaginary parts of the complex dielectric function for a Cu monolayer on Pt bear some resemblance to the contribution of bound electrons to the total dielectric function of Cu²³. Kolb⁴⁴ has shown that monolayers of Pb on Ag (111) single crystal surface exhibit an anisotropy of the metal monolayer optical constant with a much larger absorption tangential to the surface than normal to it. An evidence for the surface plasmon excitation was found with this system. This result provides again the support for the formation of a regular adlayer structure in the metal monolayers deposited at underpotentials. Recently Kolb *et al.*⁴⁵ have obtained structural information for H, Cu and Pb on Pt (110) and Pb on Ag (110) by using differential reflectance spectroscopy at normal incidence.

Hydrogen adsorption. Hydrogen is deposited at underpotentials on several noble metal electrodes. The adatoms of Pb, Bi, Cd, Tl, Cu, Sn etc., cause a suppression of hydrogen adsorption, the extent of which is dependent upon the size of the adatom and the bond strength with the substrate. A simple linear relation has been reported for platinum between the amount of desorbed hydrogen and the coverage of adatoms (see the review by Kolb and references therein²³). A simple linear relation is usually found for platinum between the amount of the adsorbed atoms and the amount of desorbed hydrogen²³. This relation indicates the uniform deposition of adatoms which will be further discussed in connection with hydrogen evolution. Larger atoms are more effective in suppressing hydrogen adsorption on Pt. There is no much agreement about the number of hydrogen atoms desorbed by ceratin metal adatom. Fig. 1. shows the upd of Bi on Pt(*hkl*).

From the electrocatalytic point of view it is important to know the energy state of the uncovered substrate atoms when submonolayers of adatoms are formed. In other words, what is the interaction of the foreign adatom with the neighbouring uncovered substrate atoms. This can be inferred from the position of the peaks for hydrogen adsorption on uncovered sites. This energy can be determined from the linear potential sweeps down to 0.001 eV, the sensitivity unparalleled in the gas phase. Adžić and Podlavický⁷, have pointed out that the position of the peaks for the hydrogen adsorption on a potential scale is invariant to the coverage of lead adatoms. This suggests that the uncovered platinum atoms behave as a pure platinum surface. This seems to be analogous to a behaviour of some alloys whose components behave as in their pure phases⁴⁶, which has been explained by the

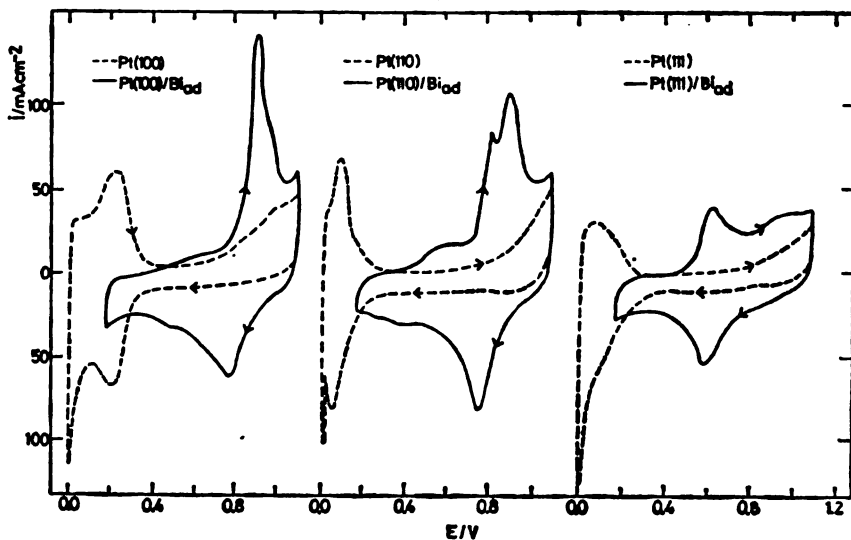


Fig. 1. Underpotential deposition of Bi on Pt single crystal electrodes in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ with $5 \times 10^{-5} \text{ Bi}^{3+}$. Dashed line, Pt in HClO_4 . Sweep rate 50 mV s^{-1} ⁶⁵.

„minimum polarity“ model of alloy formation⁴⁷. The same behaviour is exhibited by As, Cu, Pb and Sn on platinum (see the ref. 1 and references therein).

Invariance of the peak potential for H adsorption on Pt is an indication that the interaction (vertical) between the adatom and the substrate is totally confined to that bond. The interaction of an adatom with the neighbouring substrate site (indirect horizontal) is negligible. This means that when reaction takes place, only on uncovered surface atoms their catalytic activity may be regarded as the activity of the pure phase¹³.

Alloy formation at underpotentials. When studying the electrocatalytic properties of the electrode surfaces covered by the foreign metal adatoms it is important to have information on alloy formation. This problem has been reviewed by Kolb²³. Alloy formation can be identified from kinetic measurements. It is usually much slower than adatom formation due to the high kinetic barrier diffusion coefficient, $D \approx 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁴⁸. On the other hand, depending on the time of formation, alloys give much higher charge densities, than the monolayer.

Schultze *et al.*⁴⁸ reported an illustrative example of alloy formation at the high rate in the case of Cd adatoms on Au. At large underpotentials and low temperature no alloy is formed. A potential determines the coverage of Cd and the alloy composition on the surface, while the temperature affects a temperature dependent diffusion coefficient⁴⁸. Cd⁴⁹ and Sn⁵⁰ adatoms form alloys with the Ag substrate.

McBreen *et al.*^{51,52} have reported that Zn forms at least two alloys with silver at small overpotentials. One was identified as AgZn_3 , the other as β' -phase of AgZn . Alloys have been also found with Zn on Cu and Au substrates.

The polycrystalline surfaces have no defined grain and subgrain boundaries which affect the diffusion process. This can be excluded by using the single crystal

surfaces. Jüttner and Lorenz²⁴ reported that the rate of alloy formation (Ag/Cd_{ad}) is much lower on a real single crystal surface than on a polycrystalline substrate. It is much higher on (100) than on (111) Ag single crystal surface.

4. CATALYTIC EFFECTS OF THE FOREIGN METAL ADATOMS

4.1. Redox reactions

The outer-sphere charge transfer reactions are typical „non-catalytic“ processes. The study of the kinetics of such reactions at the metal surfaces covered by the monolayers or submonolayers of the foreign metal adatoms can give some information concerning the simple charge transfer on such surfaces, and test the use of these reactions as a probe of the state of the adatoms. The charge-transfer process in these reactions takes place in the outer Helmholtz plane, consequently it should not be considerably affected by the metal adatoms. The experimental data for Fe²⁺/Fe³⁺ and Ti³⁺/Ti⁴⁺ reactions on Au/Ag_{ad} and Fe²⁺/Fe³⁺ on Pt with Pb, Cd, Bi, Tl and Cu adatoms² are in agreement with the above conclusion. Several effects of foreign metal adatoms have been considered in explaining an approximately two-fold change of the exchange current density of the Fe²⁺/Fe³⁺ couple². An increase of the rate has been found with Au but inhibition with Pt.

(i) The work function and the pzc of the substrate should be changed as discussed in the preceding section. The change of pzc should change the φ_2 potential which would change the concentration of ions in the outer Helmholtz plane.

(ii) The surface potential of the substrate should also change, but this would again affect the φ_2 potential.

(iii) The monolayer of foreign adatoms can change the electron density of states of the substrate. The change of the electron density of states has been assumed as an acceptable explanation of the effects of foreign metal adatoms on the rate of the simple redox reactions when the first two effects have been made negligible using concentrated electrolytes.

4.2. Oxidation of organic molecules

4.2.1. *Formic acid.* The oxidation of small organic molecules, such as HCOOH, CH₃OH and CH₂O, continues to attract the attention of the electrochemists since the pioneering work of Müller.

A special interest for these reactions has been expressed in early sixties in connection with a development of fuel cells. The subject has been reviewed several times⁸⁶⁻⁸⁸. A common feature of these reactions is their low rates even at the best available electrocatalyst — platinum. The activity of electrocatalysts decreases continuously with time, which is caused by adsorption of the strongly bound intermediates formed in these reactions.

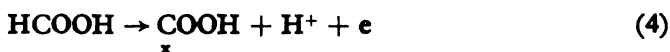
There is a growing evidence that in the oxidation of these three molecules the same strongly bound intermediate, COH, is formed^{83,54}. The dehydrogenation of CH₃OH and CH₂O can cause the direct formation of COH, while in the oxidation of HCOOH a participation of H₂d, or another HCOOH molecule, is necessary⁵⁵. The same species has been found in the oxidation of CH₄⁵⁶. There

has also been some support for a species like CO^{57} , or a species $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_q^{58}$ which is a combination of COH and COOH with a predominance of COH under certain conditions. The nature of the strongly bound intermediate in these reactions has been reviewed by Breiter⁵⁹.

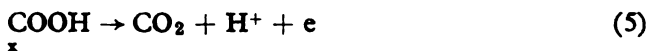
Improvements of the catalytic activity of the existing catalysts, stabilization of their performance and a synthesis of new ones, appear to be a challenge to the science of electrocatalysis. The catalytic effects obtained by the foreign metal adatoms look like a big step towards a solution of these problems. A considerable activity of some electrode surfaces modified by the adatoms have been reported for several reactions. Long term testing of these catalysts, which is necessary for assessment of their technological applicability, is still lacking.

Adžić *et al.* have reported striking catalytic effects of Pb, Bi, Tl and Cd adatoms on the oxidation of HCOOH on Pt^{3-6} $\text{Rh}^{8,9}$ Ir^5 and Pd^{10} .

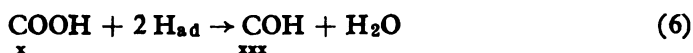
A review of the reaction mechanism of the oxidation of HCOOH on Pt is outside the scope of this chapter. The mechanism proposed by Capon and Parsons^{54,55} supported by the effects of the foreign metal adatoms⁵, will be shortly outlined. The oxidation of HCOOH most probably begins with oxidative dehydrogenation,



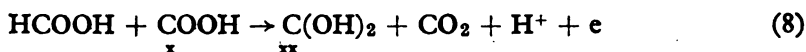
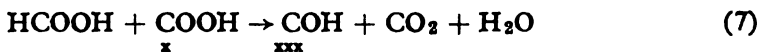
The alternate mechanisms, involve oxidative electroadsorption at the carboxyl acid group⁶⁰. It is intriguing that in the gas phase oxidation of HCOOH it is almost unanimously assumed that on most metals the first step is a removal of H from the carboxyl group⁶¹. The carbon bound H seems preferentially removed electrochemically. These differences deserve a further attention. In a direct pathway COOH is oxidized to CO_2 ,



The strongly bound intermediate COH can be formed in the interaction of COOH with hydrogen adsorbed on Pt:



This species can be formed at the more positive potentials, where H_{ad} does not exist, in a disproportionation reaction⁵⁵, which can also produce another intermediate $\text{C}(\text{OH})_2$:



The oxidation of $\text{C}(\text{OH})_2$ is slow and it also blocks the electrode surface⁵⁵.

Adatoms of Pb, Bi, Tl, Sn, Cu block the hydrogen adsorption on Pt, $\theta_{\text{H}} \rightarrow 0$ when $\theta_{\text{M}} \rightarrow 1$. In their presence the reaction (6) is eliminated. If $\theta_{\text{M}} \rightarrow 1$ the oxidation of HCOOH is also blocked. At lower coverages, the reaction can proceed

along a direct pathway given by the reactions (4) and (5). Adsorption of $\text{C}(\text{OH})_2$ is suppressed on surfaces partially covered by adatoms since it requires two Pt sites. These are two origins of the catalytic effects of the foreign metal adatoms⁴⁻¹⁰. Fig. 2 gives the effect of Pb adatoms. The identical result has been obtained re-

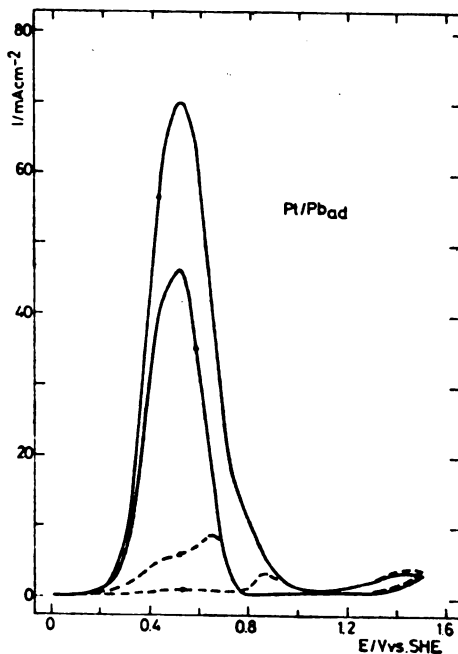


Fig. 2. Oxidation of HCOOH on bare Pt and Pt/Pb_{ad} electrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + 0.26 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}$. $c(\text{Pb}^{2+}) = 0$ (---) and $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (—). Sweep rate 50 mV s^{-1} ^{4,5}.

cently by Pletcher and Solis⁶². The oxidation of HCOOH to CO_2 is a fast reaction giving a peak at $\theta_{\text{Pb}} \approx 0.5$ ^{5,62}. The rate constant has been found to be independent of θ_{Pb} , k has the value of $1 \pm 0.5 \times 10^{-15} \text{ cm s}^{-1}$. Fig. 3 gives the potentiostatic steady-state measurements of the oxidation of HCOOH or Pt/Pb_{ad} as a function of $c_{\text{Pb}^{2+}}$ in the electrolyte^{4,13}. The size of the catalytic effect is somewhat smaller than in transient measurements (Fig. 2). θ_{Pb} varies with potential, which is the cause of different Tafel slopes⁴. Fig. 4 gives the oxidation of HCOOH on Pt with Bi, Tl and Cd adatoms. A difference in the size of the effect has been explained on the basis of a competitive adsorption of the adatoms, formic acid and its intermediates^{5,13}. An indication of the correlation of the size of effects and the electro-sorption valence of adatoms was found, but surprisingly no correlation with the bond strength between the adatoms and the substrates could be obtained⁶³. Lead; Bi, Tl and Cd adatoms cause similar catalytic effects in $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ as in $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$ ⁶⁴.

The oxidation of HCCOH on Rh ^{6,9} Pd ¹⁰ and Ir ⁵, is also catalysed by foreign metal adatoms. As an illustration, the effects of Pb adatoms are given in Fig. 5. Rhodium exhibits the electrochemical behaviour in many aspects similar to that

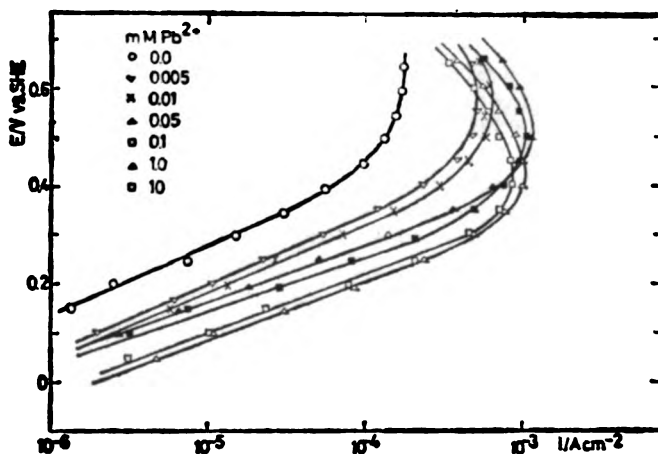


Fig. 3. Oxidation of HCOOH on Pt/Pb_{ad} as a function of $c(\text{Pb}^{2+})$ in 1 mol dm⁻³ HClO₄ + 0.26 mol dm⁻³ HCOOH. Measurements taken after 90 s at each potential¹⁸.

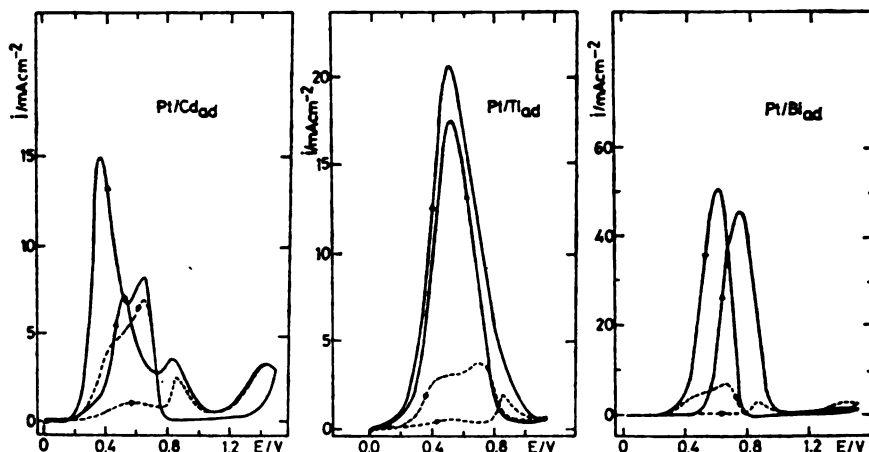


Fig. 4. Oxidation of HCOOH on Pt with Cd, Tl and Bi adatoms in 1 mol dm⁻³ HClO₄ + 0.26 mol dm⁻³ HCOOH. $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-3}$, $c(\text{Tl}^{+}) = 1 \times 10^{-3}$ and $c(\text{Bi}^{3+}) = 5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³. Sweep rate 50 mV s⁻¹.

of platinum, which apparently also applies to the oxidation of HCOOH. A dual-path mechanism has been found by Sobkowski and Zelenay^{65a}, similarly to the one for Pt, although the chemisorbed intermediate appears as a mixture of COOH and CO coupled by the hydrogen bonding. On the basis of cyclic voltammetry and specular reflectance studies it has been concluded that the mechanism of the catalytic effect of Pb, Bi, Tl and Cd adatoms is the same as that for Pt⁹.

Palladium is known to form no strongly bound intermediate COH⁶⁴. A catalytic effect in its case only through a suppression of the adsorption of C(OH)₂, i. e. as „ensemble“ effect. Two- to threefold increase of the current density has

been observed in the presence of Pb, Bi, Tl, Cd, Cu and Ag adatoms¹⁰. Inhibition occurs for $\theta_M > 0.5$. Apart from the absence of COH, the mechanism of the oxidation of HCOOH on Pd has some similarity to that for Pt. Some authors believe⁵⁹, contrary to the electrochemical mechanism, that a catalytic dehydrogenation occurs giving CO₂ and H₂, followed by the electrochemical oxidation of H₂. It seems that catalytic effects of the above adatoms do not support this mechanism since, even at small coverages, they should inhibit the oxidation of H₂. Smaller catalytic effects with Pd are considered as an indirect proof for the explanation of the main catalytic effect with Pt, Ir and Rh⁵. Iridium shows a small activity for the oxidation of HCOOH. This contrasts its behaviour in the gas phase⁴⁶. It has been attributed to a very limited double layer region of the Ir electrode⁵⁵. The effects of Pb adatoms are relatively large (Fig. 5). The same explanation as

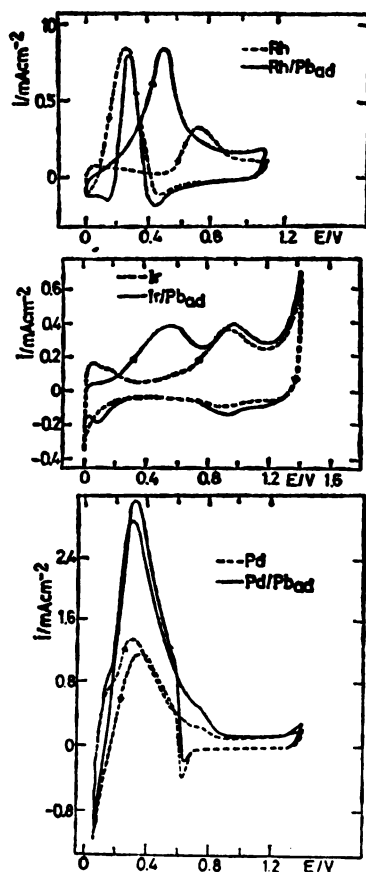


Fig. 5. Oxidation of HCOOH in Rh, Ir and Pd bare and with Pb adatoms modified electrodes in 1 mol dm⁻³ HClO₄ + 0.26 mol dm⁻³ HCOOH. Dashed lines: bare surfaces, full lines with 1×10^{-3} (Rh), 1×10^{-2} (Ir) and 2.5×10^{-5} (Pd) mol dm⁻³ Pb²⁺ in electrolyte. Sweep rate 50 mV s⁻¹ for Ir and Pd and 100 mV s⁻¹ for Rh⁵.

for Pt and Rh is apparently valid for Ir⁵. Gold is a poor catalyst for the oxidation of organic molecules in acid solutions. The inhibition has been observed with Bi adatoms at 80°C. This temperature was necessary to obtain an overlap of the upd of Bi and the oxidation of HCOOH. No poisoning effects have been found with clean Au which explains the inhibitory effects of Bi adatoms⁶⁵.

Alloying Pt with Rh gives an enhancement because the Ru oxides are effective in the oxidation of strongly bound intermediates. Such surfaces can be modified by adatoms to produce a combined effect which is larger than the effect of adatoms on pure Pt⁶⁶. The adatoms are assumed not to adsorb on the Ru-oxide. The optimal composition of alloys is 79% Pt 21% Ru. Large effects have been observed with Bi and Tl, but smaller with Cd adatoms. Alloying of Pt with Pb and Sb⁶⁷ caused an improvement of its catalytic activity. These improvements clearly have a common origin with the effect of foreign metal adatoms. The oxidation of formates on Pt is catalysed by Pb, and Tl adatoms in alkaline solutions¹⁴ and by Pb in neutral solutions. The explanation of effects is similar to the one for acid solutions¹⁵. Inhibition is found however with Pb adatoms on the palladium electrode in alkaline solutions⁶⁵.

The analysis of the catalytic effects. In their semiquantitative analysis of the catalytic effects of adatoms Adžić *et al.*⁵ assumed that no COH is formed under these conditions. As suggested by Capon and Parsons⁵⁵, the self-poisoning comes also from the adsorption of the C(OH)₂ intermediate. In the presence of adatoms the current associated with the rate determining reaction (4) can be written in the following form:

$$i = k_1 (1 - \theta) \exp(1 - \alpha) EF/RT \quad (9)$$

where θ is the total coverage of the adsorbed species and θ_M the coverage of adatoms,

$$\theta = \theta_M + \theta_{C(OH)_2} \quad (10)$$

Since C(OH)₂ requires two sites for its adsorption, one adatom covering one site prevents the adsorption of C(OH)₂ on the nearest neighbour. Then for $\theta_M < 0.5$,

$$\theta_{C(OH)_2} = 1 - 2\theta_M \quad (11)$$

i. e., a part of the Pt surface equal to θ_M is not covered either by the adatoms or the organics. When $\theta_M \geq 0.5$ no C(OH)₂ or COH can be adsorbed on the surface, therefore, $\theta = \theta_M$. On the basis of this model, and assuming the Temkin behaviour for the adsorption of the adatoms, the essential features of the voltammetry curve can be reproduced. Fig. 2 shows that at $\theta_M = 1$, $i = 0$. At $\theta_M = 0.5$, the peak of the current is obtained⁵. This analysis is applicable for the effects of adatoms on Rh and Pb and less successfully for Ir.

Specular reflectance studies. In studying catalytic effects of foreign metal adatoms, reflectivity measurements have been used *in situ* to monitor coverages of Pb and Cd adatoms with simultaneous oxidation of HCOOH⁷. These measurements have provided answers to the following questions: i) is adsorption of adatoms affected by the adsorption of HCOOH and its intermediates? ii) why are the catalytic effects of Pb, Bi and Tl much larger than the effects of Cd, although they suppress hydrogen adsorption in a similar way?

Fig. 6 shows the modulated reflectivity — potential curves for the upd of Pb on Pt (a), the oxidation of HCOOH on Pt (b) and the oxidation of HCOOH on Pt with Pb adatoms (c). The curves show that under the potential sweep condi-

tions HCOOH and its intermediate do not affect the adsorption of Pb. The opposite is found with Cd⁷ which explains its small effect. The same conclusions are obtained for Rh⁹.

Fig. 6 illustrates the remarkable possibilities of the specular reflectance when used as the optical read-out of the process taking place at the electrochemical interfaces. It gives the possibility of following one surface reaction while two or more occur simultaneously regardless of the magnitude of the currents associated with them, provided a gas evolution does not occur.

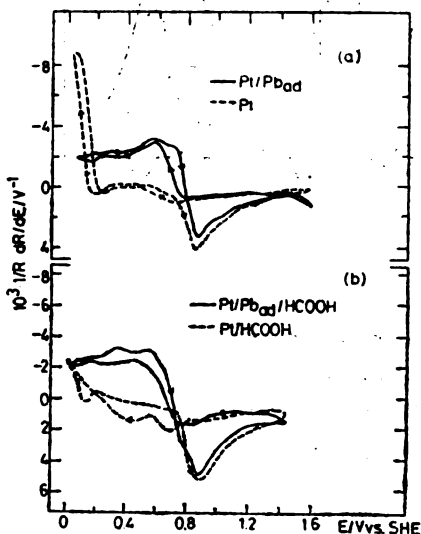


Fig. 6. Different reflectivity-potential curves for bare Pt and Pt/Pb_{ad} electrodes in the absence (a) and in the presence of HCOOH (b) $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + 0.26 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ and $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$. Sweep rate 20 mV s^{-1} , modulating potential 100 mV p-p , $\lambda = 470 \text{ nm}$, parallel polarization¹³.

These data have provided a basis of a method for a determination of the true catalytic activity of electrodes in the case of some self-inhibiting reactions⁵. For the oxidation of HCOOH, it has been shown above that at $\theta_M \geq 0.5$ no poisoning species could be adsorbed on the electrode surface. Thus, at that coverage, a half of the true activity of the electrode is seen for the reaction in the main pathway. This procedure can be justified only if the foreign metal adatoms do not affect the properties of the neighbouring bare catalyst atoms. In the case of Pt this has proved as explained in section 3.

Single crystal studies. Pronounced structural effects on the kinetics of oxidation of HCOOH, CH₃OH and CH₂O have been reported by Adžić *et al.*⁶⁷⁻⁶⁹. Clavillier *et al.*^{70,71} have obtained similar data for HCOOH and CH₃OH. Pb and Bi adatoms cause pronounced catalytic effects in the case of the Pt (100) and the Pt (110) surfaces. Less pronounced effects are obtained with the Pt (111) surface which, due to the lack of adsorption of COH, shows the highest activity. Fig. 7 gives the data for the Bi adatoms. Catalytic effects are seen with all three planes at small coverages of Bi, but the inhibition at larger ones, up to the potentials of a considerable dissolution of Bi. Table I and Fig. 8 give the hypothetical superlattice structures of the Bi adatoms obtained from a comparison of the experimental charge associated with the upd of Bi and the calculated value for a given structure. Both catalysis and inhibition are observed at considerably lower coverages with the Pt (111)

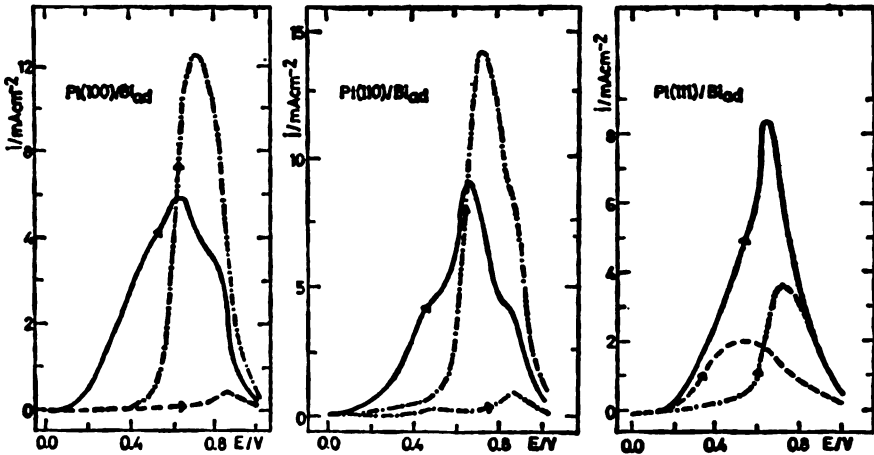


Fig. 7. Oxidation of HCOOH (0.26 mol dm^{-3}) on single crystal Pt electrodes in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ without (---) and with (—), (— · — · —) Bi adatoms. [(—) 1×10^{-5} and (— · —) $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}^{3+}$, except for the Pt (111) where (—) is for $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}^{3+}$].⁶⁵

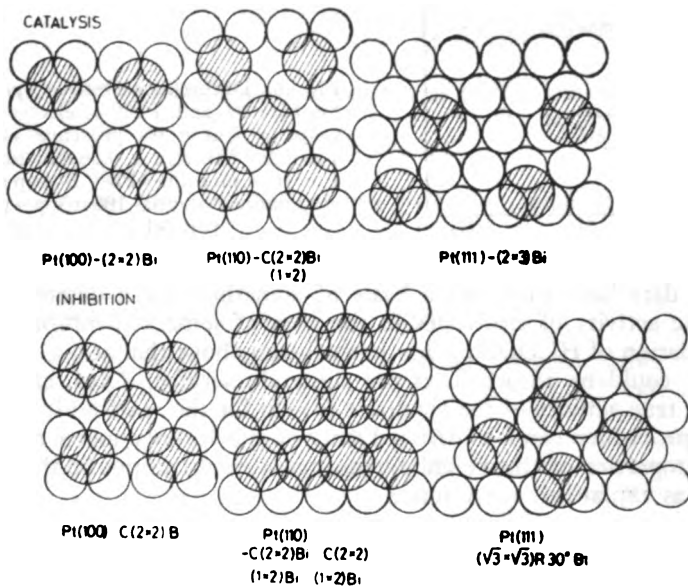


Fig. 8. Hypothetical superlattice structures of Bi adatoms on Pt single crystal electrodes resulting in catalysis and inhibition of the oxidation of HCOOH. See Table I for other details⁶⁵.

face than with the other two surfaces. The inhibition caused by $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ superlattice structure indicates that the bismuth adatom effectively blocks three Pt atoms at a triply coordinated site. HCOOH apparently cannot react with triply coordinated sites formed by partially covered Pt atoms. A verification of these structures by LEED will provide a further insight into the mechanism of the catalytic effect of foreign metal adatoms.

TABLE I. Hypothetical superlattice structures of Bi adatoms on the Pt single crystal electrodes and their effects on the oxidation of HCOOH at $E = 0.3$ V.

Surface	$c(\text{Bi}^{3+})$ mol dm ⁻³	$Q, \mu\text{C cm}^{-2}$		Structure	Effect
		Experimental	Calculated		
Pt(100)	0.01	190	156	$-(2 \times 2)\text{Bi}$	Catalysis
	0.05	339	312	$-c(2 \times 2)\text{Bi}$	Inhibition
Pt(110)	0.01	241	220	$-c(2 \times 2)\text{Bi}$ (1 × 2)	Catalysis
	0.05	505	440	$-c(2 \times 2)\text{Bi} - c(2 \times 2)\text{Bi}$ $-(1 \times 2)\text{Bi} - (1 \times 2)\text{Bi}$ (2 layers)	Inhibition
Pt(111)	0.001	126	120	$-(2 \times 3)\text{Bi}$	Catalysis
	0.05	287	241	$-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ\text{Bi}$	Inhibition

4.2.2. *Methanol*. The oxidation of methanol takes place at the more positive potentials than formic acid. Hydrogen adsorbed on platinum metals apparently does not take part in a formation of COH as in the case HCOOH. Therefore, the main origin of the catalytic effect in the oxidation of HCOOH is not operative with CH₃OH. As expected, lead adatoms cause only a small enhancement in the oxidation of CH₃OH on Pt¹³. The reaction probably takes place stepwise, with a removal of the first hydrogen being the rate determining⁷²,



McNicol⁷³ reviewed recently this topic. The lead adatoms could affect some stage in the reaction (12), or the oxidation of small amount of HCOOH which is formed in the oxidation of CH₃OH⁷⁴.

4.2.3. *Formaldehyde*. The oxidation of formaldehyde has received less attention than that of formic acid or methanol. The data on this reaction are also contradictory. Frumkin *et al.*⁷⁵ have concluded that upon adsorption on Pt, formaldehyde undergoes dehydrogenation but the evidence for hydrogenation has also been found. The species chemisorbed on Pt behave as chemisorbed CH₃OH. Breiter⁵⁸ has found no difference in chemisorbed species obtained in adsorption of CH₂O, CH₃OH and HCOOH on Pt. Loucka and Weber⁷⁶ have found the existence of CO species in the adsorption of CH₂O on Pt, in agreement with the data of Sidheswaran and Hira Lal⁷⁷. Using the radioactive tracer method Kazarinov and Tisyachnaya⁷⁸ have shown that the COH species forms in the oxidation of CH₂O. Bagotzky *et al.*⁷⁹, on the basis of the literature data, have concluded that most probably the CO species is initially formed, but in the potential range $E = 0.0 - 0.4$ V it undergoes a hydrogenation giving COH. Only at more positive potentials CO or COOH species can be observed. Most recently Kazarinov *et al.*⁸⁰ have demonstrated, by combined radiotracer and electrochemical measurements, that the ad-

sorption of CH_2O on the platinized Pt electrode in acid solutions initially undergoes a dehydrogenation,



with a subsequent oxidation of H_{ad} at $E > 0.4$ V. In the potential range of H adsorption on Pt, $E = 0.01 - 0.35$ V, or at open circuit, CO is reduced to COH ,



The adatoms of Pb, Bi, Tl have pronounced catalytic effects, shifting the beginning of the reaction by 400 mV to the less positive potentials^{11,12}. The same mechanism of the catalytic action of adatoms as for HCOOH has been proposed¹². Unusually high activity of Au for the oxidation of CH_2O in alkaline solutions has been reported, which can be further improved by adatoms of Pb and Tl⁸¹.

The catalytic effect of Pb and Bi on the oxidation of CH_2O on single crystal Pt electrodes have also been reported⁸². The most pronounced effects have been found with the Pt (100)/ Pb_{ad} surface, similar to those observed with the polycrystalline Pt (Fig. 9).

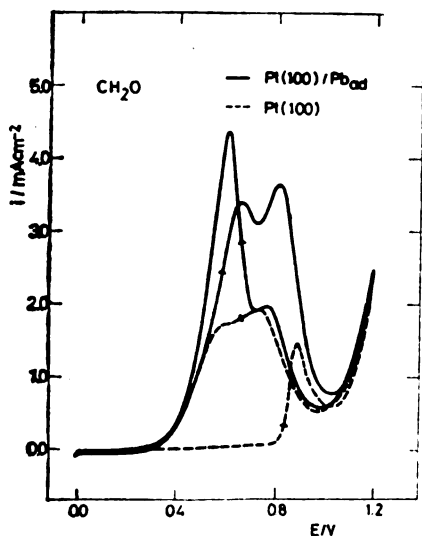
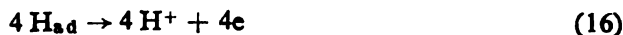
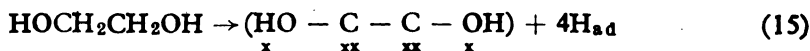


Fig. 9. Oxidation of CH_2O on Pt(100) electrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ without (---) and with (—) Pb adatoms $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ in electrolyte, sweep rate 50 mV s^{-1} ⁸⁵.

4.2.4. *Other molecules.* The effects of metal adatoms have been tested on the oxidation of two other molecules interesting for electrochemical energy conversion, namely ethylene glycol (EG) and propane diol (PD). They are attractive fuels because of their high energy content. The adatoms of Tl¹⁶, Bi¹⁶ and Pb⁸³ have pronounced effects on the oxidation of EG in alkaline electrolytes. The first step in the oxidation of EG on Pt according to Bagotsky *et al.*⁸⁴ is,



The adsorbed intermediate may occupy six sites, four by making the chemisorption bonds and two by the steric hindrance of the oxygen atom⁸⁴. It is probably oxidized to oxalate by a very reactive PtOH species. A transfer of the total 8 electrons per molecule has been reported⁸⁵. In the other potential range the intermediate probably blocks the surface for further oxidation of EG. The adatoms of Pb, Tl and Bi prevent the adsorption, or the formation of the strongly bound intermediates which occupy multiple surface sites^{16, 83}. This seems to be the origin of the catalytic effects. It has been demonstrated that H adatoms on the Pt surface are not taking part in the formation of the strongly bound intermediate as in the oxidation of HCOOH¹⁶. For other papers covering the oxidation of organic molecules on surfaces modified by foreign adatoms see the review¹ and references therein.

Adžić and Levata⁸⁶ have also found remarkable catalytic effects of Cd, Pb, Bi, and Tl on the oxidation of 1,3-propane diol (PD) on Pt in alkaline solutions. The beginning of the oxidation of PD is shifted by 400 mV to more negative potentials in the presence of Cd adatoms (Fig. 10). This shift is smaller with Pb or Tl adatoms but the peak currents are higher. The same mechanism of the catalytic action of adatoms as for EG, is probably operative for PD.

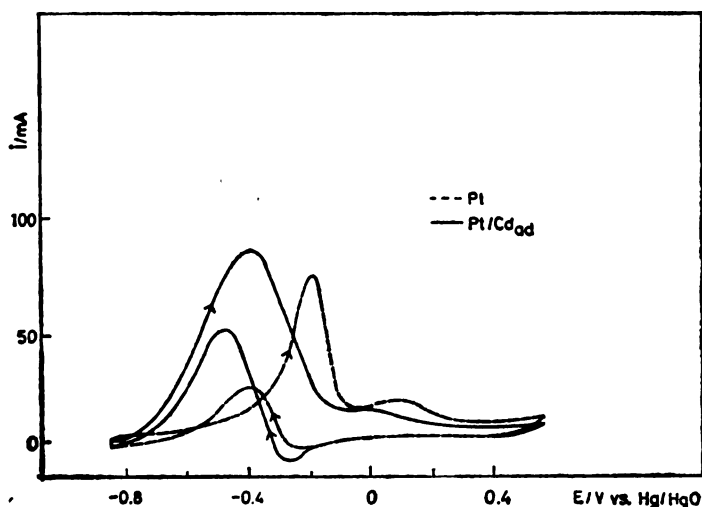


Fig. 10. Oxidation of 1,3-propane-diol on Pt (---) and Pt/Cd_{ad} (—) in 1 mol dm⁻³ NaOH 1 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ Cd²⁺ in electrolyte. Sweep rate 50 mV s⁻¹ ⁸⁶.

4.3. Oxygen reduction

Oxygen reduction in the presence of underpotential deposited species is currently the subject of much interest. This reaction is of paramount importance for the electrochemical energy conversion. Improvements of catalysts for the oxygen cathode are of considerable practical and fundamental interests. The effects of metal adatoms were first reported for the oxygen reduction on Au and Pt in acid electrolyte¹⁷. More interesting results have been obtained in alkaline electrolytes where the adatoms of Pb^{18, 19}, Bi²⁰ and Tl⁸⁷, cause a shift of the half wave potential of the O₂ reduction to more positive values and an approximately doubling of the

diffusion limiting current density. Fig. 11 shows the disc-ring measurements of the O_2 reduction on Au and Au/Pb_{ad}. The upper part of the curve shows the upd of Pb on Au in alkaline solution. Fig. 12 shows the same measurements for Au/Tl_{ad}.

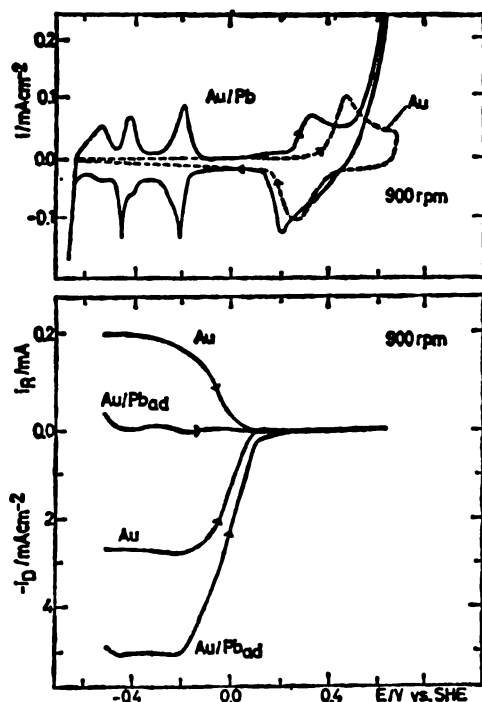


Fig. 11. Disc-ring measurements of O_2 reduction on Au and Au with Pb adsorbate in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ containing $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HPbO}_2^-$. Ring potential 0.3 V , ring area 0.049 cm^2 . Sweep rate 50 mV s^{-1} . Upper curves the upd of Pb on Au¹⁹.

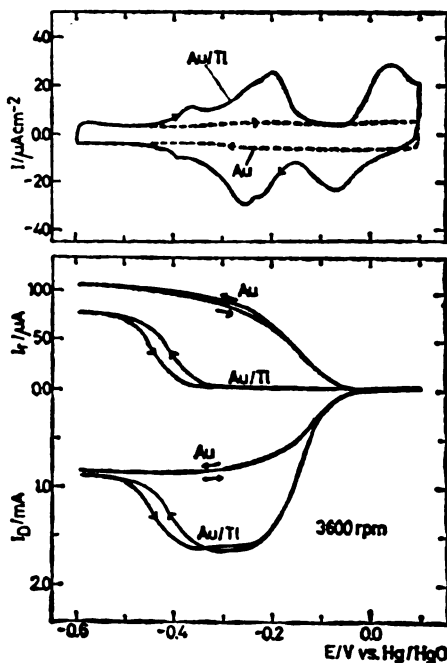
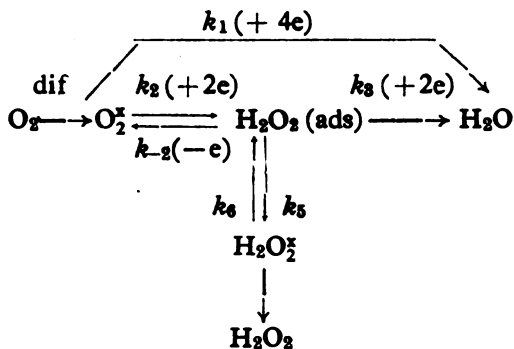


Fig. 12. Disc-ring measurements of O_2 reduction on Au and Au with Tl adsorbate in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ containing $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Tl}^+$. Ring potential 0.15 V , ring area 0.059 cm^2 , disc area 0.458 cm^2 . Sweep rate 50 mV s^{-1} . Upper curves the upd of Tl on Au²⁸.

The ring current shows that the production of HO_2^- is drastically reduced in the presence of Pb, and Tl. This has been interpreted as a change in the reaction mechanism of the O_2 reduction^{18,19}. A two-electron reduction of O_2 to HO_2^- on Au changes into a four-electron reduction on Au modified by Pb, and Tl. It is noteworthy that the catalytic effect exists in the potential range positive to the upd of Pb (Fig. 12). Lead is in the form of plumbites in the alkaline solutions. The plumbites interact with the AuOH layer which exists on Au in alkaline solutions at potentials considerably more negative than the beginning of the oxide formation. Such a surface is more active for the O_2 reduction than AuOH. This is supported by other observations of the interaction of cations, including Pb^{2+} and Tl^+ with the oxide monolayers of Au and Pt⁸⁷. Amadelli *et al.*⁸⁸ using the rotating disc-ring technique have shown that the Tl ions remain at the AuOH surface at potentials more positive than the dissolution of the upd Tl. This causes a progressive accumulation of Tl on the surface which explains a large catalytic effect observed at a very small concentration of thallium ions ($1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$). Further-

more, Pb and Tl, in alkaline electrolytes can also form oxides of their own on the electrode surface.

The following generalized scheme of oxygen reduction can be helpful in analysing the effect of foreign adatoms



A recent refinement of criteria for analysing disc-ring measurements reported by Wroblowa *et al.*⁸⁹ allows a distinction between the „parallel“ $k_1 + k_2$ and „series“ ($k_2 + k_3$) mechanisms of O_2 reduction. The plot of the slopes S vs the intercepts J , obtained from NI_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$ plots, for Pb¹⁹, Tl⁸⁷ and Bi²⁰ adatoms gives $J' \approx 1$, suggesting that the reduction of O_2 follows a series mechanism involving a two-electron reduction of O_2 to HO_2^- (k_2), which is followed by exchange of another two electrons in the reduction of HO_2^- to OH^- (k_3). Minute quantities of HO_2^- leave the electrode surface. The rate constant k_2 determined from the slope of the $J - S$ plot is for Au/Tl_{ad} $k_2 = 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The adsorbates of Pb, Tl, and Bi cause striking catalytic effects on the HO_2^- reduction. Fig. 13

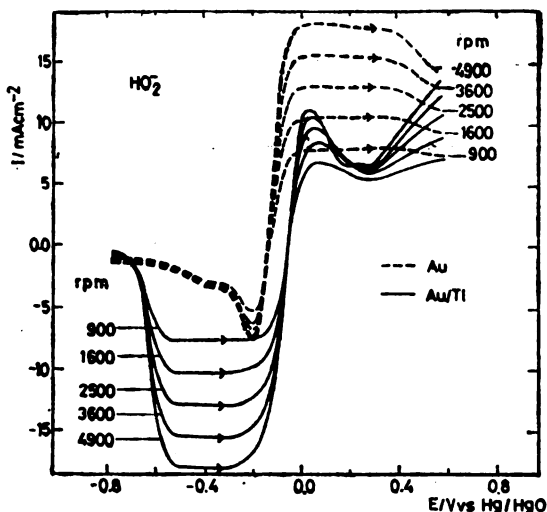


Fig. 13. Rotating disc measurements of HO_2^- reduction and oxidation on Au and Au with Tl adsorbate in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ containing $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Tl}^+$. Sweep rate 50 mV s^{-1} .

shows the effect of Tl on both the HO_2^- reduction and the oxidation on Au. Catalytic effects of the Tl adsorbate corroborates the above mechanistic conclusion. HO_2^- reduction is under a combined kinetic and diffusion control on Au in alkaline solutions, showing a small dependence on rotation rate. Due to a large catalytic effect of Tl, the reaction becomes controlled by diffusion in a narrow potential range. Very similar behaviour has been observed with Pb^{19} and Bi^{20} adsorbates. The effective first order rate constant k for HO_2^- reduction on $\text{Au}/\text{Tl}_{\text{ads}}$ has been obtained, $k = 2 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. The oxidation of HO_2^- on $\text{Au}/\text{Tl}_{\text{ads}}$ is however inhibited. This is probably caused by the modification of the Au surface as a consequence of the formation of a thallic oxide layer⁸⁸.

Thallium and lead adatoms cause enhancement of the O_2 reduction on Pt in alkaline solutions. Fig. 14 shows the data for thallium. The effect originates from the enhancement of the HO_2^- reduction. The ring-disc analysis is difficult due to a very low concentration of HO_2^- in the presence of adatoms⁸⁸.

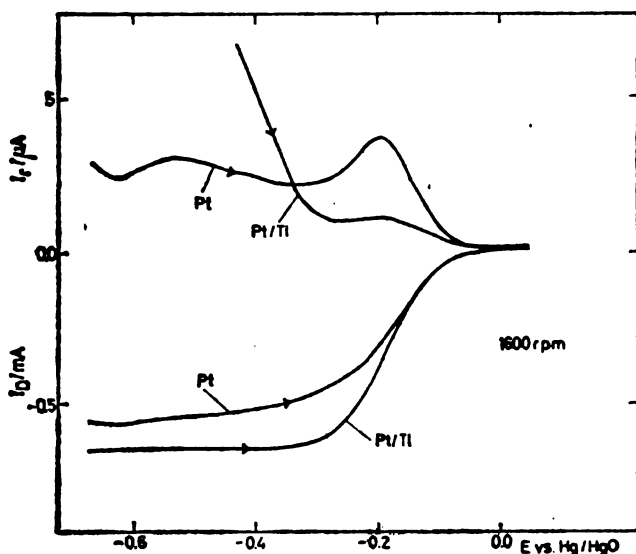


Fig. 14. Disc-ring measurements of O_2 reduction on Pt and Pt with Tl adsorbates in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ containing $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Tl}^+$. Ring potential 0.15 V , ring area 0.092 cm^2 , disc area 0.196 cm^2 . Sweep rate 50 mV s^{-1} ⁸⁸.

There are few data on the O_2 reduction on non-noble metals under conditions when they are unstable. Delahay⁷⁰ has detected H_2O_2 in the O_2 reduction on Pb and Cu in neutral electrolytes. Sawyer and Interrante⁸¹ have found that in the case of Cu, Zn, Pb and W electrodes it is not possible to maintain a reduced electrode in the presence of oxygen. The metal oxides for these electrodes are formed so rapidly by the dissolved O_2 that it is not possible to observe any wave for oxygen. A behaviour of adatoms on foreign substrates is obviously in contrast with a behaviour of bulk metals.

Catalytic effects of Pb, Bi and Tl have been explained by an increase in free energy of adsorption of O_2 , O_2^- and HO_2^- on Au covered by adatoms of above metals, or on AuOH modified by adsorption of their ions. The latter inter-

action has been confirmed by cyclic voltammetry and specular reflectance¹⁹. Angerstein-Kozłowska *et al.*⁹² have estimated that the coverage of OH is 0.35 indicating its electroadsorption valence $\gamma = -0.35$. A partial charge of this species is reduced in the interaction with cations which makes such a surface more suitable for adsorption of O_2 , O_2^- or HO_2^- ¹⁹. The interaction of O_2 with the Pb, Tl and Bi adatoms on the Au and Pt surface has also to be taken into account since the O_2 reduction on metallic Au, free of oxide or OH_{ads} , goes by a series process with the exchange of two electrons. The presence of adatoms on such surfaces causes a change of reaction into a four electron reduction. The adatoms *per se* do have catalytic effects on O_2 reduction which has been demonstrated by increasing their coverage in solution of a very low concentration of cations¹⁹. A decrease of the work function of the surface with higher coverages of adatoms could substantially increase the rate of electron transfer to O_2 in the first reduction step.

Tafel slopes for the O_2 reduction on Au with Pb, Bi and Tl adatoms are given in Fig. 15. For Pb¹⁹ and Bi²⁰ the slope is -120 mV as for Au, while Tl

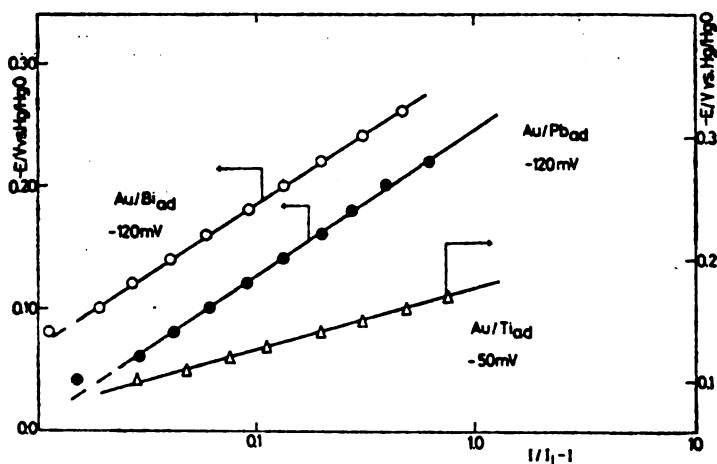
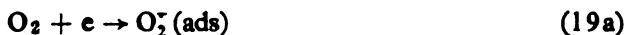


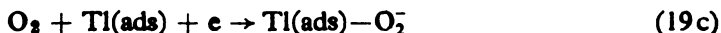
Fig. 15. Plots of E vs. $\log(i/i_D - i)$ obtained from the rotating-disc data for O_2 reduction on Au with Pb¹⁹, Bi²⁰ and Tl²⁸ adsorbates.

adsorption causes the change of slope to ≈ -50 mV. At low Tl coverages the slope is -120 mV which changes into -50 mV²⁸. In solutions with pH = 9 the slope is again -120 mV²⁸. The slope of -120 mV on Au, Au/Pb_{ad} and Au/Bi_{ad} suggests that the first electron transfer step is rate controlling on these surfaces. The first two steps for Au with foreign metal adsorbates follow essentially the mechanism suggested for the O_2 reduction on Au by Yeager *et al.*⁹².



with the reaction (19a) rate controlling and (19b) fast. For a symmetrical energy barrier for reaction (19a), this mechanism yields a Tafel slope of -120 mV at 25° with the coverage of $O_2^-(ads) \approx 1$. The slope of ≈ -50 mV obtained with Tl adsorbate can be explained on the basis that the reaction (19a) continues to

be rate controlling but the sites involved in this step are those with the Tl adsorbate; i. e.,



If Temkin adsorption of Tl is assumed, then for $\theta_{\text{Tl}} \ll 1$ (Langmuir region) the expression for the O_2 reduction current can be obtained⁸⁸,

$$i = i_0 \frac{i_L - i}{i_L} \exp -(\alpha + \gamma) \frac{F}{RT} \eta \quad (19d)$$

where i_0 is the exchange current density and η is the overpotential. If $\alpha = 1/2$ and $\gamma = 1$, this yields a Tafel slope of -40 mV. The slope of -55 mV, obtained in most experiments would correspond to a value of $\gamma = 0.6$. Such a low electro-sorption valence may be the result of the interaction of the Tl adsorption process with the adsorption/desorption of OH species on Au.

Single crystal electrodes. Most recently catalytic effects of Pb and Tl adatoms on single crystal Au electrodes in alkaline solutions have been reported⁹⁴ (Fig. 16).

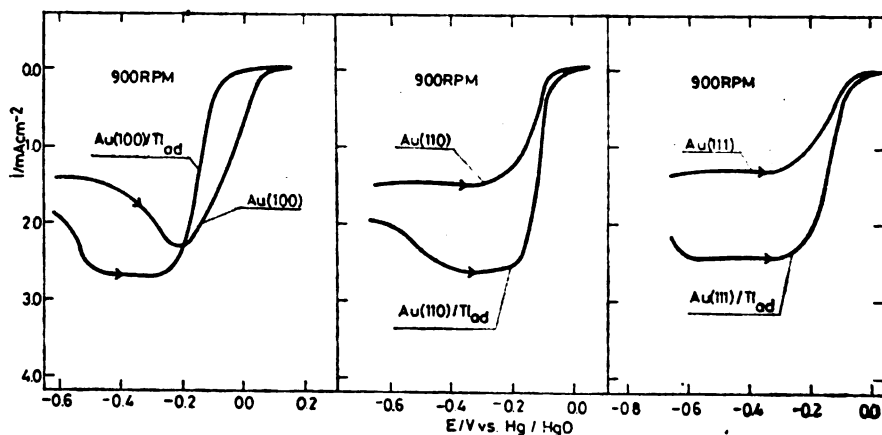


Fig. 16. Oxygen reduction on Au (*hkl*) in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ and Au (*hkl*) Tl⁹⁴ in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} + 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Tl}^+$. Sweep rate 50 mV s^{-1} ⁹⁴.

A pronounced effect of the symmetry of the single crystal surface without the thallium adatoms is very important. The reaction on the Au (100) plane occurs at more positive potentials and involves, in a certain potential range, the exchange of more than two electrons. This has been explained by a different state of OH⁻ adsorbed on the three planes, the species being mostly discharged on the Au (100) surface. That surface is a better HO₂⁻ elimination catalyst than other two surfaces.

In the presence of Tl adatoms a doubling of the diffusion limiting current is seen with all three planes. A small shift of the half-wave potential to more positive values is obtained for the Au (110) and the Au (111) surface. A shift in negative direction is however seen with the Au (100) surface. Similar data have been reported for Pb⁹⁴. The behaviour of the Au (110) plane is similar to that of polycrystalline electrode. The same conclusion has been reached for the upd of Pb.

The results point on the importance of structural effects on electrocatalytic reactions on metal surfaces without and with adsorbed layers.

Bismuth adatoms shift the O_2 reduction on Au in acid solutions by some 300 mV to more positive potential in acid solutions. This, however, happens at unsufficiently positive potentials to make Au comparable to Pt from a practical point of view. There is no doubling of the diffusion limiting current density in this electrolyte. Catalytic effects of Pb, Cd and Tl adatoms on both O_2 and H_2O_2 reduction have been found, while Cu caused inhibition¹⁷. Small inhibitory effects have been found with Pb, Cu and Bi adatoms on Pt¹⁷. A more detailed study of Pb adatoms on Pt shows that they have virtually no effect⁹⁵. A strong inhibitory effect of Ag adatoms on the O_2 reduction on Pt is noteworthy¹⁷. This is in agreement with the observation that O_2 would not adsorb on top of a Ag monolayer on Pt²². Inhibitory effect of Ag adatoms in the O_2 reduction on Pt and the absence of O_2 reduction on Au/Ag_{ad} surface is probably due to a low electroadsorption valence of Ag on those surfaces. Apparently considerably ionic Ag on Pt ($\gamma_{Ag} \approx 0.5$)⁹⁶ is not suitable for adsorption of oxygen and its intermediates. This clearly contrasts the behaviour of bulk Ag.

4.4. Hydrogen evolution

The hydrogen evolution on Pt is inhibited by Pb, Tl and Cd adatoms²¹ and by the Pb adatoms on Au²². In general such adatoms inhibit the H_2 evolution on noble metals¹. At low coverages of the Pb adatom the Tafel slope for H_2 evolution Pt remains unchanged, while at higher coverages a drastic change of the slope from -30 mV to -120 mV occurs as shown in Fig. 17.

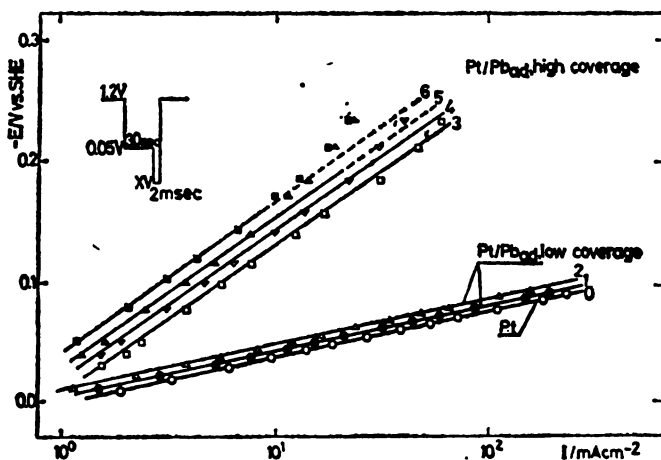


Fig. 17. Hydrogen evolution on rotating disc platinum electrode in $HClO_4$ in the presence of Pb adatoms. Curves 0–6 correspond to $\theta_{Pb} = 0.07, 0.19, 0.56, 0.67, 0.86$ and 0.91 respectively. Rotation rate: 5000 rpm²¹.

Several effects of the foreign metal adatoms on the Pt surface can cause the inhibition of H_2 evolution, namely: (i) blocking effect of the foreign adatoms which decreases H adsorption on Pt, (ii) decrease of the possibilities for a formation of H_2 molecules by recombination of $2H_{ad}$, i. e., a decrease of number of

pairs of Pt atoms, (iii) change of the electronic states of uncovered neighbouring Pt atoms, (iv) effects of foreign adatoms on the states of H adatoms and discharging H^+ , (v) change of the double layer structure through the change of the pzc. The first two effects seem to determine the behaviour of the Pt electrode partially covered by foreign adatoms²¹. At low coverages of foreign adatoms the hydrogen adatoms can come easily in contact to form H_2 . For such a surface reaction the recombination of two H adatoms is still rate controlling and the Tafel slope is unchanged. However, at higher coverages by the metal adatoms the recombination of hydrogen adatoms becomes difficult and the ion-plus atom reaction seems to become the main reaction path. At coverages $\theta_M > 0.5$ the ion-plus atom reaction becomes the rate controlling step. This change of reaction mechanism causes the change of the Tafel slope to 120 mV. The current on the surface covered by adatoms with $\theta > 0.5$ is given by the following expression²¹:

$$i = 2KB C_H (1 - \theta_M)^2 \times (1 - \theta_M^2) \exp(-2EF/RT) \quad (20)$$

where K and B are constants, the latter one gives number of pairs of Pt atoms when $\theta_M = 0$. The equation²⁰ shows that the Tafel slope for H_2 evolution on Pt with low coverage of the foreign adatoms is $-RT/2F$ as for a clean Pt. The current of H_2 evolution decreases with the coverage of adatoms to the fourth power. An excellent agreement with experiment has been reported²¹.

For $\theta_M > 0.5$, with the ion-plus atom reaction rate controlling, the effect of the foreign metal adatoms seems to come into play only through the simple blocking of the Pt surface. Therefore, the expression for H_2 evolution is²¹:

$$i = 2Fk C_{H^+} k'(1 - \theta_M) \exp(-\beta EF/RT) \quad (21)$$

where k is a heterogeneous rate constant and k' is the concentration of adsorbed H when $\theta = 1$. A linear relationship between the current for H_2 evolution and the coverage of the foreign metal adatoms for $\theta_M > 0.5$ is in agreement with the experiments.

The effects of adatoms on the H_2 evolution reaction on Pt offer some information on the state of these species. In order to produce a nonlinear decrease of H_2 evolution at $\theta_M < 0.5$ the adatoms have to be uniformly distributed on the surface. Only such an adsorption can considerably decrease the number of pairs of Pt atoms. A two-dimensional nucleation giving islands or patches at coverages $\theta < 0.5$ would produce only a linear decrease of the H_2 evolution. These data suggest that for metals with the ion-plus atom reaction rate controlling, the inhibition should be proportional to θ_M . This has been confirmed by measuring the H_2 evolution on Au in the presence of Pb adatoms²². The Tafel slope of 120 mV remains unchanged in the presence of Pb_{ad} indicating no change in the mechanism. The simple blocking of the Au surface is the origin of the inhibition, which is linearly related to θ_M .

The determination of the mechanism of the electrode reactions using adatoms as a probe. A confirmation of the mechanisms of the H_2 evolution on Pt and Au, and the information on the nature of adsorbed species in the oxidation of organics obtained from catalytic effects of adatoms suggests a possibility of using them as a probe in the mechanistic studies. The effects of the above adatoms have provided information on the oxidation of HCOOH on Pt, Pd and Au. It has been conclusively shown that the H_{ad} on Pt²¹ surface participates in a formation of the strongly bound COH intermediate, and no such intermediate was formed on Pd

and Au. It is noteworthy that the information obtained from these effects is on the atomic level, which is needed in the determination of the reaction mechanisms. Since a wide range of possibilities exists for various interventions on electrode surfaces by adatoms, it is quite conceivable that for many reactions their effects can render some information on the reaction mechanisms.

4.5. Metal deposition

McIntyre and Peck have rationalized in terms of adatom formation the depolarization and the morphological effects of trace quantities of the heavy metal ions on electrodeposition of Au which have been phenomenologically known in plating literature for quite some time. The electrodeposition of Cu is considerably affected by Tl, Pb and Cd adatoms, the effects of the latter ones being the most pronounced¹³. A marked cathode depolarization is induced and the extent of the current density range in which bright, fine grained deposits are formed. It has been proposed that these adatoms can act as 2D nucleation centres. If θ_M is sufficient, high crystal growth will proceed preferentially around these centres, rather than by incorporating depositing atoms into the bulk lattice at the surface defects and the dislocations, or by 3D-nucleation⁸³. Adatoms favour 2D nucleation thus reducing the overpotential for the same current. As a result, less energy is available for the generation of the 3D nuclei and the onset of the needle formation is shifted to higher values of current. Growth around 2D nuclei gives faceted, more smooth deposits. Most recently pronounced effects of Sb adatoms on the electrodeposition of Au have been observed⁹⁷.

The interrelations between upd and overpotential deposition of metals have been considered by several authors. It appears that in the deposition of metals onto foreign substrates, if the upd occurs no nucleation overpotential is observed. However, in the system in which the underpotential deposition is not observed, bulk deposition takes place with a large nucleation overpotential^{26,51,98}. A general validity of this assumption has yet to be established. To clarify further this question, the effects of Bi adatoms on the deposition of Cu on Ag, which is not preceded by the upd of Cu have been investigated. A small inhibition of the deposition of Cu has been observed.

Acknowledgements: Financial support of the Research Fund of S. R. of Serbia, Belgrade, is gratefully acknowledged.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКИ ЕФЕКТИ АДАТОМА СТРАНИХ МЕТАЛА

РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ

Истийитији за електирохемију, ИХТМ и Центар за мултидисциплинарне студије, Универзитет у Београду п. п. 815, 11000 Београд

Начињен је приказ радова на каталиничким ефектима адатома страних метала из ауторове лабораторије из последњих неколико година. Приказани су значајни каталинички ефекти адатома олова, бизмута, талијума и кадмијума на оксидацију мравље киселине, метанола, формалдехида и пропан-диола на племенитим металима. Структурни ефекти суперрешетке адсорбата истраживани су на монокристалним електродама. Редукција кисеоника и водоник-пероксида на злату и платини у алкалним електролитима је значајно катализована адсорбатима олова талијума и бизмута. Мањи ефекат је нађен у киселима електролитима. Издавање водоника на племенитим металима је инхибирано горњим адатомима. Мањи ефекти су нађени у редокс реакцијама и депозицији метала.

(Примљено 21. децембра 1982)

REFERENCES

1. R. R. Adžić, „Electrocatalytic Properties of the Surfaces Modified by Foreign Metal Adatoms“, in „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, vol. 14, H. Gerischer and C. H. Tobias Eds., J. Wiley New York, in press
2. R. R. Adžić, A. R. Despić, *J. Chem. Phys.* **61**, 3482 (1974)
3. R. R. Adžić, D. N. Simić, D. M. Dražić, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.* **61**, 117 (1975)
4. R. R. Adžić, D. N. Simić, A. R. Despić, D. M. Dražić, *Ibid.* **65**, 587 (1975)
5. R. R. Adžić, D. N. Simić, A. R. Despić, D. M. Dražić, *Ibid.* **80**, 81 (1977)
6. R. R. Adžić, A. R. Despić, D. N. Simić, D. M. Dražić, *National Bureau of Standards Spec. Publ.* **455**, Washington, 1976
7. R. R. Adžić, M. Podlavicky, *J. Phys.* **38**, C 5 (1977)
8. A. R. Despić, A. R. Adžić, A. V. Tripković, *Elektrokhimiya*, **9**, 1355 (1977)
9. R. R. Adžić, A. V. Tripković, *J. Electroanal. Chem.* **90**, 43 (1979)
10. R. R. Adžić, M. D. Spasojević, A. R. Despić, *Ibid.* **92**, 31 (1978)
11. R. R. Adžić, D. N. Simić, A. R. Despić, D. M. Dražić, *Proc. Symp. on Electrosynthesis*, Yugoslav Academy of Sciences and Arts, Zagreb 1977
12. D. M. Spasojević, R. R. Adžić, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.* **100**, 261 (1980)
13. R. R. Adžić, *Israel J. Chem.* **18**, 166 (1979)
14. R. R. Adžić, M. Hofman, D. M. Dražić, *J. Electroanal. Chem.* **110**, 361 (1980)
15. R. R. Adžić, M. Hofman, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 417 (1979)
16. R. R. Adžić, M. S. Levata, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 83 (1982)
17. R. R. Adžić, A. R. Despić, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **98**, 95 (1975)
18. R. R. Adžić, A. V. Tripković, R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.* **94**, 231 (1978)
19. R. R. Adžić, A. V. Tripković, N. M. Marković, *Ibid.* **114**, 21 (1980)
20. R. R. Adžić, N. M. Marković, A. V. Tripković, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 399 (1980)
21. R. R. Adžić, M. D. Spasojević, A. R. Despić, *Electrochim. Acta* **24**, 569 (1979)
22. R. R. Adžić, M. D. Spasojević, A. R. Despić, *Ibid.* **24**, 577 (1979)
23. D. M. Kolb, in „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, Vol. 11, H. Gerischer and C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1978.
24. K. Jüttner, W. J. Lorenz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **122**, 163 (1980)
25. D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 25 (1974)
26. A. Bewick, B. Thomas, *Ibid.* **65**, 911 (1975)
27. S. Trassati, *Ibid.* **33**, 351 (1971)
28. A. K. Vijh, *Surface Sci.* **46**, 282 (1974)
29. J. D. Levine, E. P. Gyftopoulos, *Ibid.* **1**, 171 (1964)
30. J. W. Schultze, K. Vetter, *J. Electroanal. Chem.* **44**, 63 (1973)
31. S. Swathirajan, S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1202 (1982)
32. H. Gerischer, D. M. Kolb, J. K. Sass, *Adv. Phys.* **27**, 437 (1978)
33. R. Adžić, E. Yeager, B. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 474 (1974)
34. J. W. Schultze, D. Dickertmann, *Surface Sci.* **54**, 489 (1976)
35. E. Yeager, *Ibid.* **101**, 1 (1980)
36. H. O. Beckmann, H. Gerischer, D. M. Kolb, G. Lehmpfuhl, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **12**, 51 (1978)
37. P. Hagans, *Ph. D. Thesis*, Case Western Reserve University, Cleveland 1981
38. J. W. Gadzuk, *Surface Sci.* **43**, 44 (1974)
39. K. Takayanagi, D. M. Kolb, K. Kambe, G. Lehmpfuhl, *Ibid.* **100**, 407 (1980)
40. T. Hupp, D. Larkin, H. Y. Lin, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **131**, 299 (1982)
41. T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 626 (1970)
42. J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.* **7**, 99 (1970)
43. D. M. Kolb, D. Leutloff, M. Przasnyski, *Surface Sci.* **47**, 622 (1975)
44. D. M. Kolb, R. Kotz, *Ibid.* **64**, 96 (1977)
45. D. M. Kolb, R. Kotz, D. L. Rath, *Ibid.* **101**, 490 (1980)
46. W. M. H. Sachtler, P. Von der Plank, *Ibid.* **18**, 62 (1969)
47. N. D. Land, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **168**, 605 (1978)
48. J. W. Schultze, F. D. Koppitz, M. M. Lohrengel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 693 (1974)
49. E. Schmidt, M. Christen, P. Beyeler, *J. Electroanal. Chem.* **42**, 275 (1973)
50. E. Schmidt, *Ibid.* **47**, 441 (1973)
51. G. Adžić, J. McBreen, M. G. Chu, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1691 (1981)
52. M. G. Chu, J. McBreen, G. Adžić, *Ibid.* **128**, 2281 (1981)
53. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassiliyev, *Electrochim. Acta* **11**, 1439 (1966)
54. A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **44**, 239 (1973)

55. A. Capon, R. Parsons, *Ibid.* **45**, 205 (1973)
56. A. H. Taylor, S. B. Brummer, *J. Phys. Chem.* **72**, 2856 (1968)
57. T. Biegler, D. F. A. Koch, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 904 (1967)
58. M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer, New York 1969.
59. M. W. Breiter, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 10, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Eds., Plenum Press, New York 1975.
60. H. Angerstein - Kozłowska, D. McDougal, B. E. Conway, *J. Electrochem., Soc.* **120**, 756 (1973)
61. R. J. Madix, *Adv. Catalysis* **29**, 1 (1980)
62. D. Pletcher, V. Solis, *J. Electroanal. Chem.* **131**, 309 (1982)
63. R. R. Adžić, in *Proc. Symp. on Electrocatalysis*, W. E. O'Grady, P. N. Ross and F. G. Will Eds., The Electrochem. Soc. Inc., Princeton, 1982.
64. R. R. Adžić, W. O'Grady, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1913 (1981)
65. A. V. Tripković, R. R. Adžić, unpublished.
- 65a. S. Sobkowski, P. Zelenay, *J. Electroanal. Chem.* **91**, 309 (1978)
66. M. D. Spasojević, R. R. Adžić and A. R. Despić, *Proc. 7th Yugoslav Symp. on Electrochemistry*, Ohrid 1982
67. R. Adžić, W. O'Grady, S. Srinivasan, *Surface Sci.* **94**, L191 (1980)
68. R. Adžić, A. Tripković, W. O'Grady, *Nature* **296**, 137 (1982)
69. R. Adžić, *Proc. Symp. on Electrocatalysis*, Minneapolis 1981, W. O'Grady, P. N. Ross and F. G. Will Eds., *The Electrochemical Soc. Inc.*, Princeton 1982.
70. J. Clavillier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.* **124**, 321 (1981)
71. J. Clavillier, C. Lamy, J. M. Leger, *Ibid.* **125**, 249 (1981)
72. V. S. Bagotskii, Yu. B. Vassiliev, O. A. Khazova, S. S. Sedova, *Electrochim. Acta* **16**, 913 (1971)
73. B. D. McNicol, *J. Electroanal. Chem.* **118**, 71 (1981)
74. M. Breiter, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **98**, 63 (1975)
75. B. I. Podlavchenko, O. A. Petry, A. N. Frumkin, Hira Lal, *J. Electroanal. Chem.* **11**, 12 (1966)
76. T. Loučka, Y. Weber, *Ibid.* **21**, 329 (1969)
77. P. Sidheswaran, Hira Lal, *Ibid.* **34**, 173 (1982)
78. V. E. Kazarinov, G. Ya. Tisyachnaya, *Elektrokhimiya* **8**, 592 (1972)
79. V. S. Bagotsky, Yu. B. Vassiliev, O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* **81**, 229 (1977)
80. V. S. Kazarinov, Yu. B. Vassiliev, V. N. Andreev, S. A. Kuliev, *Ibid.* **123**, 345 (1981)
81. R. R. Adžić, M. Avramov - Ivić, *Ibid.* **134**, 177 (1982)
82. R. R. Adžić, A. V. Tripković, *The Electrochem. Soc. Meeting*, ext. Abst. No. 361, Montreal, May 1982.
83. J. D. F. McIntyre and W. F. Peck Jr., in *Proc. Third Symp. on Electrode Processes*, S. Bruckenstein, J. D. E. McIntyre, B. Miller and S. Yeager, Eds., Electrochemical Soc. Inc., Princeton 1979
84. V. S. Bagotsky, Yu. B. Vassiliyev, *Electrochim. Acta* **9**, 869 (1964)
85. A. K. Vihj, *Can. J. Chem.* **49**, 78 (1971)
86. R. R. Adžić, M. S. Levata, unpublished
87. R. R. Adžić, N. M. Marković, *J. Electroanal. Chem.* **138**, 443 (1982)
88. R. Amadeli, N. Marković, R. Adžić, E. Yeager, in preparation
89. H. S. Wroblowa, Y. D. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.* **80**, 195 (1976)
90. P. Delahay, *J. Electrochem. Soc.* **97**, 205 (1950)
91. D. T. Sawyer, L. V. Interrante, *J. Electroanal. Chem.* **2**, 310 (1961)
92. H. Angerstein - Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *Ibid.* **100**, 417 (1979)
93. R. W. Zurilla, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1103 (1978)
94. R. R. Adžić, N. M. Marković, *J. Electroanal. Chem.* **102**, 263 (1979)
95. R. R. Adžić, W. O'Grady, unpublished
96. L. S. Melnicki, T. M. Reidhammer and S. Bruckenstein, in *Electrode Processes*, S. Bruckenstein, J. D. F. McIntyre, B. Miller and E. Yeager Eds., The Electrochemical Soc. Inc. Princeton 1980
97. Dj. Davidović, R. R. Adžić, unpublished
98. A. R. Despić, M. Pavlović, *Electrochim. Acta* **27**, 1539 (1982).

ÜBER MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON POLYCARBONAT-FOLIEN. II

MILUTIN N. GOVEDARICA

*Abteilung für polymere Stoffe, Institut für Chemie, Technologie and Metallurgie, Njegoševa 12,
YU-11000 Belgrad, Jugoslawien*

(Eingegangen am 4 Juni 1982)

Die unter verschiedenen Bedingungen getemperten Polycarbonat A-Folien und die Auswirkung der Antiweichmacherzugabe wurden am Beispiel des DNBP an die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Messungen zeigten daß neben der Erhöhung der Fließspannung, das wesentliche Ergebnis in der Tatsache zu sehen ist, daß der Elastizitätsmodul bei größeren Deformationen erhöht wird. Diese Modulerhöhung trägt entscheidend zur Verfestigung des Materials bei. Das mechanische Verhalten von antiweichmacherhaltigen Folien ist durch die Versprödung des Materials geprägt. Es wurde außerdem, anhand von dynamisch-mechanischen Messungen, der höhere Modulwert des mit DNBP modifizierten Materials im Vergleich zum unmodifizierten, geklärt.

Das mechanische Verhalten von Polycarbonat A — Folien wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden im Zugversuch charakteristische Kenngrößen wie der Elastizitätsmodul, die Fließspannung, die Bruchspannung und die Bruchdeformation in Abhängigkeit von der thermischen und der chemischen Vorbehandlung bestimmt. Die thermische Vorbehandlung beinhaltete die Temperung bei verschiedenen Temperaturen unterhalb T_g und die chemische Modifizierung erfolgte durch Zumischung von Antiweichmachermittel. Die Ergebnisse sollten einen Beitrag zum besseren Verständnis des mechanischen Verhaltens von Polycarbonat A — Folien liefern.

Im ersten Teil dieser Arbeit¹ wurden im Zugversuch einige ausgewählte mechanische Kenngrößen beim Polycarbonat A — Folien bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Streckgeschwindigkeit und von der Vorverstreckung näher untersucht. Im vorliegenden zweiten Teil der Arbeit sind die Ergebnisse der Bestimmung der charakteristischen Größen an den thermisch und chemisch vorbehandelten Proben dargestellt. Es wurde dabei besonderer Wert auf die Untersuchung der Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Materials gelegt.

UNTERSUCHUNGEN AN GETEMPERTEN POLYCARBONAT A - FOLIEN

Die Struktur und die mechanischen Eigenschaften eines Polymeren sind in hohem Maße von seiner thermischen Vorgeschichte abhängig. In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Temperung — sowohl der Tempertemperatur als auch der Temperdauer — auf einige mechanische Kenngrößen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Proben bei vier Temperaturen unterhalb des Glaspunktes (80, 100,

120 und 140°C) unterschiedlich lange (von 30 Minuten bis zu 96 Stunden) getempert und anschließend im Zugversuch mit einer Streckgeschwindigkeit von 25%/min getestet.

Es zeigte sich daß der Tempervorgang — sowohl die Tempertemperatur als auch die Temperzeit — keinen Einfluß auf die Bruchdeformation und die Bruchspannung hatte. Die Änderung der Fließspannung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Temperzeit ist in der Abbildung 1 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Fließspannung mit steigender Tempertemperatur und Temperzeit. Dieser Befund stimmt sowohl qualitativ als auch quantitativ mit den Meßergebnissen anderer Autoren überein²⁻⁴.

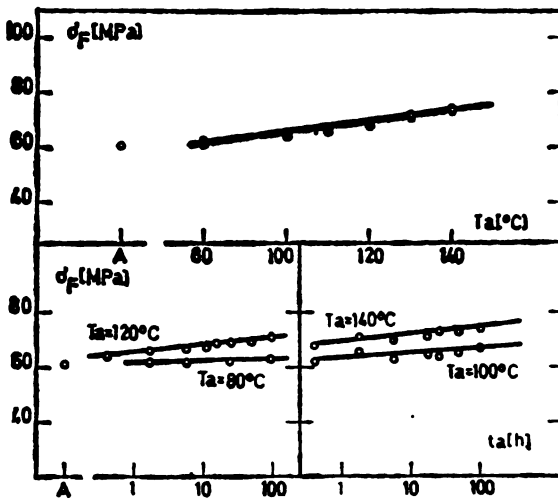


Abb. 1. Abhängigkeit der Fließspannung σ_F von der Temperzeit t_a und von der Tempertemperatur T_a ($t_a = 24$ std.). A = Probe im Ausgangszustand.

Der „konventionelle“ Modulwert (E_y bei $\epsilon = 0\%$) wurde überraschenderweise durch den Tempervorgang nicht beeinflusst. Es ist bekannt daß die amorphen Polymere durch Temperung unterhalb der Einfriertemperatur Strukturänderungen erleiden die nicht mit der Kristallisation verbunden sind^{5,6} und daß während der Temperung die Dichte des getemperten Materials leicht zunimmt^{7,8}. Es wird im allgemeinen angenommen daß die thermische Vorbehandlung durch Temperung unterhalb der Glastemperatur zum höheren Ordnungsgrad der amorphen Substanz führt. Der höhere Ordnungsgrad ist die Folge der Abnahme des freien Volumens („Enthalpierrelexation“) im Laufe des Temperprozesses durch das Herausdiffundieren der Leerstellen⁹. Es ist andererseits bekannt daß getemperte polymere Stoffe im Vergleich zu den ungetemperten eine höhere mechanische Widerstandsfähigkeit vorzuweisen haben. Es stellt sich die Frage ob diese Verstärkung nur auf die Erhöhung der Fließspannung zurückzuführen ist (Abb. 1), da der „konventionelle“ Modul durch den Tempervorgang nicht beeinflusst wurde. Um dieses Problem zu klären wurde die Steigung der gemessenen Spannungs-Dehnungskurve etwas genauer untersucht. Die Steigung wurde an einigen Stellen der Meßkurve (bei Deformationen von 3, 4, 5 und 6%) bestimmt — die berechneten Werte stellen den „differentiellen“ Modul dar. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen beispielhaft den Verlauf der Nachgiebigkeit J ($J = 1/E_y$) sowohl für $\epsilon = 0\%$ („konventionelle“ Nachgiebigkeit) als auch für $\epsilon \neq 0\%$ („differentielle“ Nachgie-

bigkeit) in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 2) bzw. von der Temperaturzeit (Abb. 3). Die Ergebnisse zeigen daß die Erniedrigung der Nachgiebigkeit mit zunehmender Deformation immer stärker ausgeprägt ist.

Abb. 2. Differentielle Nachgiebigkeit J in Abhängigkeit von der Temperatur T_a ($t_a = 24$ Std.) für verschiedene Deformationen. A=Probe im Ausgangszustand

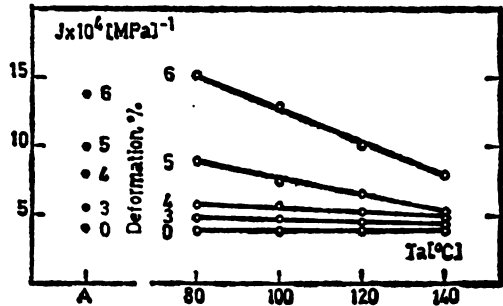
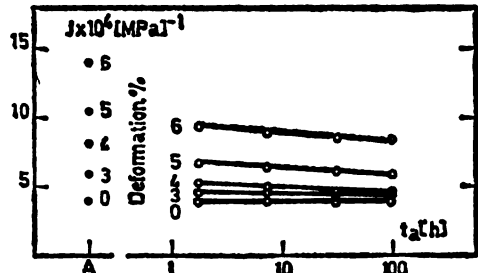


Abb. 3. Differentielle Nachgiebigkeit J in Abhängigkeit von der Temperaturzeit t_a ($T_a = 140^\circ \text{C}$) für verschiedene Deformationen. A=Probe im Ausgangszustand



Diese Meßergebnisse zeigen also daß zur wohlbekanntem durch Temperaturvorgang verursachten Verfestigung polymerer Stoffe im allgemeinen zwei Faktoren beitragen: einmal die Erhöhung der Fließspannung, zum anderen eine höhere Widerstandsfähigkeit — ein höherer Modulwert — bei zunehmender Deformation.

AUSWIRKUNGEN DER ANTIWEICHMACHERZUGABE

Die Antiweichmacher („antiplastizier“) sind Substanzen die in bestimmten Temperaturbereichen auf die mechanischen Eigenschaften polymerer Stoffe in entgegengesetzter Richtung im Vergleich zu den herkömmlichen Weichmacher wirken. Sie verdanken ihren Namen gerade diesem Umstand. Jackson und Caldwell^{10,11} haben eingehend die Antiweichmacher, ihre Charakteristika und Wirkungsweise untersucht. Nach diesen Untersuchungen ist die Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der (technischen) Zugfestigkeit bei der gleichzeitigen Herabsetzung der Bruchdeformation ein wesentliches Kriterium für die Antiweichmacherwirkung. Die Antiweichmacherwirkung wird nur von jenen Substanzen ausgeübt die mit dem Polymeren gut verträglich sind und die 1) polare Gruppen (halogene oder stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltige Gruppen) enthalten; 2) mindestens zwei aromatische Ringe besitzen; 3) die Glasstemperatur oberhalb von -50°C haben und 4) eine molekulare Dimension in mindestens 65% der gesamten Moleküllänge nicht größer als etwa 0,55 nm haben. Dies zeigt daß die Antiweichmacherstoffe aus dünnen, polaren und steifen Molekülen zusammengesetzt sind. Andererseits müssen die Polymere steife Ketten mit starren polaren Gruppen enthalten. Ist

das nicht der Fall zeigen die Antiweichmacher häufig eine typische Weichmacherwirkung. Sind aber die obengenannten Bedingungen hinsichtlich der Antiweichmacher und der Polymeren erfüllt, kommt es im allgemeinen durch die Zugabe der Antiweichmacher zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls, der Härte und der (technischen) Zugfestigkeit, zur Herabsetzung der Bruchdeformation, der Schlagzähigkeit, der Martens-Temperatur und der Einfriertemperatur.

Der genaue Mechanismus der Antiweichmacherwirkung ist nicht bekannt. Man vermutet da eine ganze Reihe verschiedener Faktoren eine Rolle spielt, z. B. die Abnahme des freien Volumens, die Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen des Polymeren und des Antiweichmachers, der enge Kontakt zwischen den starren Antiweichmachermolekülen und den polaren Gruppen des Polymeren. Litt und Tobolsky¹² behaupten daß die Herabsetzung des freien Volumens beim Polymeren – und nicht beim Antiweichmacher – verantwortlich für die Antiweichmacherwirkung sei. Bei ihren Untersuchungen wurde einem Polystyrol ein kristallines Antiweichmachermittel zugemischt. Bekanntlich ändern kristalline Stoffe ihr freies Volumen nicht; so ist der auftretende Dichteüberschuß auf die Herabsetzung des freien Volumens beim Polystyrol zurückzuführen, d. h. die Antiweichmachermoleküle werden im Polymeren auf Kosten seiner freien Volumens eingebaut. Andere Untersuchungen¹³ zeigen daß in Polymeren mindestens zwei unabhängige freie Volumina nebeneinander existieren. Die Dichte bzw. das freie Volumen eines Polymeren kann sowohl durch die Antiweichmacherzugabe als auch durch die Temperung unterhalb der Glastemperatur beeinflusst werden. Es zeigt sich daß die beiden Effekte, und zwar auch dann wenn sie einzeln den Sättigungsgrad erreicht haben, additiv bleiben.

In dieser Arbeit wurden die Polycarbonatfolien mit 5,8, 11,7 und 23,3% 2,2'-dinitrophenyl (DNBP) als Antiweichmacher getestet. DNBP lag in Form von gelb gefärbtem Pulver vor. Die antiweichmacherhaltige Folien wurden nach dem üblichen Verfahren (aus der Lösung) gegossen. Abb. 4 zeigt den Einfluß

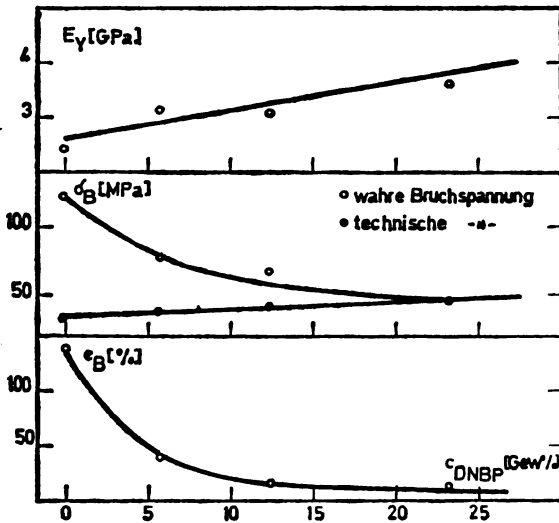


Abb. 4. Elastizitätsmodul E_y , Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ϵ_B in Abhängigkeit von der DNBP-Konzentration.

der Antiweicherkonzentration auf den Elastizitätsmodul, die Bruchspannung (sowohl technische als auch wahre) und auf die Bruchdeformation. Die Resultate

zeigen eine große Änderung des Elastizitätsmoduls und der Bruchspannung mit steigender Antiweichmacherkonzentration. Die Bruchdeformation nahm schon bei kleinen Antiweichmacherkonzentrationen abrupt auf Werte von nur etwa 5% ab.

Die Probe mit dem höchsten Antiweichmachergehalt (23,2%) wurde zusätzlich einem dynamisch-mechanischen Test am „Vibron“ unterworfen. Es wurde bei einer festen Frequenz von 110 Hz und in einem breiten Temperaturintervall von ca. -100 bis ca. $+170^{\circ}$ gemessen (Abb. 5). Zum Vergleich zeigt die jeweils

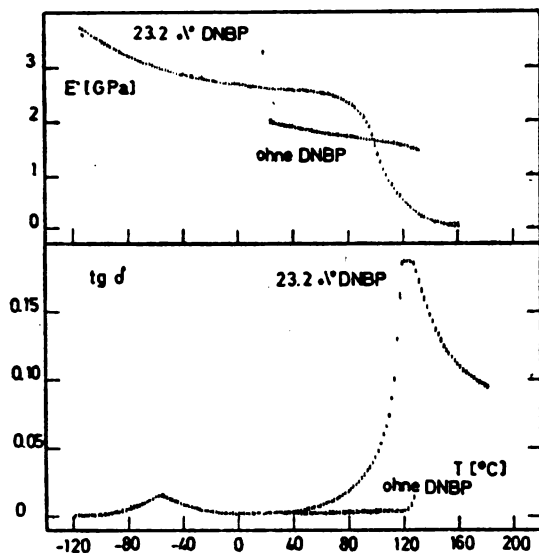


Abb. 5. Speichermodul E' und Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ von PC in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

untere Meßkurve das Verhalten der antiweichmacherfreien Substanz (bedauerlicherweise erst ab ca. 25°). Es ergab sich eine Verschiebung des Glasumwandlungspunktes zu tieferer Temperatur, außerdem behielt das antiweichmacherhaltige Polycarbonat einen relativ hohen Elastizitätsmodul auch oberhalb der Glasemperatur. Der Antiweichmacher bewirkte ferner eine Abschwächung des Tieftemperaturmaximums; der Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ nahm von etwa $0,04^{13}$ auf $0,02$ ab.

Diese Ergebnisse erklären das mechanische Verhalten von mit Antiweichmacher behandeltem Polycarbonat bei Raumtemperatur, vor allem seinen höheren Modulwert im Vergleich zu dem unmodifizierten Material. Ein Vergleich mit den Meßergebnissen anderer Autoren^{10,11,15} zeigt sehr gute Übereinstimmung.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 gefördert. Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. E. W. Fischer vom Institut für Physikalische Chemie der Universität in Mainz für viele Diskussionen und Anregungen.

ИЗВОД

МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ ПОЛИКАРБОНАТНИХ ФОЛИЈА

МИЛУТИН Н. ГОВЕДАРИЦА

ИХТМ, ЦТЕ – Сектор за полимерне материјале, Његошева 12, 11000 Београд

Дати су резултати испитивања неких механичких особина фолија начињених од поликарбоната А. Користећи оглед истезања константном брзином, одређене су неке карактеристичне величине, као модул еластичности, граница хладног течења, затезна чврстоћа

и максимална деформација материјала, и то у зависности од брзине деформације и степена претходног истезања. Током даљег испитивања узорци су термички и хемијски модификовани. Термичка обрада се састојала у темперовању узорака на различитим температурама, али увек испод тачке остакљивања, а хемијска модификација у додавању тзв. анти-пластификатора. Мерењем горе набројаних карактеристичних величина установљен је утицај описаног термичког и хемијског модификовања на механичке особине поликарбонатне фолије. Резултати треба да допринесу бољем разумевању комплексног проблема механичког понашања поликарбоната А.

(Примљено 4. јуна 1982)

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. Govedarica, *Glasmik Hem. društva Beograd* **47**, 99 (1982)
2. R. J. Morgan, J. E. O'Neal, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **14**, 1053 (1976)
3. J. H. Golden, B. L. Hammant, E. A. Hazell, *J. Appl. Polymer Sci.* **11**, 1571 (1967)
4. Y. Aoki, J. O. Brittain, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **15**, 199 (1977)
5. K. Neki, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.- Phys.* **B 8**, 295 (1973)
6. B. v. Falkai, W. Rellensmann, *Markromol. Chem.* **88**, 38 (1965)
7. D. G. Legrand, *J. Appl. Polymer Sci.* **13**, 2129 (1969)
8. T. E. Brady, G. S. Y. Yeh, *J. Appl. Phys.* **42**, 4622 (1971)
9. K.-H. Illers, *Makromol. Chem.* **127**, 1 (1969)
10. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, *J. Appl. Polymer Sci.* **11**, 211 (1967)
11. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, *Ibid.* **11**, 227 (1967)
12. M. H. Litt, A. V. Tobolsky, *J. Macromol. Sci.- Phys.* **1**, 433 (1967)
13. R. E. Robertson, C. W. Joynson, *J. Appl. Polymer Sci.* **16**, 733 (1972)
14. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, „*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*“, John Wiley & Sons, London-New York-Sidney, 1967, S. 534.
15. K. Varadarajan, R. F. Boyer, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **20**, 141 (1982).

THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID BINARY Ag_2SO_4 — BaSO_4 SYSTEM

MILENKO V. ŠUŠIĆ, MILJAN G. PJEŠČIĆ* and SLAVKO V. MENTUS

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, and * Technical Faculty, University of Titograd,
YU-81000 Titograd, Yugoslavia*

(Received 3 November 1982)

Thermal and electrochemical investigations of the solid system Ag_2SO_4 — BaSO_4 within the temperature range from 323—831 K were carried out. It was shown that small quantities of Ag_2SO_4 are dissolved in BaSO_4 , forming a new phase, responsible for the increase of BaSO_4 conductivity at a small addition of Ag_2SO_4 . Within the observed temperature range BaSO_4 has no phase transition, while the component Ag_2SO_4 , in the binary mixture with BaSO_4 , shows phase transitions at Ag_2SO_4 concentrations above 0.134 mole fraction only. At d. c. polarization a deposition of silver, which oxidizes to Ag^+ ions in reverse polarization and returns to the electrolyte without an overvoltage, takes place on the electrode. The electrode process rate increases with temperature, and for the activation energy a value of 73.10 kJ/mol for the system containing 0.134 mole fraction of Ag_2SO_4 was found. Above 773 K the deposited silver is alloyed with the platinum electrode which is seen from two anodic maxima appearing at reverse polarization.

Sulphate solid electrolytes present an interesting group of solid ionic conductors in which the mobility of a monovalent or a bivalent ion may be considerable, producing in such systems conductivities above 10^{-3} S cm^{-1} at room temperature as well¹. It was shown that particularly interesting are the binary systems in which the presence of Li_2SO_4 ²⁻⁴ or Ag_2SO_4 in the combination with other sulphates of alkali, alkaline-earth or other metals⁵ is obligatory. It was shown that sulphate solid electrolytes may be used for the production of special types of batteries⁶. Solid lithium sulphate based electrolytes present very interesting systems, as energy (thermal) storage materials (thermo accumulators) based on great thermal effects at the solid-solid phase transition^{7,8}. These electrolytes show some properties in connection with the rotation of sulphate groups at phase transitions at elevated temperatures. Having in mind already known results on these important systems, we performed a series of investigations of the Ag_2SO_4 — BaSO_4 system.

EXPERIMENTAL PART

Ag_2SO_4 and BaSO_4 (Merck), dried at 473 K for 8 h and powdered, were mixed in certain ratios and homogenized by intensive mixing. Such a prepared mixture was used for thermal and X-ray diffraction measurements, while for conductometric and cyclovoltammetric measurements pellets of approx. 2 mm thickness and approx. 13 mm dia. were made, by pressing under a pressure of about 3 kbar. Prior to the investigation, the prepared pellets were heated for 8 h at 773 K. The conductivity was measured by a Radiometer CDM2e conductivity meter, and cyclovoltammetric measurements were performed by means of a PAR-170 electrochemical system, in a two-electrode arrangement (Pt working electrode of 0.09 cm^2 and counter Ag electrode of 1 cm^2). Thermal and X-ray diffraction measurements were performed by means of a DuPont 1090 thermo-analytical system and a Guiner-Lenné high-temperature chamber, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal behaviour. Differential thermal analysis of several samples of various compositions, from $0.134 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{ BaSO}_4$ to $0.804 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.196 \text{ BaSO}_4$, shows phase transitions in connection with the Ag_2SO_4 presence only. Namely, at low contents of Ag_2SO_4 ($0.134 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{ BaSO}_4$) only the $\beta \rightarrow \alpha$ - Ag_2SO_4 phase transition at 703 K at heating and at 648 K at cooling is seen, while melting of Ag_2SO_4 at 918 K at heating and at 888 K at cooling is seen only at higher concentrations of Ag_2SO_4 , Fig. 1. It appears that Ag_2SO_4 and BaSO_4 do not form

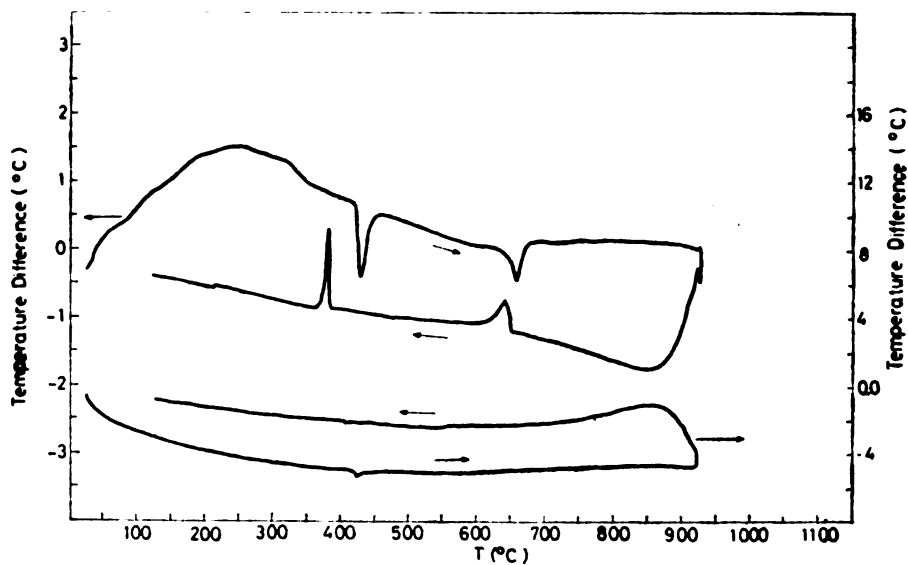


Fig. 1. DT analysis of samples: 1) $0.134 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{ BaSO}_4$ and 2) $0.804 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.196 \text{ BaSO}_4$; heating rate $20^\circ/\text{min}$, spontaneous cooling.

new phases, but each component behaves thermally independent. However, the presence of BaSO_4 in Ag_2SO_4 decreases thermal effects of the $\beta \rightarrow \alpha$ - Ag_2SO_4 phase transitions and the α - Ag_2SO_4 melting. This should mean that still a certain, small quantity of Ag_2SO_4 is dissolved in BaSO_4 at which a solid solution, dispersed in BaSO_4 excess, is formed. Figure 2 shows the phase transition points (phase diagram) for several investigated mixtures. Slow decrease of the α - Ag_2SO_4 melting point along with the increase of BaSO_4 content is seen.

X-Ray diffraction analysis of the samples at various temperatures up to 1033 K does not yield clear data from which the formation of new phases could be seen. Ag_2SO_4 lines are only seen at high contents of Ag_2SO_4 , as shown also by DT analysis.

Electric conductivity. Figure 3 shows the effect of the $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{BaSO}_4$ mixture content on the electric conductivity, depending on temperature. Pure BaSO_4 conducts current rather poorly. The addition of 28 wt.% of Li_2SO_4 increases the conductivity considerably. Some data from literature³ show that the conductivity of Li_2SO_4 decreases when BaSO_4 is being added, because of both

the electrostatic field and the structural effect of poorly mobile Ba^{2+} ions, These results may be considered as being interconnected, as the presence of a monovalent ion in BaSO_4 increases the conductivity.

However, the effect of Ag_2SO_4 on the conductivity of BaSO_4 is opposite and considerably greater than the one of Li_2SO_4 . As one sees from Fig. 3, small addition of Ag_2SO_4 increases the conductivity considerably, so that the conductivity of the mixture composed of 0.134 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{BaSO}_4$, above 573 K, is higher than the conductivity of pure Ag_2SO_4 . Further addition of Ag_2SO_4 has no important effect on the conductivity. Such a behaviour may be explained, in accordance with DT analysis, so that in the $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{BaSO}_4$ system a limited fraction of Ag_2SO_4 dissolved in BaSO_4 (saturated solid solution) is formed, and in it Ag_2SO_4 behaves as an „impurity“ of a different valence, due to which it causes the high conductivity. The conductivity carriers are Ag^+ ions. The $\beta \rightarrow \alpha$ - Ag_2SO_4 phase transition that has an effect on the conductivity of pure Ag_2SO_4 , as seen in Fig. 3, has no effect on the conductivity of the mixture, which also

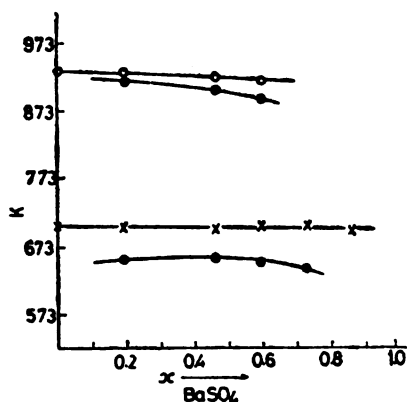


Fig. 2. Preliminary phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{BaSO}_4$ system on the basis of DT analysis.

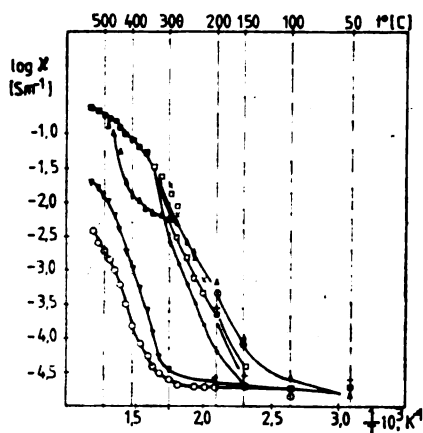


Fig. 3. Change of $\log \kappa$ vs $1/T$: (\cdot) 0.134 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{BaSO}_4$; (\square) 0.268 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.732 \text{BaSO}_4$; ($+$) 0.402 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.598 \text{BaSO}_4$; (\circ) 0.536 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.464 \text{BaSO}_4$; (\times) 0.804 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.196 \text{BaSO}_4$; (\circ) BaSO_4 ; (\triangle) Ag_2SO_4 ; (∇) 0.280 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0.720 \text{BaSO}_4$.

supports our opinion that the concentration of Ag_2SO_4 in the BaSO_4 solid solution is responsible for the conductivity.

Electrochemical behaviour. At a sufficiently high temperature the polarization curves show, Fig. 4, depolarization effects in cathodic and anodic processes. The cathodic process in which $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ reduction occurs was investigated cyclic voltammetrically in particular. In reverse polarization, depending on temperature, one or two anodic maxima are obtained. At temperatures below 763 K only one maximum is obtained, and this originates from anodic oxidation of cathodically deposited silver on Pt working electrode ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$). With a rise in temperature the deposited silver forms an alloy with the Pt electrode more easily, and from it it oxidizes anodically at the potential more positive than that of pure silver oxi-

ation. Because of that the first anodic maximum is attributed to the oxidation of pure silver, and when this process is completed, the oxidation of silver from the alloy follows.

In the anodic process of electrolyte decomposition first the Pt electrode passivation, and then the breakdown of the passive layer and sulphate decomposition occur. The passive layer and the adsorbed oxygen are active electrochemically, i. e. they reduce cathodically, and the appearance of a more or less distinct prewave (residual current), at the potentials more positive than that of silver deposition can be attributed to this process.

From cyclovoltammograms, Fig. 4, it is seen that in reverse polarization the cathodic process ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$) transfers directly to the anodic ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$) one, without an overvoltage. The current is linearly dependent on the potential and the equation $\eta/I = RT/I_0 z F$ is valid. From this dependence the exchange current values I_0 were obtained for several temperatures. From the change of \log exchange current with $1/T$, the energy of activation of the $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ process, for the $0.134 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.866 \text{ BaSO}_4$ mixture was found to be 73.10 kJ/mol , Fig. 5.

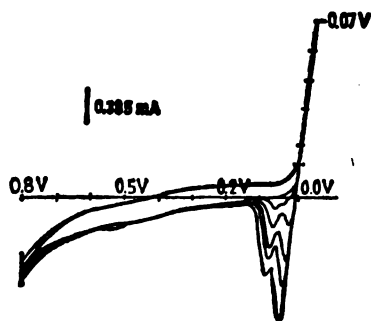


Fig. 4. Cyclovoltammograms of the mixture $0.268 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.732 \text{ BaSO}_4$ at 313 K on a Pt electrode; sweep rate 20 mv/s .

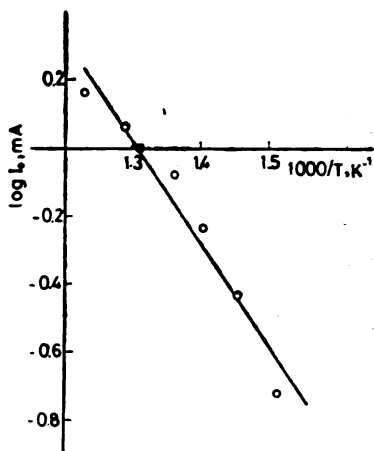


Fig. 5. Change of $\log I_0$ vs $1/T$ for the sample $0.268 \text{ Ag}_2\text{SO}_4 + 0.732 \text{ BaSO}_4$.

ИЗВОД

ТЕРМИЧКЕ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ ЧВРСТОГ БИНАРНОГ СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ, МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ* и СЛАВКО В. МЕНТУС

Истийиуиуи за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, П. пр. 550, 11001 Београд, и *Технички факултет, Универзитет у Титограду, 81000 Титоград

Термичке и електрохемијске особине чврстог система $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$ испитиване су у температурском интервалу $323 - 831 \text{ K}$. Показано је да се мале количине Ag_2SO_4 растварају у BaSO_4 градећи нову фазу која је одговорна за пораст проводљивости BaSO_4 при малим додацима Ag_2SO_4 . Унутар посматраног температурског интервала BaSO_4 нема фазних

трансформација, док Ag_2SO_4 у бинарној смеси са BaSO_4 показује фазне трансформације при молским уделима изнад 0,134. При једносмерној поларизацији долази до издвајања сребра које се при обртању смера поларизације оксидује до Ag^+ јона и враћа у електролит без наднапона. Брзина ових електродних процеса расте са порастом температуре, чија је енергија активације за систем који садржи 0,134 молска удела Ag_2SO_4 73.10 kJ/mol. Изнад 773 K издвојено сребро се легира са платинском електродом што се види на основу два анодна максимума при реверсној поларизацији.

(Примљено 3. новембра 1982)

REFERENCES

1. B. Heed, A. Lunden and K. Schroeder, in „*Reactivity of Solids*“, ed. by J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgesson and N. G. Vannerberg, Plenum Press, New York 1977, p. 713
2. A. Kvist, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 1221 (1966)
3. A. Kvist, „*Transport Properties of Solid and Molten Sulphates*“, (Akademisk avnandlig) Elanders Boktryckeri Aktiebolag, Göteborg 1967
4. B. Heed, A. Lunden, K. Schroeder, *Electrochim. Acta*, **22**, 705 (1977)
5. A. Kvist, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 208 (1967)
6. B. Heed and A. Lunden, in „*Power source 5, research and development in non-mechanical electrical power sources*“, *Proceed. of 9th Internat. Symposium*, Brighton, Sept. 1974
7. K. Schroeder, C. A. Sjöblom, *High Temp.-High Pressures* **12**, 327 (1980)
8. C. A. Sjöblom, *Proceed. of the 6th intersociety energy conversion engineering conf.* Vol. 1, p. 959.

PHYSICAL MODELLING OF MOLTEN POTASSIUM CHLORIDE

SLAVKO V. MENTUS and BOJAN B. RADAČ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 14 October 1982)

The method of physical modelling was used for the study of the molten KCl structure. Being dynamic by means of continuous energy feeding, the model corresponds satisfactorily to the real state of the molten salt. The radial distribution functions for several densities were determined, and the dependence of the first coordination number on density was considered. It is found that this dependence agrees qualitatively with the electrical conductivity experimental data for molten salts at various densities.

Physical modelling has been applied to the investigation of molecular liquid structure many years ago. Morrell and Hildebrand¹ used gelatine balls dispersed in the bulk of a liquid. Other authors² used steel balls packed into an irregularly shaped rubber balloon, or balls interconnected by spokes.

The modelling of an ionic liquid is more difficult since there is a need for the introduction of long-range forces into the model. A relatively recently developed model of liquid KCl and NaCl³ consists of wooden discs floating on the water surface, with magnetic needles placed into their centers. By directing the magnetic field upwards and downwards, the equally and oppositely charged ions were simulated. The model is of a static nature since the photographs of the disc distribution were made when the discs were calmed down after a disturbance. From a great number of photographs the radial distribution function as well as the first and second coordination numbers were determined. A good correspondence was obtained with the results of X-ray diffractometry of corresponding melts⁴⁻⁷.

The aim of this work was to make a dynamical model of an ionic liquid, in which it would be possible to observe the density influence on transport properties. It was accomplished by a continuous energy feeding, i. e. by keeping the ions in a permanent movement. The results obtained from such a model, according to expectation, should correspond to the real state of the ionic liquid better than the above mentioned static model.

EXPERIMENTAL

Molten KCl was taken as the object of modelling. The mechanical stability of the ion model from reference 3 was found inadequate for the purpose of constant energetic excitation. Several other versions were therefore checked and the one eventually accepted is shown in Fig. 1. The ion models were made in the form of floats, each of which consisted of a floating disc (9 mm and 12.3 mm dia. for simulation of potassium and chlorine, respectively), a permanent magnet

(magnetized steel wire 22 mm long, 1.5 mm dia.) and a ballast — a rubber disc for mechanical stabilization (of the same diameter as the floating disc). The ballast has more than one role: its surface area diminishes the undulations of the float on the water surface, it increases the stability, and prevents the linking up of the ends of magnets. For the experiments, about 140 such ion models were made.

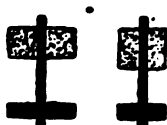


Fig. 1. The cross sections of the ion models

Several different ways of mechanical excitation of the floats were examined. Agitating the whole mass of present water in the vessel turned out to be the most appropriate way. For that purpose, a transversal shaker was used. To prevent the floats from bashing into the sides of the vessel, all of them were gathered within a rectangular floating frame which moved freely together with them in a larger rectangular dish filled with water. As the shaker makes regular oscillations, of the dish, some condensation of the floats (at the maximum of elongation), and, in turn, their widest spreading out (while passing the equilibrium point) occur in regular time intervals. The spreading depends on the shaking frequency. Because of this phenomenon it is possible to observe the system in a time sequence, by photographing it in the moments of the widest spreading.

By varying the number of floats in the floating frame, the variation of density was being simulated. The free surface area of the model-system was understood as the difference between the total surface area within the frame and the area occupied by the discs at their closest packing. The free surface area calculated per mole (as ΔS) was used for the determination of the corresponding molar free volume, ΔV ³.

$$\Delta V = (\Delta S)^{3/2} \quad (1)$$

The simulated density d was then derived as

$$d = M/(V_k + \Delta V) \quad (2)$$

where M is the molar mass of KCl (74.6 g) and V_k is the molar volume of the KCl crystal at room temperature (37.487 cm³). Further in the text, by density only the simulated density d is meant.

Five values of density d were chosen for investigation, ranging from about 1.9 g cm⁻³ to about 1.3 g cm⁻³ (for the crystal at room temperature $d = 1.988$ g cm⁻³). The chosen values are presented in Table I. At the shaking frequency of 38.5 rpm, two to three photographs of

TABLE I. The chosen values of the simulated density (d) and the corresponding values of the free molar volume (V) for molten KCl

d , g cm ⁻³	1.88	1.73	1.64	1.49	1.34
V , cm ³ mol ⁻¹	2.11	5.70	7.95	12.60	18.28

each density were taken from above, in the moments of the widest spreading of the floats. A copy of one of those photographs is shown in Fig. 2.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to get some quantitative characteristics of the model, three radial distribution curves (Fig. 3) of the ion models were derived (for densities 1.88, 1.64 and 1.34 g cm⁻³), as well as the first and second coordination numbers for each of the five densities (Table II, Fig. 4).

TABLE II. The positions of the maxima (r_1 and r_2) of the radial distribution function, and the values of second coordination number (n_2) at the simulated densities (d)

$d, \text{g cm}^{-3}$	1.34	1.64	1.88
r_1, nm	0.310	0.310	0.310
r_2, nm	0.425	0.460	0.480
n_2	11.5	7.3	3.5

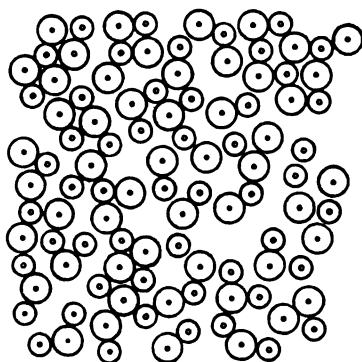


Fig. 2. Copy of a photograph of the two-dimensional model of the KCl melt taken at a density of 1.64 g cm^{-3} .

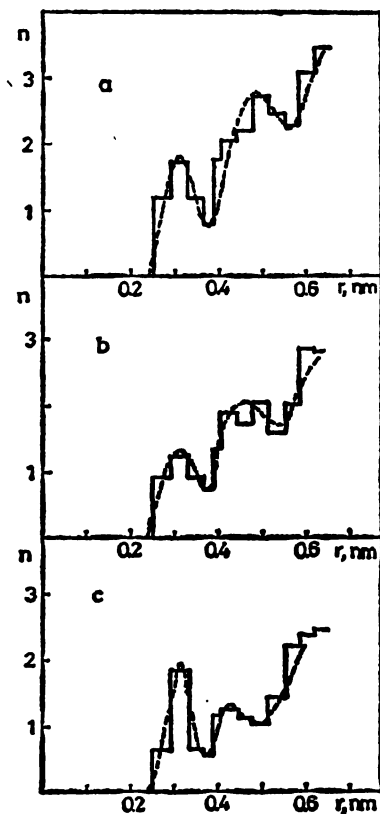


Fig. 3. The radial distribution curves derived from the two-dimensional model of the KCl melt for densities a) 1.88 g cm^{-3} , b) 1.64 g cm^{-3} and c) 1.34 g cm^{-3} .

The procedure of deriving the radial distribution curves from the photographs for each density was the following. About 60 „ions“ (about 20 per photograph), one by one, were taken as central ones, and the number of „ions“ (n) in each of the concentric rings was being determined. The width of each ring corresponded to 0.037 nm of the natural distances (further in the text all the distances are given in that way). The „ions“ facing the sides of the frame were not taken into account. The results for all 60 central ions were averaged and preliminarily plotted as the number of ions, n , vs. distance. These diagrams were subjected to

further treatment. At first, the correction was performed which approaches the model to the real state of compressible ions. Namely, since the ion models are incompressible, the first peak shows a vertical initial slope. The correction includes the bringing of these first peaks to the form of Gaussian curves, having in mind that the peak area must remain unchanged after this correction. The second correction was necessary in order to transform the results obtained in plane to corresponding data in space. This correction includes the increase of peak area by corresponding factors $f_1(r)$ depending on interionic distance (i. e. on density). These factors were calculated on the basis of following consideration:

In the high-density region, near to the crystal density, liquid KCl has the crystal-like order, i. e. every ion is surrounded by six oppositely charged ions in the nearest coordination shell, and by 12 equally charged ions in next nearest coordination shell. A plane model gives for the same density 4 ions in nearest and 4 ions in the next nearest coordination shell, respectively. Thus, the correction factors translating the twodimensional representation in to a threedimensional one are $6 : 4 = 1.5$ and $12 : 4 = 3$ for the nearest and the next nearest coordination shell, respectively.

In the second limiting case, i. e. in the state of diluted vapour (in supercritical conditions), KCl is constituted of separated molecules. If we neglect the polymerization, every ion has only one oppositely charged ion in the nearest neighbourhood. Any long range order is absent. Such a state depicts the twodimensional model too. Thus the correction factor is 1 for the nearest coordination shell, and for any next coordination shell it is equal to the ratio of volume inside the observed shell ($V_s = 4r^3 \pi/3$) against the volume of the layer whose base area is equal to the maximum shell cross section and height equal to the central ion diameter [$V_1 = (2\pi r^2)d_{\pm}$], where d_{\pm} stands for the diameters of the positive or negative ions.

In order to determine these correction factors for any density inside two above mentioned limiting cases, it is necessary to solve the following two problems: first, to determine the density at which KCl could be considered as devoid of any long range order, and second, to decide on the mathematical form of the dependence of the correction factors on density. Since solutions of both of these problems have not been available, we adopted the following presumptions:

Fluid KCl can be considered as devoid of long range order when the centers of neighbouring equally charged ions are at least two average interionic distances apart from the center of the observed ion. In this case the free rotation of KCl molecules is allowed. In other words, by increasing the average interionic distance from r_0 to $2r_0$, the correction factor for the nearest coordination shell should be decreased from 1.5 to 1, and the correction factor for the next coordination shell should be therewith decreased from 3 to $(4/3)(2r_0/r_0) = 2.67$.

It is reasonable to expect that this decrease follows certain exponential functions, for which we suggest:

$$f_1(r) = 1 + 0.5 \exp [(r_0 - r)/(2r_0 - r)]$$

$$f_2(r) = 2.67 + 0.34 \exp [(r_0 - r)/(2r_0 - r)].$$

The choice of some other exponential function influences not too much the accuracy of calculation, since the absolute change of correction factors is not considerable.

It is of interest to compare the data derived from the radial distribution curves obtained by the present model (Table II) and the ones from reference 3. The data, which correspond to the same density (about 1.6 g cm^{-3} , near the melting point of KCl) in both cases, are correlated in Table III. The same r_1 values have been derived from diffraction measurements⁴⁻⁷, whereas the r_2 data in literature are rather scarce and not quite reliable. The positions of both maxima (Table III),

TABLE III. The comparison of both maxima positions (r_1 and r_2) of radial distribution functions, and the corresponding coordination numbers (n_1 and n_2)

Property	Present work	Reference 3
r_1 , nm	0.310	0.310
r_2 , nm	0.460	0.460
n_1	3.33	5.20
n_2	7.3	10.5

however, agree well if the two models are compared. On the other hand, the first and the second coordination number (n_1 and n_2) derived from our „dynamical“ model (with mechanical excitation) are considerably smaller. Taking into account that n_1 and n_2 represent the time average number of ions occupying the corresponding coordination shells, it is obvious that our model simulates a system with a greater energy content, in which the ions move more vividly. In this way, a better simulation of a real state of the molten salt is achieved.

To substantiate this, an estimation of energy relations was made. Two energy values were considered: the attractive potential energy value between two ions, E_p , at the minimum interionic distance and the value of the kinetic energy, E_k , which tends to set them apart. They were calculated per unit mass, both for the model and for an original molten KCl system. The E_p value in the model was estimated after the attractive force measurements between two floats, whereas in a real molten KCl it was taken as the Coulombic potential between two ions. Since, as an average, about 2 cm^3 of water in the shaking dish are energetically in contact with each ion, the E_k value in the model was calculated as the kinetic energy of that amount of water. The E_k value for a real molten KCl was taken as the infrared energy of 10^8 nm . Although both E_p and E_k per unit mass were several orders of magnitude lower in the case of the model, the ratio E_p/E_k was of the same order of magnitude both for the model and for the real molten KCl.

Let us now consider the dependence of n_1 on the density d , Fig. 4. There exist a clear delay of the decrease at densities below 1.6 g cm^{-3} . The function $n_1 = f(d)$ could be considered as a result of two opposite effects: namely, with decreasing density decreases the average lifetime of the ions in the nearest coordination shell (n_1 decreases), but at sufficiently small densities the clustering prevails, minimizing the rate of the n_1 decrease with further decrease in density. Also, there is a certain density at which the ions move most freely, and it is reasonable that this density is 1.6 g cm^{-3} in our case.

The dependence of the first coordination number on density, found in the present work, agrees qualitatively with the experimental electrical conductivity data of molten salts as a function of density. It was namely found with a large

number of molten salts, that the electrical conductivity isotherms pass through a maximum when the density (i. e. pressure) increases⁸⁻¹¹. The presence of the maximum is explained by the increase of the number of free ions, at first, as a consequence of the increased dissociation, and the decrease of their mobility with

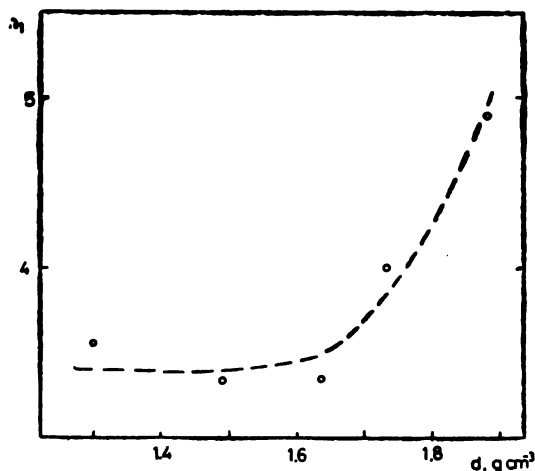


Fig. 4. The value of the first coordination number (n_1) in dependence of simulated density, obtained from the model of molten KCl

the further increase of pressure. Although there is no direct experimental evidence, we consider that the maximum of the electrical conductivity and the point of maximal change in n_1 decreasing rate should be expected at the same density of a molten salt. In the present particular case, the curve in Fig. 4 shows that the electrical conductivity isotherm as a function of density for molten KCl should have the maximum at the density of about 1.6 g cm^{-3} . This is approximately the density of molten KCl at its melting point. Therefore, this model predicts that the conductivity of molten KCl should decrease with both increasing and decreasing density, with respect to its melting point value.

The presented model is very suitable for the study of other density-dependent characteristics of molten salts, in particular, self-diffusion and ionic migration in a by magnetic-field simulated electrical field.

Acknowledgements. The authors wish to express their thanks to Prof. Slobodan Ribnikar for valuable discussions.

ИЗВОД

ФИЗИЧКО МОДЕЛИРАЊЕ РАСТОПА КАЛИЈУМ-ХЛОРИДА

СЛАВКО В. МЕНТУС и БОЈАН В. РАДАК

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд

Метод физичког моделирања је примењен за испитивање структуре растопа KCl. Континуираним довођењем енергије постигнута је динамичност модела, која добро одговара стварном стању растопа. Одређене су радијалне функције расподеле за неколико густина и разматрана зависност првог координационог броја од густине. Нађено је да ова зависност квалитативно одговара експерименталним подацима о зависности електричне проводљивости од густине.

(Примљено 14. октобра 1982)

REFERENCES

1. W. Morrell, J. Hilderbrand, *J. Chem. Phys.*, **4**, 225 (1936)
2. J. D. Bernal, *Nature*, **183**, 141 (1959); **185**, 68 (1960); G. D. Scott, *Ibid.*, **188**, 908 (1960); **194**, 956 (1962); **201**, 382 (1964)
3. E. A. Ukshe and N. G. Bukun, „*Fizicheskaya khimiya rasplavlennikh solei*“, Metallurgiya, Moscow 1965, p. 28
4. H. A. Levy and M. D. Danford in „*Molten Salt Chemistry*“, ed. by M. Blander, Wiley, New York 1964, chap. 2
5. P. Argon, H. Levy, M. Bredig, M. Danford, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **79**, 762 (1960)
6. J. Zarzycki in „*Non-Crystalline Solids*“, Trans. Conference in Alfred, N. Y., London 1958, p. 117
7. A. V. Romanova, *Sbornik nauchnikh rabot Instituta metallofiziki A. N. USSR*, **8**, 170 (1957); **10**, 144 (1959)
8. V. Pilz, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 29 (1973)
9. L. F. Grantham, S. J. Yosim, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1192 (1966); *Ibid.* **67**, 2506 (1963)
10. B. Barthold, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 490 (1975)
11. G. Treiber, K. Tödheide, *Ibid.* **77**, 540 (1973)

RELATIONS BETWEEN CHARACTERISTIC VOLUMES OF MATTER

DRAGOSLAV STOILJKOVIĆ and SLOBODAN JOVANOVIĆ*

*Institute of Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, and *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 23 June 1981; revised 10 November 1982)

An analysis of the data on characteristic volumes of matter (critical volume, hard sphere volume, covolume, volume of the solid phase at triple point, and the zero-temperature volume) has shown that definite relations exist between these volumes. The relations can be presented by the power functions 2^{1-i} and $2^{1-i+(1/i)}$ ($i = 0, 1, 2, \dots$)

The characteristic volumes of matter (critical volume V_c , hard sphere volume $b_0 = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$, where σ represents the diameter of the molecules according to the Lennard-Jones model, co-volume b in the van der Waals equation of state, volume of the solid phase at the triple point $V_{t,s}$ and the volume at absolute zero temperature V_0) represent inherent properties of matter, which do not depend on pressure and temperature. Several attempts (theoretical and experimental) have been undertaken to establish relations between these volumes¹⁻³. The relations between b , V_c and V_0 , based on the van der Waals theory¹, are defined by

$$b = V_0 = V_c/3 \quad (\text{van der Waals theory}) \quad (1)$$

Experimental data show¹, however, that the relationship

$$b = V_c/2 \quad (\text{empirical}) \quad (2)$$

is closer to the truth.

Hirschfelder *et al.*² have proposed the following empirical relations between b_0 and the other characteristic volumes:

$$b_0 = 0.75 V_c \quad (\text{empirical}) \quad (3)$$

$$b_0 = 2.3 V_{t,s} \quad (\text{empirical}) \quad (4)$$

$$b_0 = 2.293 V_0 \quad (\text{empirical}) \quad (5)$$

Based on eqs (3) and (5), a relation between V_0 and V_c can be derived (eq. 6), which is in agreement with the theoretical result (eq. 1)

$$V_0 = V_c/3.06 \quad (\text{empirical}) \quad (6)$$

It was shown more recently⁸, however, that

$$V_0 = V_c/3.95 \quad (\text{empirical}) \quad (7)$$

fits the actual data better.

It is evident that definite relations between the characteristic volumes of matter have not yet been established and that different authors are proposing quite different empirical relations. Therefore, in this work we made a survey of the available experimental data and established another empirical relation between the characteristic volumes.

SURVEY OF USED EXPERIMENTAL DATA

Experimental data from the following sources were used: critical volume²⁻⁵, hard sphere volume⁴, co-volume⁵, volume of solid phase at the triple point^{6,7} and volume at absolute zero^{2,8,9}. The data were processed for more than one hundred substances, elements and compounds: 6 inert gases, 8 elements, 32 saturated and unsaturated hydrocarbons, 31 inorganic and organic compounds of oxygen and 40 other inorganic and organic compounds of nitrogen, sulphur and the halogens.

RELATIONS BETWEEN CHARACTERISTIC VOLUMES

It is shown by our analysis that the relation between a characteristic volume of some substance and its critical volume can be presented by

$$\frac{V_x}{V_c} = \frac{1}{2^{i-1}}; \quad V_x = \begin{cases} V_c & \text{for } i = 1 \\ b & \text{for } i = 2 \\ V_c & \text{for } i = 3 \end{cases} \quad (8)$$

$$\frac{V_y}{V_c} = \frac{V_x}{V_c} \cdot 2^{1/i} = \frac{2^{1/i}}{2^{i-1}}; \quad V_y = \begin{cases} b_0 & \text{for } i = 2 \\ V_{t,s} & \text{for } i = 3 \end{cases} \quad (9)$$

Relations (8) and (9) can be presented by one common staircase diagram (Fig. 1). Each characteristic volume corresponds to the beginning or to the end of some step. The ordinal number of some step corresponds to the number i .

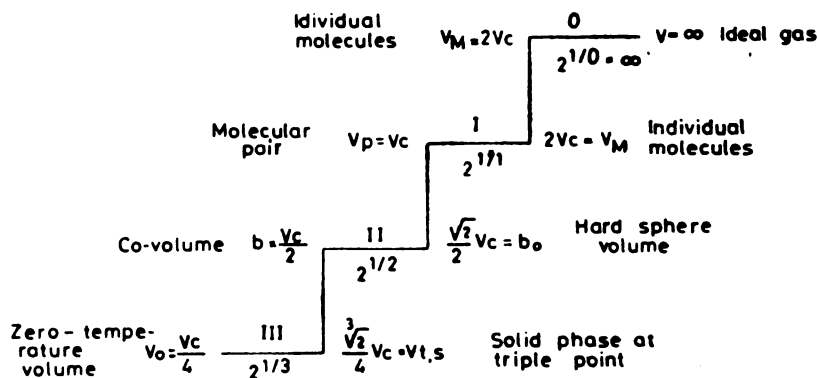


Fig. 1. The staircase diagram showing the relations between the characteristic volumes and critical volumes (explanation in text)

The experimental data proving the validity of eqs (8) and (9), i. e. of the staircase diagram (Fig. 1), are presented in Figs 2 to 5. Full lines represent the relations between the characteristic volumes expected according to the staircase diagram. The experimental data are presented by circles.

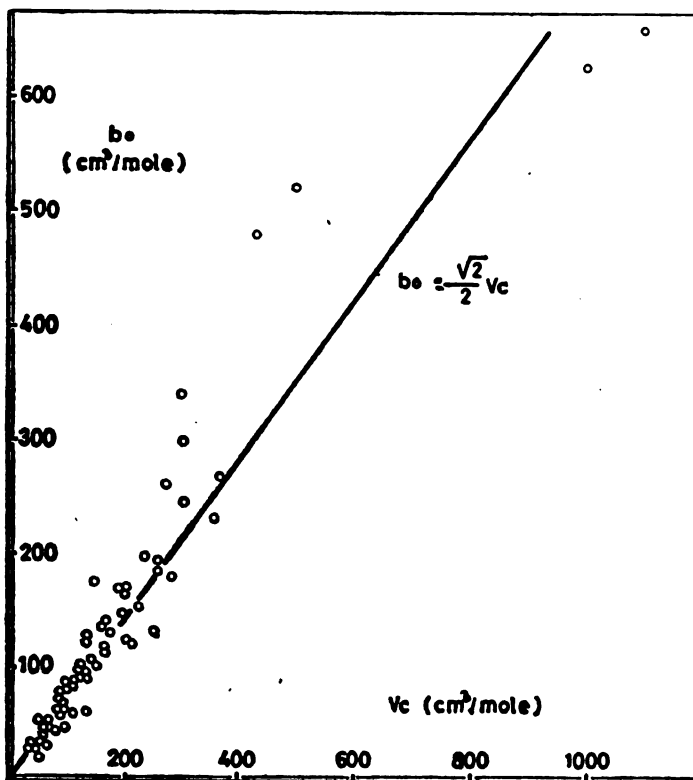


Fig. 2. Relation between the hard sphere volume b_0 and the critical volume V_c . Solid line: expected by the staircase diagram. Circles: experimental data⁴

DISCUSSION

Although some of the relations between characteristic volumes (eqs 1 to 7) were known earlier, a rule that can describe all these relations by one common expression was not known. It is shown in this work that the relations between all characteristic volumes can be presented by one staircase diagram (Fig. 1). (An analogous approach has been used to describe the changes of densities of celestial bodies^{8,10}). By an extrapolation of the staircase diagram to $i = 0$, a volume $V = \infty$ is obtained, i. e. a volume characteristic for an ideal gas at zero pressure. From this point of view, the staircase diagram describes the volumes of matter in its characteristic states which do not depend on pressure and temperature but on the chemical nature of the substance. The matter is passing through these states while condensed from the ideal gas up to absolute zero.

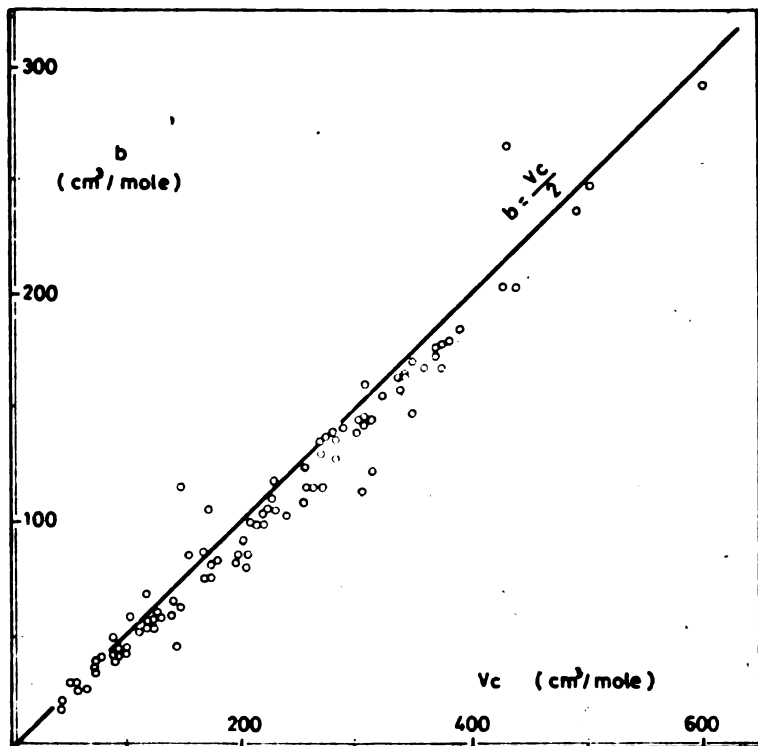


Fig. 3. Relation between the co-volume b and the critical volume V_c . Solid line: expected by the staircase diagram. Circles: experimental data^{4,5}

ИЗВОД

ОДНОСИ ИЗМЕЂУ КАРАКТЕРИСТИЧНИХ ЗАПРЕМИНА МАТЕРИЈЕ

ДРАГОСЛАВ СТОИЉКОВИЋ и СЛОБОДАН ЈОВАНОВИЋ

Институт за пeтpохeмију, Технолошки факултeт, 21000 Нови Сад и Технолошко-мeтaлургијски факултeт, 11000 Београд

Преглед објављених експерименталних података о карактеристичним запреминама материје (критична запремина, запремина чврсте сфере, коволумен, запремина чврсте фазе у тројној тачки и запремина на апсолутној нули) је показао да између ових запремина постоје одређени односи. Ови односи се могу приказати помоћу експоненцијалних функција 2^{i-4} и $2^{1-4+(i/4)}$ ($i = 0, 1, 2 \dots$).

(Примљено 23. јуна 1981; ревидирано 10. новембра 1982)

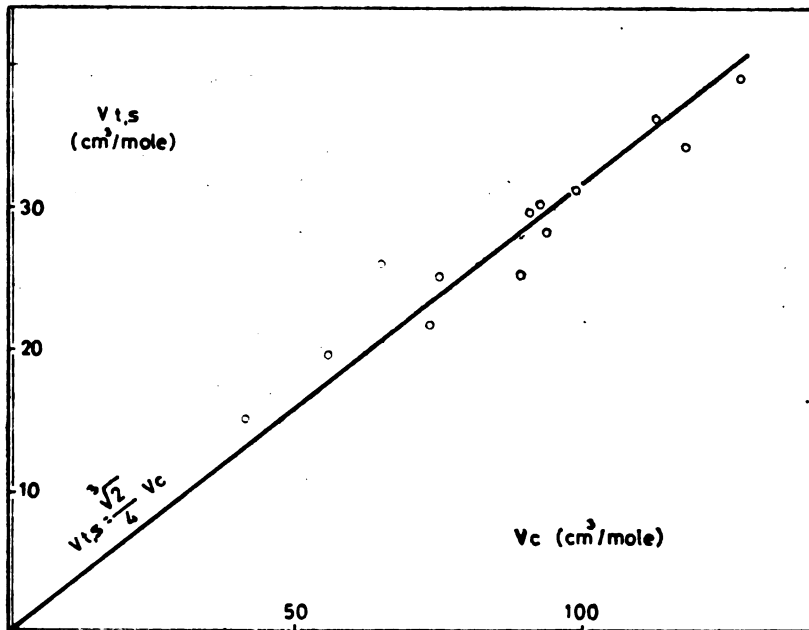


Fig. 4. Relation between the volume of the solid phase at the triple point $V_{t,s}$ and the critical volume V_c . Solid line: expected by the staircase diagram. Circles: experimental data 4,6,7

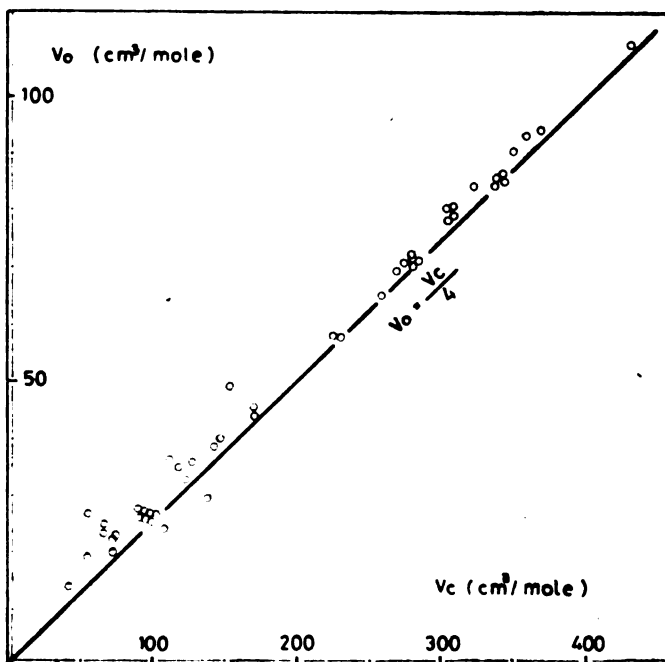


Fig. 5. Relation between the volume at absolute zero V_0 , and the critical volume V_c . Solid line: expected by the staircase diagram. Circles: experimental data 3,4,8,9

REFERENCES

1. A. Kikoin and A. Kikoin, „*Molecular Physics*), Mir, Moscow 1978, chap. 5
2. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, „*Molecular Theory of Gases and Liquids*“, J. Wiley and Sons, New York 1954
3. L. P. Filipov, „*Podobie svoistvo veshchestv*“, Second Ed., University of Moscow, Moscow 1978
4. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*“, Third Ed., McGraw-Hill, New York 1977
5. J. A. Dean, Ed. „*Lange's Handbook of Chemistry*“, Twelfth edition, McGraw-Hill, New York 1979
6. R. Ginell, „*Association Theory – The Phases of Matter and Their Transformations*“, Elsevier, Amsterdam 1979
7. A. F. Skrishevski, „*Strukturnii analiz zhidkosti i amorfnikh tel*“, Vysshaya shkola, Moscow 1980
8. P. Savić, „*From Atoms to the Celestial Bodies – The Origin of the Rotation of the Celestial Bodies*“ (in Serbo-Croatian), Radivoj Ćirpanov, Novi Sad, 1978
9. A. Bondi, „*Phys. Chem.* **68**, 441 (1964)
10. P. Savić, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts*, t. XXVI, *Cl. sci. math. et nat.*, No. 8, 107 (1961).

ИСПИТИВАЊА СОЛВЕНТОХРОМНИХ ЕФЕКТА НА
ЕЛЕКТРОНСКИМ АПСОРПЦИОНИМ СПЕКТРИМА ХЛОРОФИЛА b
ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ, ВИДОСАВА М. ГЕОРГИЈЕВИЋ—ВУКАНОВИЋ и
ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и
РО „Галеника-лекови”, ООУР Контрола квалитета, Београд*

(Примљено 4. октобра 1982)

Веома значајна фотосинтетичка улога хлорофила за биофункционалност у биљном свету и посебно код виших биљака, предмет је великог броја савремених публикација. У овом раду су изложена испитивања апсорпционих спектра хлорофила b у већем броју органских растварача у UV VIS-области. Циљ наших испитивања је да поред прецизирања карактеристичне апсорпције разјасни и природу утицаја растварача на хромофору хлорофила b. Резултати наших мерења продискутовани су применом неких познатих образаца, који се односе на солвентохромне ефекте.

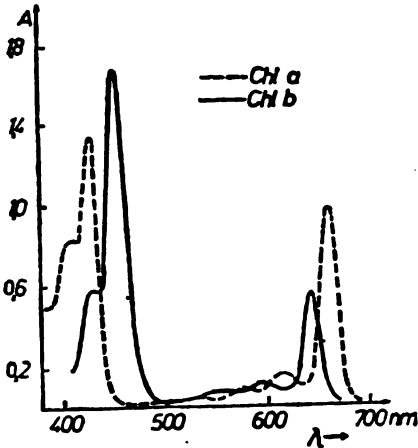
Прстенасти, тетра-пиролски хромофорни систем π -електрона, повезан преко азотових атома са магнезијумом у средишту молекула, условљава одређено спектрохемијско понашање хлорофила као и његову специфичну улогу у природи. Веома значајна и много проучавана активност хлорофила у процесу фотосинтезе, *in vivo*, као и у реакцијама *in vitro*, зависи у многоме од стања његовог молекула у биолошким флуидима одн. у раствору. Циљ испитивања у овом раду је да поред употпуњавања и прецизирања публикованих података о спектрима хлорофила, и то првенствено хлорофила b, разјасни природу утицаја различитих растварача на хромофору хлорофила b, као и да на основу предходних испитивања нађе оптималне услове за спектрофотометријско одређивање хлорофила b у посебно погодним растварачима.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

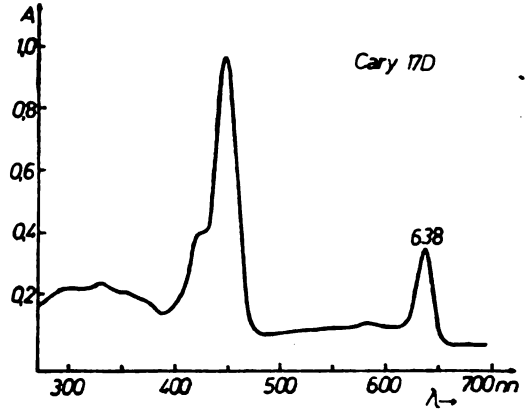
У раду смо користили комерцијални узорак хлорофила b (Chl b) фирме „Sigma”, САД (хроматографске чистоће). Употребљени растварачи су били углавном спектрохемијске чистоће, фирме „Merck” — „Uvasol”, или фирме „Hopkin & Williams” — „Spectrosol”. Апсорпциони спектри су мерени на спектрофотометрима: Cary 17D и Pye Unicam SP8—100 у области UV VIS. Раствори хлорофила су у току рада били максимално заштићени од влаге и светлости.

Апсорпциони спектри хлорофила a и b на које се често наилази у литератури¹, приказани су на сл. 1. Општи изглед спектра ових молекула, чије се структуре разликују за једну СНО-групу, окарактерисан је основним, најдуготаласнијим тракама у опсегу таласних дужина 665—640 nm и главним, најинтензивнијим тракама у области 470—430 nm са пратећим инфлексијама (i), познатим као Soret-ове траке. Изглед спектра хлоро-

фила b, као што се види на сл. 1, показује хипсохромни померај основног максимума и батохромни померај главне, Soret-ове траке, у односу на спектар хлорофила а.

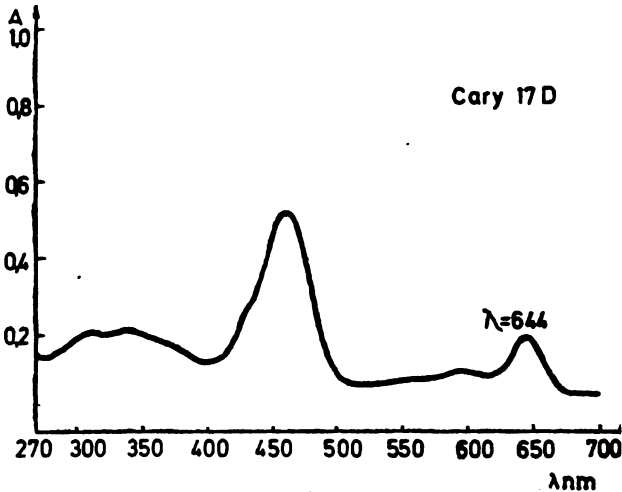


Слика 1 Figure
Апсорпциони спектри хлорофила а и b
у етру као растварачу
Absorption spectra of chlorophylls a and
b in diethyl ether



Слика 2 Figure
Апсорпциони спектар хлорофила b у
етру
Absorption spectrum of chlorophyll b in
diethyl ether

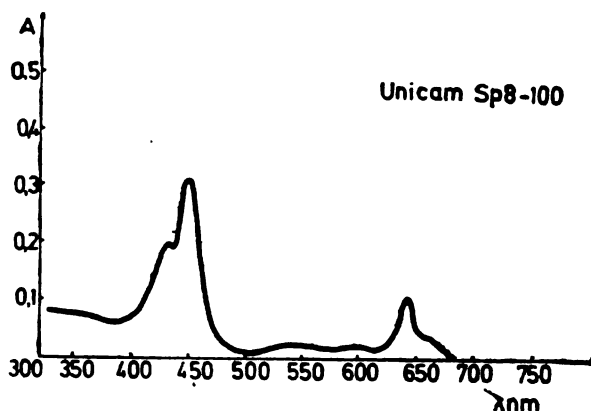
Наши мерени апсорпциони спектри хлорофила b у етру и етанолу, као растварачима, приказани су на сл. 2 и сл. 3. Поређење спектра хлоро-



Слика 3 Figure
Апсорпциони спектар хлоро-
фила b у етанолу
Absorption spectrum of chloro-
phyll b in ethanol

фила b у етру, сл. 2, са литературским спектром, у истом растварачу, приказаним на сл. 1, показује добро слагање. Овим је с једне стране потврђена спектралноаналитичка чистоћа нашег узорка, а с друге стране, омогућено нам је да га користимо, у даљем раду, као стандардни, референтни спектар.

Понашање спектара Chl b у хидроксилиним растварачима, као што је етанол (сл. 3), у односу на исти у етру (сл. 2) изражено је знатним батохромним померањем на основном максимуму λ_1 (16 nm), као и извесним проширивањем основних и Soret-ових апсорпционих трака. Нарочито је изражено проширивање карактеристичних апсорпционих трака, са појавом и инфлексије на дуготаласном делу основне апсорпционе траке, у неполарном угљоводоничном растварачу као што је *n*-хептан, приказано на сл. 4. Карактеристични параметри апсорпције Chl b за све раствараче које смо користили



Слика 4 Figure
Апсорпциони спектар хлорофила b у *n*-хептану
Absorption spectrum of chlorophyll b in *n*-heptane

у нашим мерењима, приказани су у табл. I. Поред вредности таласних дужина (λ) и апсорбанција (A), дати су и односи апсорбанција Soret-ових и основних трака, као и односи Soret-ових трака и њихових инфлексија. Вредности односа апсорбанција Soret-ових трака и основних су код већег броја растварача двоструко веће од истих односа у спектрима хлорофила a, које је у свом раду приказао Sealy². Међутим, постоји извештај број растварача где је тај однос апсорбанција и вишеструко већи, у односу на исти код хлорофила a (в. табл. I, предзадњу колону). Као што се види, односи апсорбанција Soret-ових трака и њених инфлексија приближно су једнаки са istim односом код Chl a, за већину растварача са изузетком етра и ацетона (в. табл. I, задња колона).

Проверавање важења Beer-овог закона је извршено нешто детаљније нарочито за два растварача: етар и ацетон. Приказане аналитичке праве, на сл. 5, за основни и главни максимум врло добро задовољавају линеарну зависност у коришћеном опсегу концентрација. Поређењем њиховим, уочава се извесно смањење концентрационе осетљивости аналитичких правих у етанолу у односу на исте у етру као растварачу.

Корелирањем вредности индекса преламања (n_D) испитиваних растварача са спектралним параметром (λ_1), уочава се знатан батохромни померај таласне дужине основног максимума са порастом n_D . Максимална вредност тог помераја, која је израчуната у односу на апсорпциону траку у етру, узету за „референтну вредност“, износила је $\Delta\lambda = 20$ nm, одн. $\Delta\tilde{\nu} = 477$ cm⁻¹. У односу на „референтну вредност“ изражен је батохромни померај осталих коришћених растварача. Посматрану зависност спектралних параметара, добивених из наших мерења, од њихових оптичких квалитета (n_D) проверили смо познатом Bayliss-овом релацијом³. У табл. II су приказани тако добивени резултати, а на сл. 6 је дат и њихов графички приказ. Релативно добар право-

ТАБЛИЦА I TABLE

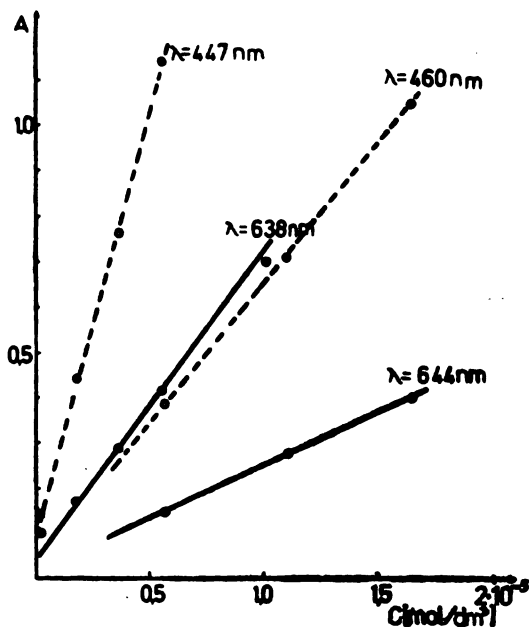
Квантитативне поглинання спектра хлорофіла b у різних розчинниках
Quantitative data of the absorption spectra of chlorophyll b in various solvents

Розчинник	λ, nm																					
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	A ₁₁ /A ₁	A ₁₂ /A ₁
Етар	638	583	556i	533i	447	424i	373i	354i	328	303	0,350	0,105	0,090	0,080	0,960	0,400	0,170	0,200	0,220	0,205	2,6	2,3
Метанол	650	603	555i	—	463	446i	—	—	345i	—	0,312	0,118	0,065	—	0,780	0,610	—	0,280	—	—	2,5	1,3
Етанол	644	594	542i	—	460	430i	380i	340	—	310	0,200	0,100	0,080	—	0,520	0,300	0,160	0,210	—	0,200	2,6	1,7
i-Пропанол	648	—	—	—	442	430	—	—	—	—	0,073	—	—	—	0,230	0,235	—	—	—	—	3,6	1,0
Ацетон	640	591	540i	—	451	428i	374i	355i	330	315i	0,320	0,110	0,080	—	0,920	0,404	0,180	0,210	0,240	0,205	2,9	2,3
Діоксан	642	597	560	534	448	436i	—	—	361i	—	0,200	0,090	0,085	0,090	0,905	0,820	0,280	—	0,300	—	4,5	1,1
Ацетонитрил	650	—	—	—	454	432i	—	—	—	—	0,030	—	—	—	0,110	0,110	—	—	—	—	3,7	1,0
DMSO	646	—	—	—	441	428i	—	—	—	—	0,055	—	—	—	0,260	0,280	—	—	—	—	4,7	1,0
THF	654	600i	554i	518i	434	414i	—	—	—	—	0,050	0,020	0,030	0,040	0,270	0,200	—	—	—	—	5,4	1,3
CHCl ₃	646	594i	—	534i	456	432i	—	—	—	—	0,190	0,087	—	0,085	0,590	0,390	—	—	—	—	3,1	1,5
C ₄ H ₁₀ O ₂	658	600i	559i	525i	437	—	—	—	—	—	0,040	0,010	0,012	0,025	—	0,270	—	—	—	—	6,7	—
CS ₂	650	600	540i	—	460	436i	—	—	—	—	0,250	0,080	0,065	—	0,725	0,490	—	—	—	—	2,9	1,5
n-Гексан	655i	641	594i	534i	450	434	—	—	—	—	0,050	0,112	0,025	0,015	0,315	0,205	—	—	—	—	6,3	1,5

ТАБЛИЦА II TABLE

Квантитативни подаци за проверавање Bayliss-ове релације
Quantitative data for the verification of the Bayliss relation

Р. бр.	Растварач	λ nm	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	$\Delta \tilde{\nu}$ cm ⁻¹	n_D	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$
1.	Етилетар	638	15674	—	1,3497	0,1769
2.	Ацетон	640	15625	52	1,3591	0,1805
3.	n-Хептан	641	15601	73	1,3880	0,1909
4.	Диоксан	642	15576	98	1,4221	0,2027
5.	Етанол	644	15528	146	1,3610	0,1812
6.	Хлороформ	646	15480	194	1,4464	0,2107
7.	DMSO	646	15480	194	1,4773	0,2204
8.	i-Пропанол	648	15432	142	1,3749	0,1862
9.	Метанол	650	15385	289	1,3288	0,1688
10.	Ацетонитрил	650	15385	289	1,3415	0,1738
11.	Угљендисулфид	650	15385	289	1,6295	0,2623
12.	Т Н F	654	15291	383	1,4040	0,1965
13.	Нитробензен	658	15197	477	1,5524	0,2243

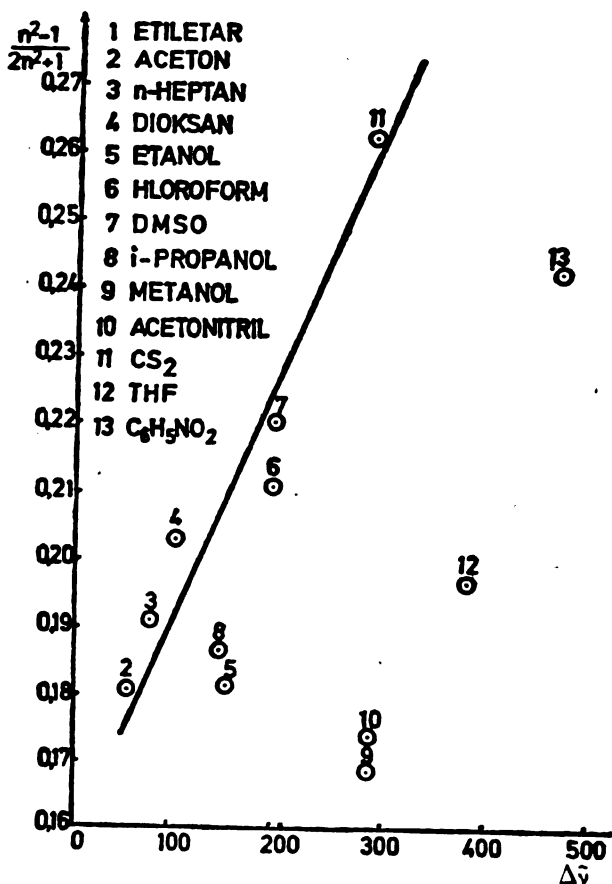


Слика 5 Figure
Аналитичке праве за основни
и главни максимум апсорп-
ционих спектра хлорофила b
у етру и етанолу

Beer's analytical lines for vari-
ous absorption maxima in diet-
hyl ether and ethanol

линијски тренд прати скоро већину коришћених растварача који тиме потврђује важне Bayliss-ове релације. Нешто мања одступања се запажају код алкохола (етанола и i-пропанола) у односу на изразита одступања код ацетонитрила, тетраhydroфурана и нитробензена (в. сл. 6, тачке 9, 10, 12 и 13). Слично понашање у истим растварачима, запазио је Sealy² пратећи

промене Chl a, у свом раду, који је обухватао још и знатно већи број растварача. Нешто више о изложеном понашању рећићемо у оквиру Дискусије.



Слика 6 Figure
График Bayliss-ове релације за проучавање растварача

Graph of the Bayliss relation for solvents given in Table II

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧЦИ

Одређивање и прецизирање карактеристичне апсорпције Chl b, које смо извршили у већем броју органских растварача, не само да употпуњује значајна Sealy-јева мерења, недавно извршена на растворима Chl a, већ са више аргумената и критичности разматра проблем *солвентнохромније* и на Chl b. Тако су праволинијски тренд, при графичком приказу Bayliss-ове релације, следили раствори са изразито доминантним *солвентнохромним ефектом* (в. сл. 6 и табл. II). Одступања осталих растварача од Bayliss-ове релације указују и на могуће *солвентнохромне ефекте* (в. сл. 6 и табл. II). Зато је одступање алкохолних поларних растварача могуће боље разумети ако се претпостави настајање хидрогеновалентне интеракције са азотовим атомима у молекулу Chl b, што је окарактерисано знатним померањем на λ_1 (који није пропорционалан са индексом преламања), као и смањењем интензивности апсорпције уз извесно

карактеристично проширивање трака, које наводи и Севченко у својим радовима⁴.

Добивене беровске аналитичке праве (в. сл. 5) дефинишу област концентрација важења Beer-овог закона и омогућавају квантитативно одређивање хлорофила b. Смањена концентрациона осетљивост аналитичких правих у алкохолу, у односу на исте у етру, могла би се узети као допунски аргумент за претходно дато тумачење. Манифестовање превоја на дуготаласном делу основног максимума (λ_1) спектра Chl b у *n*-хептану, као изразитом неполарном растварачу, указује на извесну могућу димеризацију овог молекула, која је под истим условима и на исти начин била испољена и у спектрима Chl a испитиваним од стране Journeaux-a⁵ и сарадника.

Спектри Chl b у растварачима са хетероатомима (тетрахидрофуран, нитробензен и др.), који знатно одступају од Bayliss-ове релације су нарочито интересантни. Према скорашњим тумачењима Leicknam-a⁶ и сарадника, она би могла да буду објашњива могућношћу грађења комплекса између хетероатома растварача и магнезијума, као централног атома молекула хлорофила.

Наша тумачења, овде изложена, захтевају и даљи рад на овом проблему. Засад она ипак довољно егзактно разграничавају *солвентнохромне* од *солвентохромних* ефеката, код коришћених растварача, па тиме дефинишу оптималне услове за квалитативно и квантитативно испитивање хлорофила b.

S U M M A R Y

SOLVENTOCHROMIC EFFECTS IN ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF CHLOROPHYLL b

JELISAVETA M. BARANAC, VIDOSAVA M. GEORGIJEVIĆ—VUKANOVIĆ
and DRAGIŠA Č. SPIRIDONOVIC

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, and Quality Control Laboratory, O. A. L. Galejka-lekovi,
YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

Absorption spectra of chlorophyll b dissolved in a number of organic solvents were investigated in the VIS/UV region. The aim was a clarification of the influence of nature of solvents on the chromophore of chlorophyll b. Polar and non-polar solvents and their mixtures were applied. Various dispersion formulas were tried and the results discussed.

(Received 4 October 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Comar, *Anal. Chem.* **14**, 877 (1942)
2. G. R. Sealy, R. G. Jensen, *Spectrochimica Acta* **21**, 1835 (1965)
3. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **18**, 292 (1950); **58**, 1002 (1954)
4. А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Соловев, „Спектроскопија хлорофила и родствених соединениј”, Наука и техника, Минск 1968
5. R. Journeaux, G. Chene, R. Viovy, *J. Chim. Phys.* **74**, 1203 (1977)
6. J. P. Leicknam, O. E. Anitoff, M. J. Gallice, M. Henry, D. Rutledge, A. E. K. Tayeb, *J. Chim. Phys.* **79**, 171 (1982).

Посвящается памяти Г. В. Самсонова

РОЛЬ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИИ В СОЗДАНИИ АБРАЗИВОВ И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ*

ИРИНА П. КУШТАЛОВА

Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев, СССР

ДРАГОЛЮБ П. УСКОКОВИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

Институт технических наук Сербской академии наук и искусств и Центр по мультидисциплинарному обучению Белградского университета, Белград, Югославия

(Поступило в редакцию 12 октября 1982)

С аспекта конфигурационной модели электронного строения вещества проведен теоретический анализ зависимости абразивной способности от прочности и пластичности тугоплавких соединений. Пластифицированием традиционных карбидных составляющих твердых сплавов могут создаваться высокопроизводительные твердые сплавы.

Дальнейшее развитие машиностроения связано с ростом параметров технологических процессов, температур, скоростей, механических нагрузок и действием агрессивных сред. Постоянную проблему в машиностроении представляет изыскание абразивных материалов и методов абразивной обработки, обеспечивающих все более высокую производительность и чистоту обработанных поверхностей, минимальное накопление напряжений на них, а также в объеме обрабатываемых изделий.

Абразивные материалы должны обладать высокой твердостью, прочностью, хрупкостью, а, следовательно, иметь определенное сходство в строении — характеризоваться высокой долей ковалентно направленной связи между атомами, сочетающиеся в окислах с ионной связью. Ковалентная связь в свою очередь определяет химическую инертность вещества, так как все электроны атомов спарены и образуют другие устойчивые электронные конфигурации, которые могут быть нарушены только при весьма интенсивных и сильных возбуждениях механического или физико-химического типа.

Нарушение связи между атомами в тугоплавких соединениях при обычных температурах происходит не постепенно, как у металлов, а сразу по достижении определенного порога напряжений, достаточных для разрыва межатомных связей. Связи же между атомами в ковалентных и ионных соединениях являются жесткими, „неэластичными“ и определяют хрупкость этих соединений, т. е. способность разрушаться сразу, по достижении определенного порога напряжений. Все эти особенности определяются, в первую очередь, особенностями тонкого строения вещества на субатомном, т. е. электронном уровне.

* Данная работа проведена в рамках сотрудничества между АН СССР (Институт сверхтвердых материалов АН УССР) и Сербской академией наук и искусств.

Валентные электроны атомов в конденсированном состоянии вещества, в частности в твердом его виде, подразделяются на две подсистемы: электроны, локализованные у остовов атомов и электроны, находящиеся в нелокализованном (коллективизированном) состоянии.

В неметаллах и полуметаллах локализация валентных электронов достигает высокого значения, особенно когда возможно образование ими наиболее энергетически устойчивых (стабильных) электронных конфигураций. Примером может служить алмаз, кремний и германий, где валентные электроны (s^2p^2) могут за счет $s \rightarrow p$ — перехода образовывать квазистабильную sp^3 -конфигурацию, определяющую высокую прочность, хрупкость алмазной решетки, а также само возникновение тетраэдрических группировок атомов. Однако, при переходе от алмаза к кремнию, и далее к германию энергетическая устойчивость этих стабильных конфигураций уменьшается и, наряду с изменением прочих физических свойств, уменьшается твердость, хрупкость и несколько увеличивается пластичность, последняя резко возрастает при переходе к элементам той же группы — олову и свинцу — за счет делокализации валентных электронов и малой доли стабильных sp^3 -конфигураций, недостаточной для образования жестких направленных связей и самой алмазоподобной решетки.

Характер взаимодействия между традиционными абразивами и обрабатываемым пластичным материалом заключается в том, что абразивное зерно пластически деформирует материал без собственной деформации, т. е. на границе между зерном и абразивом возникает граница резкого перехода от непластичности к пластичности. Это вызывает в обрабатываемом материале сильные внутренние напряжения, а также структурные и иные нарушения, причем при повышении твердости обрабатываемого материала должны превалировать структурные дефекты и нарушения, а при повышении пластичности наоборот — внутренние напряжения. Отсюда необходимо максимальное повышение пластичности абразивного зерна без существенного повышения его твердости, т. е. оптимальное сочетание твердости и пластичности обрабатываемого материала и. образца.

Существуют несколько путей достижения такого состояния, однако все они основаны на некоторой делокализации или ослаблении электронных конфигураций, без существенного уменьшения локализации и при сохранении тех ее очагов, которые обуславливают высокую твердость.

Так, при использовании алмаза это может быть достигнуто легированием его, например, азотом, когда вхождение в решетку атома азота вместо атома углерода обуславливает появление дополнительного электрона в слабо локализованном состоянии ($s^2p \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 \rightarrow p$) для азота по сравнению с sp^3 -конфигурацией для атома углерода в алмазе.

То же самое может быть достигнуто заменой части атомов углерода в решетке алмаза атомами кремния или германия, обладающими энергетически менее устойчивыми конфигурациями, а также атомами бора, где недостаток одного электрона по сравнению с sp^3 ($s^2p \rightarrow sp^2$) должен вызвать донорно-акцепторный обмен между атомами бора и углерода, т. е. некоторую делокализацию (среднестатистическую), ведущую к увеличению пластичности.

Другой возможностью создания абразивных материалов повышенной пластичности без чрезмерно резкого повышения твердости является образование соединений, у которых наличие sp^3 -конфигураций атомов углерода

(или других) сочетается с наличием достаточного числа не локализованных электронов, определяющих пластичность абразива.

При этом в первую очередь обращают внимание карбиды переходных металлов, где атомы углерода образуют sp^3 -электронные конфигурации, а часть валентных электронов переходных металлов остается не локализованной¹.

В табл. I² приведена толщина наклепанного слоя для карбидов разного состава и изменение микротвердости в результате поверхностного наклепа.

ТАБЛИЦА I. Микротвердость и глубина наклепанного слоя

Карбидная фаза	Глубина слоя, мкм	Микротвердость, кг/мм ²	
		исходная	после наклепа
TiCo _{0,62}	28	2210 ± 80	2350 ± 130
TiCo _{0,75}	28	2450 ± 80	2600 ± 160
TiCo _{0,83}	24	2900 ± 90	2950 ± 140
ZrCo _{0,62}	30	2200 ± 80	2300 ± 130
ZrCo _{0,72}	28	2450 ± 90	2600 ± 120
ZrCo _{0,80}	28	2500 ± 110	2600 ± 110
ZrCo _{0,94}	25	2600 ± 100	2650 ± 130
NbCo _{0,72}	28	1800 ± 120	2000 ± 110
NbCo _{0,82}	32	2100 ± 100	2100 ± 120
NbCo _{0,90}	33	2100 ± 100	2400 ± 100
NbCo _{0,99}	28	2000 ± 140	2400 ± 110

Как показывает таблица, характер изменения размеров блоков в области гомогенности исследованных карбидных фаз согласуется с изменением в этих фазах микротвердости в результате поверхностного наклепа. Таким образом переход от карбидов титана и других карбидов металлов IV группы к карбидам металлов V, а затем VI групп приводит к уменьшению твердости и увеличению пластичности ввиду меньшей передачи атомами металла валентных электронов атомов углерода в sp^3 -конфигурации.

Подобные результаты получены и в работе 3. Показано, что переход от карбидов металлов IV и VI к карбидам металлов V и VI групп приводит к повышению пластичности, однако при этом уменьшается абразивная способность. В этой связи наиболее перспективным может быть карбид гафния, в котором высокая абразивная способность сочетается с заметной пластичностью.

Не менее перспективным может оказаться более дешевый карбид циркония. При этом следует учитывать метод получения карбидного порошка, определяющий количество макро- и микродефектов. При данной пластичности абразивные свойства и прочность зерен карбида циркония могут быть повышены при достаточно хорошей огранке их и повышении изометричности.

В табл. II приведены данные о прочности зерен некоторых тугоплавких соединений, полученных в изометрической форме.

Исследования показывают (табл. II), что прочность возрастает от зерен карбида циркония зернам карбида и борида вольфрама, что может быть связано с появлением некоторой пластичности у соединений вольфрама за

ТАБЛИЦА II. Прочность зерен порошков тугоплавких соединений
(определена на приборе для испытания прочности алмазов)

Зернистость, мкм	Прочность на сжатие грамм/зерно		
	ZrC	WC	W ₂ B ₆
400/315	1366	3795	2013
315/250	1030	1864	1236
250/200	625	1109	1016
200/160	616	859	720
160/125	463	718	510
125/100	360	519	514
100/80	270	399	506

счет большей локализацией электронов у атомов этого металла и соответственно меньшими возможностями стабилизации sp^2 -конфигурацией атомов углерода, отвечающих за твердость и хрупкость.

Микромеханические испытания, проведенные Ткаченко и Бовкун по методу вдавливания и царапания также показывают, что независимо от метода воздействия на материал при переходе от карбидов металлов IV группы к карбидам металлов V и VI группы снижается хрупкость и увеличивается хрупкая прочность, т. е. повышается сопротивление их поверхностному растрескиванию.

Кроме того, особенности формоизменения карбидов при действии на них сосредоточенной нагрузки, показывают, что пластичность карбидов повышается при переходе от карбидов металлов IV группы к карбидам металлов V и VI групп.

Исследования показывают, что в случае карбидов возможно и дополнительное увеличение пластичности за счет изменения дефектности углеродной подрешетки в пределах областей гомогенности².

Третьей возможностью создания абразивных материалов повышенной пластичности является легирование широко принятых абразивных материалов типа карбидов бора и кремния. Их широкое распространение вызвано не только низкой ценой, но и тем, что локализация в них слабее, чем в алмазе, а поэтому нарушения поверхностной структуры обрабатываемого материала также меньше.

Во всех этих случаях распределение абразивных частиц в дисперсном состоянии в пластичных металлических или иных матрицах должно приводить к уменьшению напряжений в обрабатываемом материале. Усиление локализации приводит к увеличению производительности абразива, но к ухудшению качества обработки. Такая дополнительная локализация может быть вызвана понижением температуры, когда нелокализованные электроны собираются в sp^3 -гибриды, в основном сохраняющиеся и при обычной температуре. Установлено, что срок службы абразивного инструмента после выдержки в жидком азоте в течение 15 минут увеличивается в 2—3 раза.

Исследования показывают, что абразивные свойства тугоплавких соединений снижаются с ростом пластичности. Одновременно повышается чистота

обработки, которая как правило, на один-два класса превышает чистоту обработки алмазом.

Аналогичные решения необходимы и при создании новых высокопроизводительных сплавов, где непластичность карбидной составляющей традиционно компенсируется высокой пластичностью матрицы. Однако, при этом непластичность тугоплавких соединений продолжает играть отрицательную роль, например, при резании твердыми сплавами „неподатливость“ карбидного зерна вызывает возникновение существенных напряжений в обрабатываемой поверхности со всеми следующими отсюда последствиями. Обращает внимание, что за 50 лет существования спеченных твердых сплавов практически всегда их основным компонентом являлся и является карбид вольфрама, единственный карбид, обладающий некоторой, хотя и небольшой, пластичностью, связанной с тем, что вольфрам, обладающий высокой степенью локализации валентных электронов, не стабилизирует sp^3 -гибридов атомов углерода, ответственных за хрупкость и непластичность.

Введение в высокотвердые карбиды титана донорных примесей, например азота, атомы которого занимают места атомов углерода в решетке карбида, давая одновременно слабосвязанные электроны, обеспечивающие повышение пластичности, приводят к возможности успешной замены карбида вольфрама в твердых сплавах другими карбидами, что важно в связи с дефицитностью вольфрама, а также для создания принципиально новых сплавов с существенно повышенными свойствами.

Примером реализации этой возможности являются исследования, проведенные в работе 4. Показано, что введение в состав карбидов азота приводит к образованию карбонитридных фаз, при этом конфигурация валентных электронов азота превращается в конфигурацию sp^3 с освобождением одного электрона, увеличивающего концентрацию нелокализованных электронов в решетке карбонитрида по сравнению с карбидом. Карбонитриды оказываются значительно более пластичными, чем карбиды и нитриды, т. к. в нитридах высока доля ионной связи за счет образования частью атомов азота z^3p^6 -конфигураций⁵.

Кроме этих принципиальных мероприятий, возможно улучшение твердых сплавов за счет уменьшения контрастности в пластичности между матрицей и карбидным зерном, путем образования „кольцевых“ структур, когда вокруг карбидных зерен возникает оболочка из соединений карбида и металла матрицы, имеющей твердость и пластичность, промежуточные между карбидом и матрицей. Определенный успех был достигнут в сплавах TiC—Ni при легировании никелевой связки молибденом, который во время спекания диффундирует из связки к границам карбидного зерна и замещает часть атомов титана с образованием твердого раствора TiC—Mo₂C который обладает меньшей твердостью, чем карбид титана, и поэтому имеет несколько большую пластичность⁶. Появляющаяся при этом упомянутая выше „кольцевая“ структура зерен карбидной фазы служит смягчающей прослойкой между хрупким карбидом и пластичной связкой. Однако сердцевина является все же весьма твердой и довольно хрупкой. Тем не менее это не является необходимым решением, так как сохраняется непластичность карбидного зерна. В этой связи необходимо повышение пластичности центральной износостойкой фазы для дальнейшего уменьшения контраста между твердой фазой и связкой, что должно вызвать повышение общей прочности сплава.

Использование двойных карбидов в качестве твердой фазы сплавов имело целью повышение пластичности сердцевины карбидного зерна⁷. Такое допущение базировалось на результатах работ⁸, которые показали, что растворение некоторых карбидов в карбидах титана вызывает сначала небольшое увеличение, а затем уменьшение микротвердости. Авторы работе 7 показали, что повышение пластичности двойных карбидов связано с делокализацией части валентных электронов атомов углерода, которые образуют устойчивые sp^3 -конфигурации, ответственные за твердость и хрупкость материала.

Таким образом, основным методом решения проблемы создания новых высокопроизводительных твердых сплавов является — пластифицирование традиционных карбидных составляющих твердых сплавов введением в них соответствующих добавок, либо создание новых твердых соединений, обладающих одновременно заметной пластичностью.

ИЗВОД

УЛОГА ЈАЧИНЕ И ПЛАСТИЧНОСТИ ТЕШКОТОПЛИВИХ ЈЕДИЊЕЊА
У ОБРАЗОВАЊУ АБРАЗИВА И ТВРДИХ ЛЕГУРА

ИРИНА П. КУШТАЛОВА

Институт за супертврде материјале АН УССР, Кијев, СССР

ДРАГОЉУБ П. УСКОКОВИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

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

Добијање абразивних материјала повећане пластичности, без сувише великог повећања тврдоће, може се остварити синтезом једињења код којих присуство sp^3 -конфигурација угљеникових (или других) атома одговара присуству довољног броја нелокализованих електрона, који одређују пластичност абразива. Тако, идући од титан-карбида и других карбида метала VI групе периодног система ка карбидима метала V и даље VI групе долази до смањења тврдоће и повећања пластичности. Ово је последица предаје мањег броја валентних електрона угљеникових атома атомима метала у sp^3 -конфигурацији.

(Примљено 12. октобра 1982)

SUMMARY

ROLE OF STRENGTH AND PLASTICITY OF REFRACTORY COMPOUNDS IN THE
FORMATION OF ABRASIVES AND HARD ALLOYS

IRINA P. KUSHTALOVA

Institute for Superhard Materials of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, USSR

DRAGOLJUB P. USKOKOVIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, and Center for Multidisciplinary Studies of the Belgrade University, Belgrade, Yugoslavia

The obtainment of abrasive materials with increased plasticity (and without considerable increase of hardness) may be achieved by synthesis of compounds where the presence of the sp^3 configuration of carbon (or other) atoms corresponds to the presence of a sufficient number of non-localized electrons, which determine the plasticity of the abrasive. Thus, starting from titanium carbide and other carbides of metals of the IV group of the periodic chart, towards the

carbides of metals belonging to the V and VI groups, both a decrease in hardness and increase in plasticity is noticed. This is a consequence of a transfer of a small number of valence electrons from the carbon atoms to metals of a sp^3 configuration.

(Received 12 October 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Некоторые вопросы теории свойств карбидов, Сб. „Тугоплавкие карбиды“, Наукова думка, Киев, 1970, стр. 9
2. Г. В. Самсонов, С. А. Божко, И. П. Кушталова, Докл. Акад. Наук СССР 198, 83 (1971)
3. А. И. Безькорнов, И. И. Богомолов, Порош. Мет. 11, 65 (1971)
4. Г. В. Самсонов, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. Матер. 9, 1680 (1973)
5. И. И. Бильк, Порош. Мет. 12, 49 (1972)
6. O. Moskowitz, M. Humenik, „Modern Developments in Powder Metallurgy“, Plenum Press New York, 1966, p. 83
7. Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, М. А. Воронкин, Г. К. Ломакин, Порош. Мет. 13, 83 (1973)
8. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхя, Ibid. 8, 70 (1968).

УТИЦАЈ ПОЛАЗНЕ СТРУКТУРЕ НА ДИЛАТОМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ MARAGING ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА ПРИ КАЉЕЊУ

НАДА П. ВИДОЈЕВИЋ, НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и БИЉАНА М. АНЂЕЛИЋ

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 3. новембра 1982)

Да би се испитао утицај полазне структуре maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа на фазне промене које се одигравају при загревању до температуре каљења (815°C) и хлађењу до собне температуре, дилатометријске епрувете су претходно загреване до различитих температура у подручју 503—815° и хлађене у пећи дилатометра до собне температуре. Анализа диференцијалних дилатометријских кривих добијених при загревању претходно третираних епрувета до 815° и хлађењу до собне температуре, показује да полазна структура испољава битан утицај на процес аустенитизације испитиваног челика и његово понашање при хлађењу. Уочене разлике у дилатометријским ефектима продискутоване су у зависности од фазног састава испитиваног челика у полазном стању и стању аустенита на температури каљења. Додатна испитивања, која су се састојала у претходном вишеструком загревању дилатометријских епрувета до одређене температуре, потврдила су запажања о великом утицају полазне структуре на процес аустенитизације испитиваног maraging челика и његову мартензитну трансформацију при хлађењу.

Настављајући испитивања фазних трансформација у maraging челику Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа¹⁻³, у овом раду је варирањем температуре претходног третирања праћен утицај полазне структуре на фазне промене које се одигравају при загревању испитиваног челика до температуре каљења (815°C) и хлађењу до собне температуре. Ово из разлога што постојећи литературни подаци показују да полазна структура maraging челика испољава битан утицај на процес њихове аустенитизације и понашање при хлађењу у процесу каљења⁴⁻⁶. Сигурно је да ће се овај утицај одразити и на процес старења који, када се изведе под оптималним условима, обезбеђује изузетно добре особине maraging челика.

МАТЕРИЈАЛ, ТЕРМИЧКА ОБРАДА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

За испитивање 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 и Ti — 0,51.

Да би се реализовао постављени циљ истраживања дилатометријске епрувете (\varnothing 3,4 × 50 mm) испитиваног челика су пре загревања до 815° и хлађења до собне температуре закаљене са 820° на ваздуху и загреване до различитих температура у подручју 503—822° и хлађене до собне температуре. У свим случајевима брзина загревања дилатометријских епрувета износила је око 5°/min, а брзина хлађења одговарала је брзини хлађења пећи дилатометра.

За снимање диференцијалних дилатометријских кривих коришћен је Chevenard-ов дилатометар са главом нормалне осетљивости, при чему је коефицијент повећања температуре осе износио 150, а коефицијент повећања дужинских промена 300.

ПОСТИГНУТИ РЕЗУЛТАТИ И ЊИХОВА ДИСКУСИЈА

Подаци добијени анализом диференцијалних дилатометријских кривих регистрованих при загревању дилатометријских спрувета до 815° и хлађењу до собне температуре, а који су приказани на слици 1, указују на сличност у понашању испитиваног челика после претходног третирања у одређеним температурним подручјима која одговарају карактеристичним фазним променама до којих долази при загревању. Наша претходна испитивања^{1,3} показала су, наиме, да се при континуираном загревању коришћеног челика карактеристичне фазне промене јављају у следећим температурним подручјима: $508-583$, $583-647$ и $647-780^{\circ}$. Према литературним подацима у првом температурном подручју одиграва се процес старења у мартензиту, при чему долази до издвајања финог талога интерметалних фаза; у другом температурном подручју јавља се феромагнетна γ — фаза богата никлом и α — фаза са смањеним садржајем никла; у трећем температурном подручју долази до смањивања садржаја никла у аустениту (уз одговарајуће повећање садржаја кобалта), што има за последицу губитак феромагнетних својстава и смањивање његове стабилности услед чега се он при хлађењу све потпуније трансформира у мартензит^{7,8}.

Са слике 1 се запажа да се после претходног третирања у температурном подручју $503-590^{\circ}$, које одговара протицању процеса старења у мартензиту, промена дужине дилатометријских спрувета у току загревања до 815° (Δl_z) смањује са порастом температуре третирања као последица све потпунијег претходног старења мартензита. Са друге стране, како при хлађењу са температуре 815° аустенитно-мартензитна трансформација за све температуре претходног третирања које припадају посматраном температурном подручју започиње на практично истој M_s температури и одиграва се уз исти дилатометријски ефекат (Δl_M), може се закључити да се у наведеном случају ради о истој стабилности аустенита. Из овога разлога се и смањивање укупних дужинских промена (контракција) у току загревања и хлађења (Δl_u) може да припише искључиво све потпунијем претходном старењу мартензита.

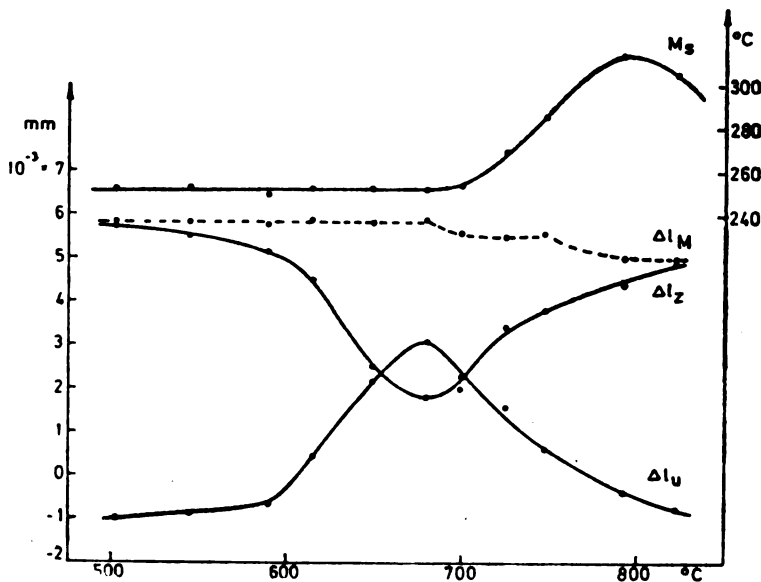
Аустенитизацију, после претходног третирања дилатометријских спрувета испитиваног челика у температурном подручју $615-645^{\circ}$, у коме се са порастом температуре јавља све интензивнија $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформација, карактерише:

- све мањи почетни нагиб дилатометријских кривих загревања као последица све веће количине аустенита у полазној структури и тиме условљене промене коефицијента дилатације и
- све мања контракција везана за настајање аустенита обзиром да се са порастом температуре претходног третирања повећава његова количина у полазној структури.

Као последица ових чињеница видно се смањује промена дужине дилатометријских спрувета при загревању, Δl_z .

Како температура претходног третирања у подручју $615-645^{\circ}$ не показује утицај на положај M_s -тачке и дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације при хлађењу, то значи да и у овом случају стабилност аустенита насталог на 815° не зависи од полазне структуре. При томе треба истаћи да положај M_s -тачке и одговарајући дилатометријски ефекат мартензитне трансформације остају на нивоу вредности постигнутих при прет-

ходном третирању у подручју 503—590°. Узимајући ово у обзир, као и све мање дужинске промене при загревању, може се констатовати да укупне дужинске промене при загревању и хлађењу дилатометријских епрувета, Δl_u , имају позитиван предзнак и расту са температуром претходног третирања.



Слика 1 Figure

Дилатометријски ефекти регистровани при загревању maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа до 815° и хлађењу до собне температуре у зависности од температуре претходног третирања.

M_s — температура почетка аустенитно-мартензитне трансформације, Δl_M — дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације, Δl_z — промена дужине дилатометријских епрувета у току загревања, Δl_u — укупне дужинске промене у току загревања и хлађења

Dilatometric effects recorded during heating of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Co-Ti type up to 815°C and cooling to room temperature in dependence on the temperature of previous treatment.

M_s — The temperature of start of austenite-martensite transformation, Δl_M — Dilatometric effect of austenite-martensite transformation, Δl_z — The length change of the dilatometric specimens during heating, Δl_u — The total length change during heating and cooling

У случају када температура претходног третирања одговара подручју настајања аустенита са мањим садржајем никла (647—780°), који је сходно томе и мање стабилан, треба правити разлику у понашању дилатометријских епрувета претходно загреваних на 680° и оних које су загреване до виших температура овог подручја, тј. 700, 725 и 750°. Ово из разлога што већ при хлађењу дилатометријских епрувета са виших температура овог подручја долази до аустенитно-мартензитне трансформације, што није случај са епруветама испитиваног челика које су загреване на 680°. Без обзира што температура 680° припада подручју образовања мање стабилног аустенита, понашање дилатометријских епрувета при загревању до 815° и хлађењу до собне температуре следи понашање претходно разматране групе (M_s -тачка и Δl_M остају

непромењени, Δl_{II} даље расте, а Δl_{II} се смањује). Ово значи да се због релативно малог прекорачења горње граничне температуре другог трансформационог подручја од 647° процес прерасподеле атома никла (и кобалта) није могао да обави у обиму потребном да се у довољном степену смањи стабилност присутног аустенита. Наша претходна испитивања су показала, међутим, да се при преласку на више температуре третирања мора почев од 700° рачунати са интензивнијом прерасподелом атома никла (и кобалта) између присутних фаза, тако да са порастом температуре расте удео новообразованог мартензита у полазној структури. При томе је утврђено да се температура започињања мартензитне трансформације помера са 98° после загревања до 700° на 270° после загревања до 750° ³. Ово има за последицу повећавање нагиба почетног дела дилатометријске криве регистроване при поновном загревању и дилатометријског ефекта старења и поновне $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације. То је и разлог што се почев од температуре претходног третирања 700° испољава обрнута тенденција у промени дужине дилатометријских спрувета при загревању до 815°C . Тако, док је дужинска промена при загревању после претходног третирања на 680° износила $1,82 \cdot 10^{-3}$ mm, то после претходног третирања на 700° , односно на 750° износи $2,32$, односно $3,85 \cdot 10^{-3}$ mm.

Што се тиче аустенитно-мартензитне трансформације која се одиграва при хлађењу са 815° уочава се да се њен дилатометријски ефекат не мења у зависности од температуре третирања у подручју $700-750^\circ$, док M_s -тачка постепено расте. Сходно већ реченом, са порастом температуре претходног третирања треба рачунати са присуством феритних подручја у полазној структури која су све сиромашнија никлом и која се при поновном загревању трансформишу у све сиромашнију никлом γ — фазу; ова се с тога у току хлађења почиње да трансформише у мартензит на све вишој температури. Непромењен дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације, међутим, говори о постојању фактора са супротним дејством који у целини гледано отежавају протицање ове трансформације. Због мале брзине загревања дилатометријских спрувета при проласку кроз $(\alpha + \gamma)$ — подручје долази, најме, до појачане диференцијације у саставу присутних фаза, тако да се са порастом температуре претходног третирања у посматраном опсегу од $700-750^\circ$ јављају подручја све више легираног аустенита који је стабилан према мартензитној трансформацији⁴. Наравно да загревање овако третираних спрувета до температуре аустенитизације (815°) доводи до даље стабилизације аустенита.

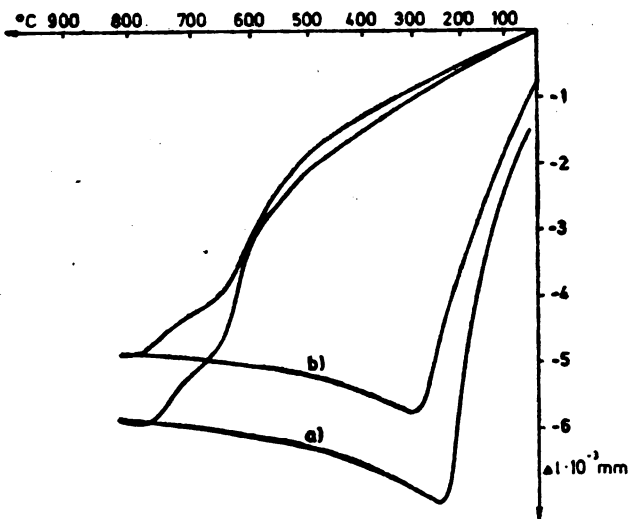
Ово је уједно и разлог што се у односу на ниже температуре претходног третирања ($615-680^\circ$) смањује дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације која се одиграва при хлађењу са температуре аустенитизације.

Обзиром на константност дилатометријског ефекта аустенитномартензитне трансформације, укупне дужинске промене које прате процес каљења *tempering* челика после претходног третирања у температурном подручју $700-750^\circ$ у потпуности зависе од дужинских промена у току загревања, те се смањују са порастом температуре претходног третирања.

У случају када температура претходног третирања одговара γ -подручју (792 и 822°), понашање испитиваног челика током аустенитизације на 815° и хлађења до собне температуре одговара понашању претходно посматране групе. Тако се дужинске промене при загревању повећавају, укупне дужинске промене се повећавају у смислу контракције, а дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације се задржава на истом нивоу но који

је нижи у односу на температуре претходног третирања од $700-750^{\circ}$; M_s -тачка при томе даље расте када је реч о температури претходног третирања од 792° , а затим благо опада, што значи да при аустенитизацији испитиваног челика на 815° после претходног загревања до температура виших од 792° треба рачунати и са процесом хомогенизације аустенита.

Ако се међусобно упореде дилатометријске криве регистроване при претходном третирању на 822° и поновном третирању до приближно исте температуре (815°), слика 2, уочава се да, захваљујући малој брзини загревања, тј. релативно дугом задржавању епрувета у $(\alpha + \gamma)$ -подручју, при поновљеном третирању долази до све израженије разлике у саставу појединих подручја аустенита тако да M_s -тачка расте од 251 на 305° , а дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације опада са $5,60$ на $5,06 \cdot 10^{-8}$ mm^5 . Смањивање Δl_m говори о непотпунијем протицању аустенитно-мартензитне трансформације, тј. о већој количини засталога аустенита у другом случају.



Слика 2 Figure

Диференцијалне дилатометријске криве загревања maraging челика Fe-Ni-Mo-Co-Ti типа и хлађења до собне температуре. а) загревање до 822° , б) после хлађења са 822° , поновно загревање до 815°

Differential dilatometric curves of the heating of maraging steel of the Fe-Ni-Mo-Co-Ti type and cooling to room temperature. а) heating up to 822°C , б) after cooling from 822°C , reheating up to 815°C .

Постигнути резултати показују да се битније промене у одигравању аустенитно-мартензитне трансформације при хлађењу испитиваног челика са 815° јављају само после претходног третирања дилатометријских епрувета до температура које прелазе 680° . Да би се потпуније сагледао утицај времена боравка дилатометријских епрувета у температурном опсегу који одговара $(\alpha + \gamma)$ — фазном подручју на процес аустенитизације, односно аустенитно-мартензитну трансформацију, изведен је додатни експеримент који се састојао у претходном вишеструком загревању дилатометријских епрувета до

725° и хлађењу до собне температуре. При томе је утврђено да се после аустенитизације на 792° спрувета, које су претходно прошле кроз 7 циклуса загревања и хлађења у опсегу између 25 и 725°, M_s -тачка повећава (370°), а Δl_M смањује ($4,32 \cdot 10^{-3}$ mm) у односу на вредности које се добијају при директном загревању на 792° и хлађењу до собне температуре ($M_s = 292^\circ$, $\Delta l_M = 5,28 \cdot 10^{-3}$ mm). Ово је последица велике разлике у саставу α - и γ -фазе на температури претходног третирања и тиме условљеног све већег обогаћивања γ -фазе никлом при сваком поновљеном загревању. На тај начин се у процесу аустенитизације на 792° никлом обогаћени аустенит успева само делимично да дестабилише — отуда смањење Δl_M , а присутна α -фаза са веома ниским садржајем никла прелази у практично једнако легирани аустенит чија мартензитна трансформација стога започиње на вишој температури⁹.

ЗАКЉУЧАК

Из резултата добијених анализом дилатометријских кривих може се закључити да полазна структура показује изражен утицај на дужинске промене регистроване при загревању испитиваног maraging челика до температуре каљења и укупне дужинске промене регистроване после његовог хлађења до собне температуре. Што се тиче аустенитно-мартензитне трансформације запажа се да утицај претходног третирања долази до изражаја само после претходног загревања до температура које прелазе 680°. Разлог оваквом понашању треба тражити у примењеној малој брзини загревања која већ при претходном загревању до виших температура ($\alpha + \gamma$) — подручја условљава изражену нехомогеност хемијског састава присутних фаза која се у процесу аустенитизације додатно повећава. Практично гледано, добијени резултати показују да понашање испитиваног maraging челика у процесу каљења битно зависи од његове претходне обраде, посебно ако је ова била повезана са дужим боравком челика на вишим температурама ($\alpha + \gamma$) - подручја.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE INITIAL STRUCTURE ON THE DILATOMETRIC BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE DURING QUENCHING

NADA P. VIDOJEVIĆ, NADA M. NOVVIĆ—SIMOVIĆ and BILJANA M. ANDELIC

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

In order to investigate the influence of the initial structure of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type on the phase changes that occur during the heating up to the quenching temperature (815°C) and cooling down to room temperature, dilatometric specimens were previously heated to different temperatures in the range from 530° to 815°C and cooled in the dilatometric furnace down to room temperature. The analysis of the differential dilatometric curves, obtained during the heating of the previously treated specimens up to 815°C, and cooling down to room temperature, shows that the initial structure has an essential influence on the austenitization process of the investigated steel and its behaviour during the cooling process. Observed

differences in dilatometric effects were discussed in relation to the phases present in the investigated steel in the initial condition and to the austenite condition at the quenching temperature. Additional investigations, which consisted of previous multiple heating of dilatometric specimens up to the determined temperature, confirmed the observations in connection with the great influence of the initial structure on the austenitization process of the investigated maraging steel and its martensitic transformation during the cooling process.

(Received 3 November 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Анђелић, Н. Нововић—Симовић, Н. Видојевић, *Зборник реферата са Саветовања о савременим поступцима термичке обраде и оцене металних материјала*, Крагујевац, 1—15 (1980)
2. Б. Анђелић, Н. Нововић—Симовић, Н. Видојевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **46**, 703 (1981)
3. Б. Анђелић, Н. Видојевић, Н. Нововић—Симовић, *Ibid.* **47**, 147 (1982)
4. М. Д. Перкас, *Металлоед. Терм. Обраб. Метал.* No. 6, 2 (1968)
5. И. В. Рестов, А. Р. Малолетнев, М. Д. Перкас, *Ibid.* No. 4, 28 (1981)
6. Р. М. Потак, „*Высокопрочные стали*”, Металлургия, Москва 1972
7. М. С. Servant, G. Cizeron, *Met. Sci. Rev. Met.* **46**, 531 (1969)
8. P. Vialatte, B. Dubois, *J. Iron Steel Inst. (London)* **200**, 147 (1971)
9. G. Maeder, C. Servant, G. Cizeron, P. Lacombe, *Met. Sci. Rev. Met.* **60**, 233 (1972).

УТЕМЕЉИВАЧИ ХЕМИЈЕ У СРБИЈИ, МИХАИЛО РАШКОВИЋ, СИМА
ЛОЗАНИЋ И МАРКО ЛЕКО. ПРИЛОГ ИСТОРИЈИ ПРИРОДНИХ НАУКА
У СРБИЈИ

СНЕЖАНА БОЈОВИЋ

Виша педагошка школа, Душанова 13, 11000 Београд

(Примљено 15. јуна 1982)

У овом раду бавимо се развојем хемије у Србији у XIX веку, пратећи живот и рад личности које су највише допринеле и поставиле основе данашње хемије. Пионирски рад Михаила Рашковића, Симе Лозанића и Марка Лека трајао је 75 година и може се рећи да се кроз њихов рад и развој развијала хемија у нас. Користили смо изворну архивску грађу.¹ Предност смо дали подацима о којима је до сада мало писано, док смо многе познате чињенице изоставили. Зато је делу Симе Лозанића, упркос његовом значају, дато мање простора, јер је о њему до сада највише писано. Да би се јасније сагледао развој хемије у Србији у XIX веку, поред тога што смо приказали животни пут, рад и интересовања поменутих хемичара и допринос који је сваки од њих дао настави хемије и хемији уопште, осврнули смо се укратко и на прилике у Србији тог времена и значајније просветне реформе.

Деветнаести век је вероватно један од најбурнијих и најзначајнијих у историји Србије. Већ 1808. године, с првим ослобођеним територијама, основана је, под Карађорђевићима, Велика школа у Београду. Мада је затворена већ 1813. године, сложом устанка, само постојање овакве школе сведочи о значају просвете у оно време када и није било писмених људи у Србији. До 1830. године није се много мислило на школе. Кнез Милош је све снаге улагао у поступно добијање аутономије и ослобађање од турског утицаја. Хатишерифом из 1830. године Србија је добила аутономан положај, а међу многим повластицама које је тиме стекла било је и право подизања школа. Сретњским уставом из 1835. године створена је унутрашња управа у земљи и регулисани су просветни и културни односи. Развој државне управе захтевао је писмене људе којих у Србији није било. Зато је велика пажња почела да се посвећује просвети и култури. Отваране су школе, а млади су слати у иностранство на школовање. Године 1838. отворен је Лицеј у Крагујевцу који је имао два одељења: филозофско и правно.² На филозофском одељењу први пут је предавана физика (1839) а у оквиру ње и нешто хемије. Године 1853. Лицеј је преуређен у школу са три одељења: филозофско, правно и природно-техничко. На природно-техничком одељењу почела је да се предаје хемија као посебан предмет. После десет година Лицеј је прерастао у Велику школу са три самостална факултета: Филозофским, Правним и Техничким. Природне науке, међу њима и хемија, предаване су на Техничком факултету, али су их слушали и ђаци других факултета. Наредном реформом (1873) природне науке су пренесене на Филозофски факултет, који је подељен на два одсека: при-

родно-математички и историјско-филозофски. Крајем седамдесетих година Србија је добила независност и почела нагло и неспутано да се развија у свим областима³. Ове промене биле су праћене честим реформама на Великој школи. Сврха ових реформи била је да се настави да стручнији карактер и да је подигне на виши ниво. Реформом из 1886. године Филозофски факултет подељен је на одсеке (лингвистичко-литерарни, историјско-географски, математичко-физички и јестаственичко-хемијски). Године 1900. предмети су подељени по групама и већ се могло говорити о правом студирању на Великој школи. Најзад, 1905. године Велика школа је прерасла у Универзитет.

Нагле историјске и друштвено-економске промене које су се збиле током једног века условиле су и специфичан културно-просветни развој. Од мале турске покрајине с почетка XIX века, са неколико основних школа, Србија је дочекала почетак XX века као млада независна држава која има свој Универзитет и велик број других општеобразовних и стручних школа у којима настава није много заостајала за наставом у великим европским центрима.

НАСТАВА ХЕМИЈЕ НА ЛИЦЕЈУ ОД 1839. ДО 1853. ГОДИНЕ

Развој наставе хемије везан је за Лицеј и Велику школу. Хемија је предавана на Лицеју од самог почетка, али, као и на многим тадашњим великим школама у свету, у оквиру физике. Први професори физике на Лицеју били су: Константин Бранковић⁴ (првих неколико месеци 1839. године), Антоније Арнот⁵ (1839—1841), Ђорђе Мушпицки⁶ (1841—1834), Јанко Шафарик⁷ (1843—1849) и Вук Маринковић⁸ (1849—1853).

Да је хемија, наравно у малом обиму предавана већ првих година, може се закључити из сачуваних докумената. У списковима набавки за предавања из физике помињу се већ првих година и оне из хемије. У првом таквом списку из 1839. године има и нешто хемикалија⁹, а у једном списку из 1841. године наведена је хемијска пећ, кондензатор и стаклено посуђе¹⁰. Ове прве потражње нису реализоване, бар не оне које се односе на хемију.

Доласком Јанка Шафарика за професора физике 1843. године почело је да се води више рачуна о предавањима из хемије. По повратку с пута по Бечу и Прагу 1844. године, куда је ишао ради набавке „опреме“ за своја предавања, Шафарик је известио министра просвете да је за његова предавања најнеопходније набавити збирку хемијских елемената од око педесетак узорака, комплет справа и реагенаса за „анализу на сувом путу и анализу на мокром путу“, апарат за хватање гасова и нешто хемикалија¹¹. Ово је уједно и прва опрема будућег хемијског кабинета.

Од 1849. до 1853. године физику је предавао Вук Маринковић. Према програму својих предавања¹² штампао је 1851. године уџбеник *Начела физике*, „за своје ученике и за самоуке“¹³. У овом уџбенику две су главе биле посвећене хемији, а обухватале су: хемијска једињења, смесе, легуре, хемијске еквиваленте, елементе, киселине, базе, соли, метале, неметале, органске киселине и базе. Мада површно, Маринковић је у свом уџбенику поменуо доста појмова из хемије и на тај начин почео да ствара хемијску терминологију.

НАСТАВА ХЕМИЈЕ НА ЛИЦЕЈУ И ВЕЛИКОЈ ШКОЛИ ОД 1853. ДО 1872. ГОДИНЕ

Михаило Рашковић (1827—1872)

Са развојем привредног и политичког живота у Србији развијана је и привреда. Педесетих година почеле су да се отварају различите школе, извршена је реорганизација у настави, у земљу су се већ враћали млади на-раштаји школовани у иностранству. У таквим условима јавили су се захтеви за стручнијим образовањем, који су 1853. године довели до целокупне ре-организације средњих школа и Лицеја. Према новом „Устројству књажевско-србског Лицеја“, које је Александар Карађорђевић потписао септембра 1853. године, Лицеј је поред правног и филозофског одељења добио и одељење за природне науке „јестествено-техническо одељење“. На овом одељењу предавани су многи нови предмети, међу којима и хемија и хемијска техно-логија. На новоосновану катедру хемије и хемијске технологије на природно-техничком одељењу дошао је у јесен 1853. године 26-годишњи Михаило Рашковић¹⁴.

О Михаилу Рашковићу има мало података. Рођен је у Тителу Шајкашког Батаљона, 1827. године. Основну школу је завршио у Панчеву, а гимназију у Великом Варадуну¹⁵. Уз молбу за пријем на Лицеј приложио је четири сведо-чанства: о филозофским наукама у Пешти (природно-математички одсек), о студијама на Политехничком институту у Прагу, на Рударској академији у Кемницу и Рударској академији у Пшибраму¹⁶. Рашковић је пре доласка на Лицеј — „практиковао по струци рударској и металуршкој у Фарденбергу Пшибраму и Фрајбергу“¹⁵.

Одмах по прикватању дужности Рашковић је почео да држи предавања из хемије и хемијске технологије. То су била прва стручна предавања из хемије у нас. Имајући у виду да хемија у то време није предавана ни у једној школи у Србији¹⁷ (ондашњи слушаоци нису имали никаквог предзнања из хемије, а ни из осталих природних наука) Рашковић је морао за два семестра, колико су трајала предавања из хемије, да упозна ђаке са основама једне науке за коју они пре тога нису ни чули. Судећи по садржајима његових програма може се с правом закључити да су она била прилагођена могућ-ностима слушалаца. Ради илустрације приказаћемо програм из 1861. године¹⁸, (в. слику 1 и прилог на крају чланка) које је, с једне стране, занимљив зато јер је то први засебан програм из хемије а, с друге стране, јер показује огромну разлику од некадашњег Маринковићевог програма у коме се само помињало неколико хемијских појмова. Из приложеног програма види се да су пре-давања из хемије била опширна и да су обухватала и општу, и неорганску, и аналитичку, и, донекле, органску хемију. Како је било уобичајено за оно доба, нагласак је био на неорганској хемији. Постојала је и нека врста практич-ног ученичког рада. При пут се помиње практичан рад у једном акту из 1855. године, у коме Рашковић предлаже ректору „да се сума на хемични материјал определи да не би се материјал за опите, *радњу ученика* и збирку хемичну, из апотеке набављати морао“¹⁹. На испиту, поред теоријских питања, ђаци су имали и питања из „посебне и практичне хемије анорганске“²⁰. Сам Раш-ковић је за време својих предавања изводио огледе.

Како се концепција рада Лицеја из 1853. године врло брзо показала неприкладном за припремање довољно стручног кадра за потребе новог доба, то се већ првих година мислило о новој организацији школе. У наредним



Програм Лице

1. Предмет Латин. - Предмет грчки, редуцираног
 материјала. - Латински материјал. - Латински речник. За,
 као и грчки, да се садржи са књижевности - Јази и филозофија
 предмет грчки. - Књижевне форме и саравања, која
 се изучавају и изучавају се и о изучавању грчког. -
 2. Латински књижевност. Књижевност истраживање као,
 мисли, дела и дела. - Латински и језички материјал са
 свих страна књижевности. - Латински материјал. - Латински
 материјал књижевности и језика. - Латински - Латински,
 ст. - Латински, као и грчки, као и изучавању се и изучавању
 или се изучавају грчки. - Јази и филозофија, као и грчки,
 предмети у Латинском језику, како Латински језик грчки
 и о изучавању грчког.

Сл. 1 Део „Програма хемије“ Михаила Рашковића из 1861. године. Пун текст је дат на стр. 95-96

годинама стварани су пројекти за нову школу. У новим пројектима хемија је изостављена из програма и предлагано је да се предаје само у гимназији²¹. Године 1861. и 1862. Рашковић је уз хемију предавао и физику на Лицеју²². Лицејски Савет је чак планирао да га постави за сталног професора физике у случају да „ступи на снагу ново уређење Лицеја по коме би хемија и хемијска технологија испале из предавања лицејских“²³. Ипак, пред само усвајање новог закона, хемија је задржана на Великој школи, а почела је да се предаје и у гимназији у саставу физике. Нови закон који је ступио на снагу у јесен 1863. године представљао је прекретницу у високом школству Србије, а хемија је добила стално место у програму Велике школе. Велика школа је добила три факултета: Филозофски, Технички и Правни. Природне науке су предаване на Техничком факултету, али су и ђаци других факултета били обавезни да слушају неке од њих²⁴. Михаило Рашковић је, са још десет професора Лицеја постављен за професора Велике школе књажевим указом од 26. септембра 1863. године²⁵. По новом плану предавао је хемију и хемијску технологију на Техничком факултету по пет часова недељно.

Нови програми, нарочито програми природних наука, били су стручнији и обимнији. По новом закону и у средњим школама почело је предавање природних наука²⁶, то је омогућавало виши ниво наставе на Великој школи. Рашковићев програм из хемије²⁷ на Великој школи био је обимнији и свеобухватнији него што је био на Лицеју. Због његове опширности (седам страна) нећемо га наводити у целини већ ћемо рећи у чему се разликује од

претходног (који је дат у прилогу). Распоред саме материје је стручнији и прецизнији. Од новог градива унето је: проста и сложена тела, закон умножених пропорција, диморфна тела, правила номенклатуре, подела тела на метале и металоиде. Поред ових посебних партија унео је већи број нових елемената, киселина и других једињења. Најзад, у своја предавања Рашковић је унео и атомску теорију.

Рашковић је првих година по доласку на Лицеј сарађивао са Јосипом Панчићем. Заједно су основали и опремили кабинете природних наука и лабораторију. На њихову иницијативу буџет одређен за кабинете био је увећан. Исте године по ступању на Лицеј Рашковићу је одобрена извесна свота новца за опрему кабинета²⁸, а 1856. године путовао је у Беч ради набавке апарата за своју лабораторију²⁹. Након приспећа апарата у Лицеју је ослобођена једна соба за њихов смештај, а истовремено је и један простор у подруму одређен за чување хемијских реагенаса³⁰ (Лицеј је био смештен у малој згради близу Саборне цркве и свака соба била је такорећи права драгоценост, могла се добити само уз одобрење министра). Лабораторијска опрема била је врло скупа и набављана је у иностранству. Годинама је Рашковић имао проблема са Главном контролом (којој су сваке године подношени рачуни) око признаница за хемијске апарате који нису стизали на време³¹. Ипак је успео да за сразмерно кратко време оспособи лабораторију за рад и вршење разноврсних анализа. Поред радова везаних за наставу он је у лабораторији вршио и анализе руда, минерала, вода, лажног новца и многе друге.

Рашковић се није бавио науком али је зато много урадио у другим, за оно време не мање важним областима. Пре Рашковића хемија, ни као наставни предмет ни као примењена, није ни постојала у Србији. Рашковић је почео да држи прва предавања из хемије која су, судећи према програму, за оно време и оне услове била врло квалитетна. Основао је хемијски кабинет и хемијску лабораторију (прву у земљи) у којима су вршени сви хемијски послови које је требало урадити у Србији. Његовом заслугом почела је да се развија примењена хемија.

Ваннаставна активност

Рашковић је први почео да уводи стручну терминологију у хемијски језик. Сачувано је неколико његових рецензија из којих се види да се знањем из хемије и употребом терминологије издвајао од ондашњих хемичара. Тако је, на пример, читаву свешцицу испунио исправкама рукописа *Хемија за ниже гимназије, апотекарске праксикумне и самоуке* Андрије Книћанина, професора хемије у Реалци, који је добио на оцену 1871. године³². Мада је Рашковић написао негативну рецензију аутор је ипак књигу штампао о свом трошку и даровао је свим школама у Србији³³. Исто тако је 1867. године добио на оцену рукопис *Практично упућеније о хемичној анализи и њихових саставних делова* Стевана Пантелића³⁴, професора хемије у Артиљеријској школи и члана Српског ученог друштва. Рецензију нисмо нашли, али из преписке која је сачувана види се да је Рашковић исправио многе термине и називе³⁵. За Друштво србске словесности написао је 1862. године реферат о чланку *Наука о саставу и животи расиња* у коме је многим неодговарајућим или страним називима дао праве термине³⁶. У пролеће 1872. године добио је на оцену од Школске комисије рукопис *Анорганска хемија* Симе Лозанића³⁷, али рецензију није написао.

Рашковић је имао много обавеза ван Велике школе. Сваки летњи одмор проводио је у стручном раду. Неколико година је преко лета одлазио у Мајданпек где је био „управитељ рударства“⁴⁸. Године 1862. одређен је био за „рударског комисара у округу подринском, ваљевском и рудничком“⁴⁹; у његовој бележници уписане су анализе руда и минерала из Подринских рудника које је вршио у периоду од 1863. до 1868. године⁴⁰. Летње месеце 1868. године провео је у Бечу као „владиног комисара у бечкој ковници при ковању српске бакарне монете“, где је свакодневно испитивао сировину од које се правио новац⁴¹. Од 1853. године запослен је као „државни испитач руда и фалични новаца“ при Министарству финансија⁴². Члан је многих стручних комисија: за испитивање апотекарских реагенаса и свега што је у вези с апотекама⁴³, за испитивање руда из рудника⁴⁴, за прегледање пројекта Рударског законика⁴⁵, за прегледање опреме за Трговачку школу⁴⁶, као и за разне друге потребе Министарства финансија и Министарства војног⁴⁷.

Године 1857. постао је члан Друштва српске словесности (од 1864. Српско учено друштво). Две године, 1866. и 1867, био је председник одсека за природне и математичке науке при Српском ученом друштву⁴⁸. Био је и члан Друштва за пољску привреду⁴⁹, биран је за члана Дисциплинарног суда за 1867. годину⁵⁰ и за члана Академијског суда за 1871. годину⁵¹. Од 1864. до 1867. године био је „општинар Општине београдске“⁵².

Умро је изненада, после краће болести, 3. октобра 1872. године, у 46. години живота⁵³.

Смрћу Михаила Рашковића завршио се један период у историји развоја хемије, период њеног утемељења у Србији и стварања солидног основа за даљи развој.

НАСТАВА ХЕМИЈЕ НА ВЕЛИКОЈ ШКОЛИ ОД 1872. ДО 1894. ГОДИНЕ

Сима Лозанић (1847—1935)

После смрти Михаила Рашковића на упражњено место на катедри хемије и хемијске технологије постављен је 7. новембра 1872. године 25-годишњи Сима Лозанић⁵⁴. Доласком Симе Лозанића отпочео је нови и бржи развој хемије на Великој школи и у Србији уопште. За нови пут у развоју хемије постојала су два главна разлога. Један је везан за саму личност Симе Лозанића: школован на Западу, у великим универзитетским центрима и модерним лабораторијама, где је био у току нових научних догађаја и достигнућа, он је у себи сјединио и великог научника и радника и наставника. Други разлог, не мање важан, је што су у Србији промењене друштвено-политичке прилике и створени услови за развој праве науке. Ослобођењем градова (1867) и добијањем независности (1878), Србија је, као слободна земља, почела нагло да се развија у свим областима живота. Просвета и наука имале су свој узор у развијеној Европи, одакле су се увелико враћали већ научно формирано млади људи спремни да Србију уведу у науку Западне Европе. Последњих деценија XIX века стекло се доста хемичара школованих на страни, од којих је неколицина положила и докторат наука. Конкуренција је била велика, много се радило, писало и критички размишљало, активно се радило у Српском ученом друштву, касније Српској краљевској академији и у другим стручним друштвима. Све је то подстицало на жив и плодан

научни рад. У таквим приликама започео је Сима Лозанић, у јесен 1872. године, своју наставну и научну каријеру која је трајала преко 50 година (1872—1924). У свом дугогодишњем раду, који је изузетно богат и разнолик, највећи допринос дао је Лозанић теоријској хемији, настави хемије на Великој школи и средњим школама, изради уџбеника и примењеној хемији.

Сима Лозанић је рођен у Београду, 24. фебруара 1847. године. Отац му је био срески начелник и често је са службом премештан из места у место, па је и Сима учио основну школу и гимназију у различитим местима у Србији (Кладово, Параћин, Неготин, Зајечар, Крагујевац и Београд). На правни факултет Велике школе уписао се 1865. године и завршио га 1868. године⁵⁵. Хемију му је на факултету предавао Михаило Рашковић. Даље школовање Симе Лозанића у иностранству заслужује посебну пажњу. У његовим биографијама пише да је студирао хемију у Цириху и Берлину⁵⁶. Међутим он сам је тражио у јесен 1868. године да студира „државно-економске науке, посебно пољску привреду“⁵⁷. Како се у то време припремало отварање прве учитељске школе у Београду, био је потребан стручан кадар и Лозанићева молба није уважена, него је он послат у Цирих да „изучава педагошке науке“⁵⁸. Већ од прве године, због личног интересовања, поред педагошких наука Лозанић је слушао и хемију и физику⁵⁹. После Цириха отишао је у Берлин „да још боље усаврши педагошке науке“; тамо је још интензивније студирао хемију⁶⁰. У лето 1871. године, када је требало да се врати и прихвати професорску службу у Учитељској школи, Лозанић је инсистирао да остане годину дана и заврши започете студије из хемије. Због одличног успеха који је показао у студирању, продужена му је државна стипендија на још годину дана⁶¹. Последњу годину учења провео је у Берлину, у Хофмановој лабораторији (A. W. Hofmann), где је већ тада почео да објављује радове⁶².

По повратку у Србију, јуна 1872. године, Лозанић се обратио министру просвете с молбом о запослењу у којој каже: „... најрадије ћу примити такво место, где би могао продужити рад на теоријској хемији, а то постоји једино на Великој школи“⁶³. Рашковић је умро 3. октобра, а већ 5. октобра ректор Велике школе Јосип Панчић предложио је министру да на упражњено место професора хемије постави Симу Лозанића⁶⁴.

Настава на Великој школи

Дошавши на Велику школу Лозанић је за кратко време извршио битне промене и у теоријској и у практичној настави. За разлику од Рашковића, који није предавао органску хемију (осим помињања неколико органских једињења), Лозанић је у првом семестру предавао неорганску, а у другом органску хемију, по шест часова недељно⁶⁵. План и програм његових предавања може се пратити по уџбеницима који су изишли од 1875. до 1894. год. (прва издања). Свако ново издање свог уџбеника он је прерађивао и проширивао „до обима својих предавања“, како сам каже⁶⁶.

Ученици Филозофског факултета имали су обавезна вежбања у хемијској лабораторији. Лозанић је опремио лабораторију са 12 ђачких места, која су увек била попуњена⁶⁷. Лабораторији је уступио и неке своје ствари које је донео из Берлина⁶⁸. Године 1875. у лабораторију и слушаоницу уграђене су капеле за одвођење гасова⁶⁹. Када је Београд добио електричну струју и водовод, крајем века, уведене су и одговарајуће инсталације у лабораторију⁷⁰.

Како су предавања на Великој школи бивала све опширнија, Лозанић је 1897. године предложио да се катедра за хемију подели на катедру за неорганску и катедру за органску хемију. Професор неорганске хемије предавао би још и хемијску технологију, а професор органске хемије „биолошку хемију“. Он сам задржао би неорганску хемију. Предложио је и да се на Филозофском факултету уведе одсек за физичке и хемијске науке⁷¹ (хемија је предавана на јестаственичко-хемијском одсеку, а физика на природно-математичком одсеку), али Савет Филозофског факултета није тада усвојио ни један од ових предлога⁷².

Велик допринос и висок ниво настави хемије дао је Симе Лозанић својим уџбеницима. Ови уџбеници, које је писао према програмима својих предавања, покривали су све области хемије које су биле заступљене на Великој школи. Први свој уџбеник, *Анорганску хемију*, написао је као државни питомац и послао је из Берлина школској комисији на преглед. Школска комисија је уручила уџбеник, као што смо рекли, Михаилу Рашковићу али овај није написао рецензију. Зато је почетком 1875. године, сада већ као професор Велике школе, Лозанић поново послао на оцену нешто проширен уџбеник, овог пута намењен вишим школама: Великој школи, Војној академији и Учитељској школи⁷³. Уџбеник је штампан исте, 1873. године⁷⁴. У овом уџбенику необична је, са данашњег гледишта, подела елемената на групе. У прву групу, или „једноатомне металојиде“, уврстио је хлор, јод, флуор, бром и водоник, у другу групу кисеоник и сумпор итд. У следећим издањима (1880. и 1893.), као и у уџбеницима за средњу школу, поделу је вршио на фамилије: водоникова фамилија, халогенска фамилија, кисеоникова фамилија итд. У друго издање овог уџбеника унео је први пут и Менделејејевов периодни систем елемената. Године 1872. превео је *Уџуџива за квалификацијну хемијску анализу* Вислиценуса⁷⁵ (J. Wislicenus). То није био обичан превод јер је уз превођење требало сачинити и нову терминологију на српском језику; зато је такав рад назван „посрбљавање“ и тај је израз стајао и на самом уџбенику. Ово дело наменио је „лаборантима наших школа, а нарочито за хем(и)јску лаб(ораторију) вел(ике) школе“. После позитивне оцене Школске комисије, уџбеник је штампан 1875. године⁷⁶. Године 1875. превео је, односно „посрбио“, за своје ученике *Аналитичку класификацију метала и њихове важније реакције* Хофмана (A. W. Hofmann)⁷⁷. Друго издање ове књиге изишло је, уз допуне Симиног сина др Миливоја Лозанића, 1948. године. *Органска хемија* изишла је први пут 1875. године, а проширено друго издање 1883. године. За ова издања необична је подела органских једињења „по карбонидима“, односно према броју угљеникових атома, а не по функционалним групама. Тако је сва органска једињења сврстао у 30 група, а на челу сваке групе налазио се одговарајући угљоводоник. У прву групу су спадали метан, метанол, метилхалогенид итд, у другу групу етан, етанол, етил-халогенид и други. Тек у свом средњошколском уџбенику који је изишао 1895. године, органска једињења систематизовао је по хомологим низовима. Хемијску технологију је написао у четири дела: I део 1887. (о води и гориву), II део 1887. (о стаклу, керамици и кречу), III део 1892. (о основима металургије) и IV део 1894. (о неорганским производима). Уџбеници Симе Лозанића су први универзитетски уџбеници у нас. Они су годинама били незаменљиви и сви каснији писци уџбеника или стручних и научних чланака позивали су се на његове уџбенике. Кроз своје књиге он је у хемију увео терминологију у којој је, супротно мишљењу неких ондашњих хемичара, задржао грчки и латински

корен. Оваква терминологија постала је основ нашег хемијског језика и уз неизбежне измене задржана је до данас. Крајем XIX века многи хемичари су писали уџбенике и приручнике, а рецензије је најчешће радио Лозанић. Шаљући рецензију једног средњошколског уџбеника хемије министру просвете он је писао: „Ја сам мишљења да не треба србити научне термине. Научни термини узети су већином из латинског или грчког језика па како ни та два класична језика не треба да су непозната средњој школи, то онда и терминологија, узета из та два језика, неће бити ни утолико тежа ђацима поменутих школа, но посрбљени термини“⁷⁸.

Године 1890. Лозанић је изабран за ректора Велике школе⁷⁹. Али јануара 1894. године напустио је Велику школу и отишао на политичке дужности⁸⁰ (министар привреде, министар иностраних дела, посланик у Лондону). На Велику школу вратио се накратко, по сопственом захтеву, 1896. године као „министар на расположењу“⁸¹, али је већ крајем 1897. године поново био постављен за министра народне привреде⁸². После прекида од скоро десет година Лозанић је поново почео да се бави наставом. При претварању Велике школе у Универзитет, 27. фебруара 1905. године, када су сви професори Велике школе стављени на располагање па поново постављени или бирани⁸³, Сима Лозанић и Јован Жујовић постављени су истог дана (27. фебруара) министарским декретом за редовне професоре Универзитета. Лозанић је истовремено постављен и за председника привременог универзитетског одбора⁸⁴ чији је задатак био да изабере универзитетске наставнике, организује нове катедре и наставу на њима⁸⁵. Марта 1905. године изабран је за првог ректора Универзитета⁸⁶. Дошавши поново на катедру за хемију, Лозанић је држао предавања из неорганске и органске хемије и хемијске технологије све до 1922, односно 1924. године. Програм и план наставе поново је организовао на нов начин и заједно са својим сином, др Миливојем Лозанићем (изабран за доцента за хемију 1908. године) извео још једну модернизацију наставе⁸⁷. Према овом плану и програму вршени су практични радови из хемије, уз мање измене, све до 1945⁸⁸. године. После одласка Симе Лозанића у пензију, целокупну наставу хемије преузео је његов син др Миливоје Лозанић.

Рад на унапређивању наставе у средњој школи

Мало је познато да се Сима Лозанић много бавио наставом хемије у средњој школи. Као стални министарски изасланик на годишњим испитима и испитима зрелости у средњим школама, као члан комисије за израду наставних програма из хемије, допринео је да последњих година XIX века хемија у средњој школи постане равноправна осталим природним наукама.

Физика је предавана у гимназији од 1853. године, а хемија од 1863. године, али у оквиру физике, као „експериментална физика с основама хемије и механике“. Хемија је одвојена од физике тек 1881. године. Од 1877. године Лозанић је био редован министарски изасланик на испитима зрелости у гимназији⁸⁹. Већ у првом извештају с ових испита ставио је многе примедбе на наставу у средњој школи. Замерио је што се већа важност даје физици но хемији „а обе ове науке у овом погледу ваља да су равноправне заступљене, јер су им и задаће равномерне“. Предложио је да се образују стручне комисије које би направиле наставне планове и програме за средњу школу⁹⁰. У следећем извештају из 1878. године дао је нове предлоге: да се хемија уврсти у предмете испита зрелости, да се пребаци у више разреде, да се пре-

даје уз опите⁹¹. Већина ових Лозанићевих предлога је била усвојена. Када је 1881. године, хемија почела да се предаје у гимназији као засебан предмет, Лозанић је постављен за сталног министарског изасланика на годишњим испитима из хемије⁹². Прве године присуствовао је испитима у гимназији, реалци и учитељској школи. После завршених испита писао је министру да је хемија „још на доста ниском ступњу“. Да би се настава унапредила требало би да се поред неорганске предаје и органска хемија, затим да се израде детаљни програми из хемије и да се према њима напише уџбеник. Што се експерименталне наставе тиче „да се збирке опреме препаратима, апаратима и материјалом, што је нужно за наставу јер се помоћу опита процеси хемијски очигледно представљају а на препаратима виде се поједини производи хемијски“⁹³. Неколико месеци касније била је одређена комисија за израду наставних програма за гимназије у коју су ушли Сима Лозанић и др Марко Леко⁹⁴. Према новом наставном програму (привремени је донет 1881, а стални 1882.) основи хемије су предавани у IV разреду (3 часа) а органска хемија у V разреду (2 часа)⁹⁵. Уз предавања су морали да се врше експерименти. На предлог Лозанића и Лека, 1897. године израђени су нови наставни програми из хемије који су унети у Школски закон из 1898. године⁹⁶.

Осамдесетих година већина гимназија имала је хемијске кабинете који су били различито снабдевени. Крајем осамдесетих година прописана је одређена „збирка за хемију“ коју су сачињавали апарати, посуђе и хемикалије и коју је морала да има свака школа⁹⁷. За већину предмета у гимназији постојали су уџбеници. Једино се хемија диктирала све до 1895. године; „диктандо“ је износио 20—30 табака⁹⁸. Кратко време коришћен је уџбеник Андрије Книћанина⁹⁹, а касније је диктирано према различитим књигама, од који су најчешће употребљаване следеће: *Основи хемије* Роско-а (Н. Е. Roscoe), *Хемија за средње школе* Мите Петровића, према Прохаски (Р. Prohazka) и другима (1883) и уџбеници Симе Лозанића¹⁰⁰. Неки наставници, поред најчешће коришћених поменутих уџбеника, користили су и друге (Benitz, Agendt, Liebig)¹⁰¹. Године 1888. била је образована комисија која је имала за дужност да прегледа и оцени све уџбенике за средње школе¹⁰². Почетком 1895. године били су прописани уџбеници за поједине предмете, а за хемију је речено да нема уџбеника и да га треба написати¹⁰³. Крајем XIX века у Србији је било доста хемичара школованих на Западу, од којих су неки писали уџбенике и приручнике и слали их на оцену комисији Главног просветног савета. Рецензенти су најчешће били Сима Лозанић, Марко Леко, Јован Докић, Борислав Тодоровић. Многе уџбенике комисија је враћала ауторима на дораду или их потпуно одбијала (*Хемија за средње школе* Андрије Книћанина¹⁰⁴, 1879. године, *Таблице за квалитативну хемијску анализу* Андрије Книћанина¹⁰⁵, 1879. године, *Хемија* Витомира Младеновића¹⁰⁶, 1889. године, *Основи хемије по Роскоу* Борислава Тодоровића¹⁰⁷, 1878. године, *Органска хемија* Драгутина Антића¹⁰⁸ 1896. године). Неки уџбеници су имали специјалну намену: *Хемија за употребу вишњој школи* Стевана Пантелића¹⁰⁹, 1867. године (чији је рецензент био Рашковић), *Хемија за употребу Више женске школе* др Милана Јовановића¹¹⁰, 1865. године, *Физика за основним појмовима из хемије за грађанске и девојачке школе* Јеленка Михаиловића¹¹¹, 1899. године, *Хемија за више разреде основних школа* Раше Милошевића¹¹², 1886. године, *Хемијска технологија за реалке* Раше Милошевића¹¹³, 1888. године. Године 1895. Главни просветни савет је прихватио и препоручио као уџбеник за средње школе *Основи хемије за средње школе* Ранка Петровића¹¹⁴ (рецензенти

су били Марко Лeko и Јован Докић). Исте године написао је и Симе Лозанић *Хемију* за средње школе¹¹⁵. Ово дело тада није прихваћено као уџбеник за средње школе јер је већ постојао поменути уџбеник Ранка Петровића, а и школска комисија је имала неколико примедби на уџбеник¹¹⁶. Зато је Симе Лозанић 1897. године поново написао „друго поправљено издање“¹¹⁷ и овога пута уџбеник је био прихваћен за средњу школу и годинама је био у употреби (последње издање 1921. године). Свако ново издање Лозанић је допуњавао и прерађивао. Од 1905. године у средњим школама су били обавезни следећи уџбеници из хемије: *Хемија* Симе Лозанића (за гимназије), *Хемија* Мите Петровића (за Богословију) и *Хемиска технологија* Раше Милошевића (за реалке)¹¹⁸.

Од 1881. године уведено је у Србији полагање професорских испита¹¹⁹. Програм за ове испите сачинио је Симе Лозанић. Он је уједно био и стални члан комисије за полагање професорских испита из хемије¹²⁰ (органске и неорганске, хемијске технологије, минералогije и геологије). Од 1881. до 1896. године професорски испит положио је 33 кандидата¹²¹.

Ваннаставна активност

По доласку на Велику школу, новембра 1872. године, Лозанић је почео да врши испитивања руда и лажног новца, као и Рашковић пре њега¹²². Почетком 1873. године и званично је постављен „као заступник поч(ившег) Михаила Рашковића за испитивача руда и фалични новаца“ при Министарству финансија, с годишњом платом од 1200 гроша¹²³.

У лето 1873. године Лозанић се обратио ректору с молбом да му омогући испитивање минералних вода у Србији. Уз његову молбу коју је послао министру, ректор Панчић је написао: „... разлог што се до сада ништа није радило на томе је тај што нисмо имали добрих хемичара или што се они нису хтели овим предметом да баве. Сад имамо таквог човека који је послу вешт а и вољан да га ради“¹²⁴. Првих година рада Лозанић је испитивао састав пијаћих и минералних вода у Србији. Касније је радио на агрикултурној хемији, испитивао је разне пољопривредне производе, вршио огледе с вештачким ђубривом и на разне начине се трудио да помогне заосталој пољопривреди. Као министар привреде израдио је неколико закона који су имали за циљ да унапреде воћарство, виноградарство, шумарство, риболов, сточарство.

Био је члан многих стручних друштава у којима је активно сарађивао (Српско хемијско друштво, Немачко хемијско друштво, Српско пољопривредно друштво, Српско лекарско друштво, Чешко индустријско хемијско друштво, Главни савез српских земљорадничких задруга)¹²⁵. Често је држао популарна и актуелна предавања и учествовао у разним друштвеним акцијама све до дубоке старости.

Научни рад

Научни рад Симе Лозанића обухвата скоро све области хемије: неорганску, органску, теоријску, електрохемијску и агрикултурну. Објавио је преко 150 радова у нашим и страним часописима и 14 засебних дела.

Највећи број Лозанићевих радова је из области органске хемије. Ове радове објављивао је у *Гласнику* Српског ученог друштва, *Гласу* Српске краљевске академије, у немачком часопису *Berichte* (Berichte der Deutschen

chemischen Gesellschaft) и другима (највећи број ових радова налази се у библиотеци хемијског одсека ПМФ-а). Од радова на првом месту треба истаћи електросинтезе, реакције које се врше под утицајем електричног пражњења, које је радио од краја XIX века па до првог светског рата. Експерименте је вршио с „озонизатором“ који је сам конструисао¹²⁶. Лозанић је на пољу електросинтеза претеча Милеру (S. Miller) који је експерименте вршио педесетих година овог века (Опарин у својој књизи *О иосианку свеиша поминье* неколико Лозанићевих радова¹²⁷.) По бројности долазе затим радови о пијажним и минералним водама у Србији и истаживања која је вршио на рудама, угљу и осталом природном богатству земље. Утврдио је хемијски састав и дао имена неким минералима (авалит, милошин, александролит). Конструисао је пећи за рудник живе на Авали и њима управљао. Веома су значајни за оно време радови на агрикултурној хемији. Годинама је вршио огледе с вештачким ђубривом и објављивао добијене резултате. Написао је и „Упутство за извођење вегетационих огледа помоћу вештачког ђубрета“.

Од неколико његових теоријских радова интересантан је рад „хемијске комбинације“ у коме израчунава број парафинских изомера и даје обрасце помоћу којих се могу израчунавати изомери. У раду „Међе периодног система“ Лозанић разматра могућност попуњавања места у периодном систему и степен до кога може ово попуњавање да се врши. Најзад, написао је велики број расправа и популарних чланака.

Лозанић је изабран за члана Српске краљевске академије 1888. године¹²⁸ (основана 1886.). За секретара Српске краљевске академије, Одсека за природне науке, изабран је 1897. године¹²⁹. За председника Академије изабран је 1. септембра 1889. године¹³⁰, али је већ 2. фебруара 1900. морао да поднесе оставку због одласка у иностранство на нову дужност¹³¹ (посланик у Лондону). Поново је изабран за председника Академије, на три године, 1. фебруара 1903. године¹³².

На крају још једанпут напомињемо да, за разлику од Рашковића, о коме има мало података, о Сими Лозанићу и његовом раду постоји огроман архивски материјал. Ово је само мали исечак из његовог живота и рада и то онај о коме се до сада мало писало.

ХЕМИЈА НА ВЕЛИКОЈ ШКОЛИ ОД 1894. ДО 1905. ГОДИНЕ

Марко Леко (1853—1932)

После одласка Симе Лозанића са Велике школе, јануара 1894. године, остала је Катедра за хемију упражњена. Конкурс за новог наставника хемије расписан је у јуну исте године, а годину дана по одласку Симе Лозанића, јануара 1895. године, за хонорарног наставника хемије постављен је 42-годишњи др Марко Леко. Крајем 1898. године Леко је изабран за редовног професора Велике школе.

Марко Леко је рођен у Београду, 17. септембра 1853. године, где је завршио основну школу и гимназију (1869.)¹³³. Наредних десет година провео је у иностранству студирајући хемију и радећи у хемијским лабораторијама. Године 1869. уписао се на швајцарску Политехнику и Хемијско-технички факултет завршио 1872. године. После завршених студија био је изабран

за асистента код професора Копа (Emil Kopp) и из овог периода му потиче први научни рад. После две године, 1874, отишао је у Берлин и у лабораторији А. Хофмана провео један семестар. Следеће године се вратио у Цирих на швајцарску Политехнику, код професора Мајера (Victor Meyer) где је завршио започету докторску дисертацију и докторирао у мају 1875. године. Код Мајера је остао још годину дана и објавио неколико радова. Последње четири године боравка у иностранству провео је у хемијским фабрикама, у Офенбаху на Мајни и у Базелу¹³⁴.

У Београд се Леко вратио 1880. године. Исте године био је постављен за предавача у Београдској Гимназији. Предавао је хемију (у VI разреду), популарну физику (у III разреду) и минералогiju (у V разреду)¹³⁵. Године 1881. постављен је за хонорарног предавача хемије на Војној академији¹³⁶. У априлу 1882. године Леко је полагао професорски испит из хемије (органичка и неорганичка, хемијска технологија и минералогija с геологијом). У комисији су били професори Велике школе: Алковић (који је заменио Панчића), Вуловић, Лозанић, Клерић и Жујовић. Једногласно је оцењен одличном оценом¹³⁷. Отказ на звање професора Гимназије дао је 1884. године, када је постављен за државног хемичара у Државној хемијској лабораторији¹³⁸ (основаној 1859.). Десет година касније, 1894. године, постао је управник Државне хемијске лабораторије и с овог положаја је изабран за професора хемије на Великој школи.

Марко Леко се бавио и разним областима хемије, а највише је допринео у теоријској, органичкој и аналитичкој хемији, затим примењеној хемији и настави хемије на Великој школи и средњим школама.

Насијава на Великој школи

Избор Марка Лека за професора хемије на Великој школи текао је споро. Мада је изабран још 1894. године, коначно је почео да предаје хемију као редовни професор тек пет година по одласку Симе Лозанића (1899. године). На први конкурс за професора хемије, расписан у јуну 1894. године, јавили су се др Марко Леко, др Милорад Јовичић, др Марко Николић, др Лука Панић и др Александар Зега¹³⁹. Од пријављених кандидата Академијски савет Велике школе изабрао је октобра 1894. године Марка Лека за редовног професора¹⁴⁰. Овај избор је истог месеца био потврђен али није и реализован. Како никог није било на катедри за хемију, министар је крајем децембра 1894. године поставио Лека за хонорарног наставника хемије¹⁴¹. Леко је предавао само хемију по шест часова недељно (хемијска технологија је 1894. године одвојена од хемије и истовремено је био расписан конкурс и за овај предмет; на конкурс су се јавили: др Вукашин Панаотовић, Јован Бадемлић, Бранко Ановић, Војислав Прљевић и др Јосиф Содомски; нико од кандидата није изабран, тако да хемијска технологија то године није предавана¹⁴²). Леко је држао предавања само годину и по дана јер се већ у јесен 1896. године Сима Лозанић, као „министар на расположењу“, прихватио да бесплатно предаје хемију на Великој школи, а Леко се вратио на стару дужност управника Државне хемијске лабораторије¹⁴³. Ни Лозанић се није дуго задржао на Великој школи. Октобра 1897. године напустио је професорску дужност јер је постављен за министра привреде¹⁴⁴. Овога пута министар просвете је за привременог наставника хемије (до коначног избора) поставио др Милорада Јовичића који је у то време предавао хемију у Гимназији и био срадник Симе

Лозанића¹⁴⁵. Милорад Јовичић је предавао хемију више од две године. Стицајем околности у том периоду нису издвајана средства за хемијску лабораторију, тако да је она цело време била затворена, а студенти нису имали практичне вежбе, нити су полагали практични испит из хемије¹⁴⁶. Избор за редовног професора хемије поново је извршен 1898. године. Од три кандидата, др Марка Лека, др Милорада Јовичића и др Јована Панаотовића (асистента на Гетингенском универзитету) Савет Велике школе изабрао је Марка Лека¹⁴⁷.

Поставши редовни професор Велике школе Леко није одмах желео да почне са наставом. Хтео је прво да уреди „запуштен хемијски кабинет и лабораторију“ у којима ништа није обнављано од одласка Симе Лозанића (1894) Тражио је и добио тромесечно одсуство да би „обишао велике европске лабораторије и видео се са познатим хемичарима“, како би био у току научних збивања и нових наставних токова и како би набавио што бољу опрему за кабинет и лабораторију¹⁴⁸. До његовог повратка предавања је требало да држи Милорад Јовичић¹⁴⁹. На његов предлог било је одлучено да студенти те године вежбају у Државној хемијској лабораторији¹⁵⁰. Мада је све било спремно за његов одлазак, због недостатка материјалних средстава пут је у последњем тренутку отказан и реализован је тек 1902. године¹⁵¹.

Леко је држао предавања из хемије (неорганске и органске, по 6 часова недељно) и хемијске технологије (по 4 часа недељно)¹⁵². Програм његових предавања¹⁵³ разликовао се од програма Симе Лозанића. Основна разлика је била у томе што је Лозанић предавао прво општи, а затим посебни део неорганске хемије, а Леко је сматрао да „опште законе не треба износити на почетку, него поступно, уз систематику и експериментисање“¹⁵⁴. Године 1903/4. Леко је предавања из хемије продужио на три семестра, пошто није могао, због обимности, да их заврши у предвиђена два семестра¹⁵⁵. Студенти су имали лабораторијске вежбе сваког дана и пре и после подне¹⁵⁶. Вежбе из аналитичке хемије које је држао Сима Лозанић (по Хофману), Леко је заменио вежбама по практикуму *Уџуписива у хемију* (немачки превод американца А. Smitha). Ова *Уџуписива* Леко је превео 1903. године¹⁵⁷. Почетници су радили квалитативне анализе, а старији студенти квантитативне анализе и правили препарате¹⁵⁸.

Леко је предлагао да се Катедра за хемију подели на Катедру за анорганску, са примењеном анорганском хемијом и на катедру за органску, са примењеном органском хемијом и да сваки професор добије по једног доцента који би држао специјалне курсеве из хемије. Основале би се две лабораторије, за анорганску и за органску хемију, које би имале заједничку библиотеку, инсталацију за гас и неке веће и скупоценије апарате. У лабораторији за анорганску хемију одвојило би се једно одељење за физичку хемију¹⁵⁹. Од свега овога успео је да се 1903. године оснује Катедра за физичку хемију и да се на основу његовог реферата, за доцента изабере др Милоје Стојиљковић¹⁶⁰. Годину дана касније, 1904. године, изабран је био и доцент за органску хемију, др Милорад Јовичић, али због предстојећег преустројства Велике школе у Универзитет, овај избор није потврђен¹⁶¹.

Леко се веома трудио да уреди запуштену хемијску лабораторију и кабинет, да набави нове апарате, књиге и часописе. У писму којим се обратио Академијском савету 1899. године тражио је да се повећа буџет јер је 1000 динара, колико је буџетом било предвиђено за хемијску лабораторију, „довољено само за оне часописе и она хемијска дела, која је хемијски кабинет до краја

1894. године примао и која од тада не прима, само за ту набавку потребно је преко 1000 динара¹⁶². Успео је да се буџет за 1900. годину утростручи, односно да буде повећан од 1000 на 3000 динара¹⁶³. Како је за 1903. годину било предвиђено смањење буџета на 2000 динара, Леко се поново жалио министру јер је „рад ученика много интензивнији и ако се не жели да се развитаких тих а и других радова спречи, онда се у лабораторији мора располагати потребним средствима, а која се ни у ком случају не могу набавити сумом од 2000 динара“¹⁶⁴. После овог захтева буџет за 1904. годину повећан је на 5000 динара¹⁶⁵. Леко је издао прву „Уредбу“ хемијске лабораторије, 1903. године¹⁶⁶. Ова „Уредба“, откуцана на две странице, садржавала је правила за практичан рад студената. Лекова идеја била је уједињење свих хемијских лабораторија, а посебно лабораторије Велике школе и Државне хемијске лабораторије. Према његовом мишљењу, то би било врло корисно за ученике јер би имали прилике да виде како се ради на примењеној хемији и „да се сами у тим пословима вежбају (. . .) од таквог спајања било би користи не само за Велику школу, већ и за примењену хемију у Државној хемијској лабораторији, која би на тај начин унеколико дошла ближе науци“¹⁶⁷.

Године 1901. Леко је изабран за старешину Филозофског факултета¹⁶⁸, а две године узастопно, 1902/3. и 1903/4. за ректора Велике школе¹⁶⁹. Године 1902. ушао је у комисију за израду пројекта Закона о Универзитету¹⁷⁰.

Када је 1905. године проглашен Универзитет и изабрани нови професори, Леко је добио звање ванредног професора за хемијску технологију¹⁷¹ које није хтео да прихвати и отишао је у пензију¹⁷².

Ваннаставна активност

Дошавши у Србију 1880. године Марко Леко се одмах укључио у рад око организовања наставе хемије у средњим школама. Већ 1881. године ушао је заједно са Симом Лозанићем у комисију за израду наставних програма за гимназије¹⁷³. Наредне године је био постављен за надзорника у основним школама¹⁷⁴, а неколико година касније за сталног министарског изасланика на годишњим испитима и испитима зрелости у гимназијама као и за члана комисије за професорске испите¹⁷⁵. Године 1899. саставио је нов програм за професорске испите који је обухватао и „увежбаност у експерименталним радовима“, с тим да се кандидатима претходно „да могућност усавршавања у београдској или којој другој Великој школи“¹⁷⁶. Био је члан Главног просветног савета и учествовао у свим питањима која су се односила на наставу. Учествовао је у писању (или је сам писао) највећег броја рецензија за уџбенике, стручне књиге и чланке из хемије. Већина његових реферата штампана је у *Просветном гласнику*.

Најплодоноснији рад Марка Лека био је у Државној хемијској лабораторији. Дуго година је био њен управник и направио је од ове лабораторије једну од најуређенијих у Србији¹⁷⁸. Као државни хемичар вршио је разноврсне анализе, санитарске и судско-медицинске, анализе индустријских и пољопривредних производа¹⁷⁹ и бавио се испитивањем животних намирница које су сакупљане приликом санитарских ревизија. Његовим залагањем издана је Уредба о контролисању животних намирница¹⁸⁰, а резултати ове контроле штампани су једном годишње. Годинама је испитивао пијаће, минералне и радиоактивне воде у Србији¹⁸¹. Крајем деведесетих година учествовао је у проналажењу вода погодних за нови београдски водовод¹⁸². Више од

десет година био је члан и председник комисије за пријем и анализу хартије за Државну штампарију¹⁸³. Као члан Самосталне монополске управе био је председник комисије за преглед и пријем увозног дувана¹⁸⁴. Као члан и председник Српског пољопривредног друштва учествовао је у стварању предлога „Закона о државној хемијској и огледној станици“¹⁸⁵.

На његов предлог и залагање основано је 1897. године Српско хемијско друштво. Леко је био на његовом челу првих десет година. На састанцима који су држани једном месечно чланови су саопштавали резултате својих радова и текућих послова и интересантније радове страних аутора. Поред тога расправљано је о свим питањима великошколске и средњошколске наставе и о свим другим проблемима који су се односили на хемију¹⁸⁶.

Леко је био члан више наших и страних стручних друштва и дописник више страних часописа. За свој рад више пута је одликован¹⁸⁷.

Научни рад

Научни рад Марка Лека обухвата више области хемије.

Радови који датирају из првих година његовог бављења хемијом односе се на теоријску и органску хемију. Неки од ових радова помињани су у немачким уџбеницима (*Крајњак курс органске хемије* Бертенса, 1895., *Органска хемија* Рихтера, 1894/96.).¹⁸⁸ Најзначајнији рад му је докторска дисертација, која се бави конституцијом амонијумових једињења. Овај рад је, својим напредним тумачењем, изазвао живе полемике хемичара оног доба; каснији развој науке дао му је за право (коначно радовима Вернера 1923.)¹⁸⁹. Из овог периода има и неколико радова који се односе на синтезу органских боја; неке од њих радио је са Мајером.

Највећи број Лекових радова био је из примењене хемије. Ови радови су се односили на анализе минералних, пијаћих и радиоактивних вода, анализе руда и минерала, санитарске и судско-медицинске анализе и анализе индустријских и пољопривредних производа. При овом раду многе је аналитичке методе усавршавао или сам изналазио. Неке од његових метода ушле су у хемијску литературу (*Уџуписиво за изналажење ойрова* Роберта Ота, 1896, и приручницима Л. Коберта, 1888. и 1893.)¹⁹⁰.

У библиографији Лекових радова наведена су 52 рада. Мишљења смо да има још неких радова и штампаних предавања која овде нису унета.

Напомињемо на крају да је архивски материјал који се односи на живот и рад Марка Лека, изузев наставе на Великој школи, још неиспитан и да истраживање тек предстоји.

*

Покушали смо укратко да осветлимо путеве развоја хемије у XIX веку пратећи живот и рад тројице истакнутих хемичара оног времена. За ову прилику обимни материјал о њиховом раду нужно је сажет. Потребно је рећи да је поред њих у Србији XIX века деловала још десетина хемичара и да су неки од њих такође оставили значајног трага у нашој хемији. Приказ је релативно уопштен и донекле поједностављује прилике и услове у којима се ова наука развијала. Развитак хемије у Србији оног времена трепео је и разне друге утицаје које нисмо помињали. Циљ нам је био да, колико могућност дозвољава, тему усмеримо на три најзначајније личности, које се с правом сматрају утемељивачима хемије у нас.

Прилог

ПРОГРАМ ХЕМИЈЕ

1. Определенѣ Хеміе. Разделенѣ тела; разделивост матеріе. — Станѣ наилагана тела. — Хемично сродство. Закон о единенио стихія са кисеоником. — Знаци за специфично определенѣ тела. — Кристалне форме. — О справама, којма се служимо за хемично пословањѣ и о хемичном пословању.
- 2., Хемична Номенклатура. Нуждност нѣна. — Единения; киселине; базе и соли. Распознаванѣ и разликовањѣ њихово по њиховом саставу. Правленѣ њихових имена. — Владанѣ воде према киселинама и базису. — Легиранѣ. — Амалгиранѣ. — Оконченѣ, кое се дае, кад се металоид са металоидом или са металом едини. — Знаци и формуле, кои се употреблюю у Хеміи. — О томе, како Хеміци деле проста тела и о правилности тог деленя.
- 3., Добиванѣ кисеоника. Нѣгова свойства. — Гасометар, нѣгово употребленѣ и свойства нѣгова. — Сажижанѣ у кисеонику. Добиванѣ водоника и нѣгова свойства. — Добиванѣ хлора и нѣгова свойства. — Добиванѣ флуора и нѣгова свойства. —
- 4., Добиванѣ азота и нѣгова свойства. — Састав атмосферског ваздуха и о томе, да ли е смеша или единенѣ. — Сажижанѣ у ваздуху. — Добиванѣ сумпора и нѣгова свойства. —
- 5., Свойства угљѣника и нѣгово добиванѣ. — Добиванѣ фосфора и нѣгова свойства. — Добиванѣ Јода и нѣгова свойства. — Добиванѣ арсеника и нѣгова свойства. —
- 6., Околности у којма се едини кисеоник са водоником и свойства воде. — Добиванѣ Хлороводоничне киселине и нѣна свойства. — Добиванѣ флуороводоничне киселине и нѣна свойства. Добиванѣ сумпороводоничне киселине и нѣна свойства. —
- 7., Добиванѣ Амоніјка и нѣгова свойства. Уплив металоида, водоничних и кисеоничних киселина на Амоніјк. Добиване амалгама Амоніума, Хлорамоніума и угљенокиселог Амоніјка. —
- 8., Сразмерице у којма се може единити угљѣник са кисеоником и свойства нѣгових единения. — Единенѣ Силициума са кисеоником и свойства единеня. — Единенѣ бора са кисеоником. — Единенѣ угљѣника са азотом; нѣгово добиванѣ. — Правленѣ цјановодоничне киселине. — Сразмерице у којма се едини угљѣник са водоником и свойства ових единеня.
- 9., Физикална и хемична свойства метала. — О солима уобште.
- 10., Добиванѣ калиума. Нѣгова свойства. Сразмерице у којма се едини са кисеоником и нѣгове соли. — Добиванѣ угљенокиселог калија. — Правленѣ салитре. — Добиванѣ сумпорокиселог калија. — Свойства, саставне части и правленѣ барута. — Реагенције по којма се познаю калија соли. —
- 11., Добиванѣ Натриума и нѣгова свойства. — Позната единеня Натриума са кисеоником и њихово добиванѣ. — Соли Натриума. Добиванѣ кујнске соли, азотокиселог натрона, салициумамакиселог натрона и сумпорокиселог натрона. — Реагенције за натронове соли у раствору. —
- 12., Добиванѣ калциума и нѣгова свойства. — Единеня калциума са кисеоником. — Соли нѣгове: угљенокисели креч и сумпорокисели креч. — Добиванѣ Алуминіума и нѣгова свойства. — Единенѣ Алуминіума са кисеоником и нѣгова свойства. Правленѣ порцелана. Добиванѣ магнезиума и нѣгова свойства. Единеня нѣгова са кисеоником и соли. — Реагенције на соли креча, алуминіе и магнезије у раствору —
- 13., Добиванѣ цинка, калая, олова, никла и кобалта. Њихова свойства, единеня са кисеоником, соли и реагенције.
- 14., Добиванѣ Гвожђа, Антимона и визмута. Њихова свойства, единеня са кисеоником, соли и реагенције. —
- 15., Добиванѣ Живе, Бакра; њихова свойства, единеня са кисеоником, соли и реагенције.
- 16., Добиванѣ сребра, злата и платине. Њихова свойства, единеня са кисеоником, соли и реагенције.
- 17., О еквивалентима.

18., Метод при испиту органичних тела. — Матерне, кое рађа билгѣ за време свога растања, разликовангѣ ових производа. Стихије из коих е сложено билгѣ. — Различност биља и узорк, што се лако раздваја. Кљигагѣ разног биља; начин на кои то бива. — Действо киселина и алкалија на биљно влакно; утицај узвишене температуре на биљно влакно при слободном приступу ваздуха а и онда, кад ваздух приступити неможе (сува дестилација). — Производи несавршеног саживања каменог угљена и њихово наличие на производе, кое вулканска топлота у земљи прави. — Растварањгѣ и труненгѣ. —

19., Рађањгѣ хумуса, тресета, мрког и каменог угљена. — Тела, у којима се налази и како се добива штирак, беланце биља, биљна сирна матерја и леп. Претварањгѣ штирка на гуму и шећер. Реагенције којима шећер у раствору налазимо. Добивањгѣ и чишћењгѣ (рафинирањгѣ) шећера. Действо топлоте и киселине на шећер. — Промсна беланцету подобних вештества действием трунења.

20., Претварањгѣ шећера на шпиритус и овога на етер. — Правлене вина, пива, ракије и шпиритуса. — Единења етера са киселинама. — Претварањгѣ шпиритуса на етер.

21., Масти и масти олаи. Добивањгѣ масти, њихова својства; процес при правленю сапуна. Добивањгѣ стеарина и олеина киселине. — Добивањгѣ ветренистих или етерних олаи и њихова својства, правленгѣ парафина, помаде, мирисног оцета, ликера итд. Добиване смола, гуми смоле, каучука и њихова својства.

22., Извлачна вештества и њихово добивањгѣ. — Добивањгѣ фарбаних матерја. — Добивањгѣ органичних базиса. — Добивањгѣ органичних киселина. —

23., Аорганиске саставне части биља. Раненгѣ биља.

24. Летрор. Испит са летрором и његове реагенције.

11 Децембра 1861 год.
у Београду

Професоръ хеміе и хемичне
технологіе
Михаилъ Рашковичъ

S U M M A R Y

THE FOUNDERS OF CHEMISTRY IN SERBIA, MIHAILO RAŠKOVIĆ, SIMA LOZANIĆ AND MARKO LEKO. AN ESSAY ON THE HISTORY OF NATURAL SCIENCES IN SERBIA

SNEŽANA VOJVIĆ

The Higher Pedagogical School, Dušanova 13, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

The development of chemical science in the 19th century in Serbia is closely tied to three eminent personalities acting after the abolition of the Turkish rule: Mihailo Rašković, Sima Lozanić and Marko Leko. The first activities consisted of teaching chemistry at the Lycée of Kragujevac and later at the Great School in Belgrade. On the Lycée lecturing of chemistry (as an independent subject) was begun in 1853 by Mihailo Rašković (1827—1872). He was educated in Budapest, Prague, Chemnitz and Pšibram. He was lecturing inorganic and organic chemistry and chemical technology. Rašković was the founder of the first chemistry laboratory where he performed numerous analyses of mineral waters, ores, minerals, coals etc. He was not involved in research, but prepared the foundations for the years to come. He established and introduced the first consistent chemical terminology in Serbia.

Sima Lozanić (1847—1935) succeeded Rašković after his death. Being at first a student of Rašković, he continued his education in Zurich and Berlin. Lozanić modernized the curriculum and except of an interruption in the period 1894—1905, lectured chemistry and chemical technology up to 1922. He reorganized the chemistry laboratory and introduced regular student practical exercises. He wrote or translated textbooks for all the teaching fields. These books had several editions and were used for many years. Lozanić made great efforts to improve chemical education in secondary schools by introducing appropriate curricula and textbooks. His research activities encompassed numerous branches of chemistry, but the most significant contribution was made in organic chemistry where he performed pioneering works on chemical effects of the

glow discharge in gases and vapours. Lozanić published more than 150 scientific articles and 14 books. He was also Minister of Agriculture, Ambassador to Britain, and Minister of Foreign Affairs of the Kingdom of Serbia. Lozanić was also member of the Serbian Academy of Sciences and President of the Belgrade University.

Marko Leko (1853–1932), educated in Switzerland and Germany, was Professor of Chemistry at the Great School (later University of Belgrade) in the period 1895–1905. He modernized the curriculum and students' laboratory exercises. He is the founder of the Serbian Chemical Society in 1897 and was its president for the first ten years. For many years he was Director of the State Chemical Laboratory. He made a significant contribution to chemistry teaching in secondary schools. He published more than fifty papers and other texts on organic, analytical and applied chemistry.

(Received 15 June 1982)

ЛИТЕРАТУРА И НАПОМЕНЕ

1. Овај рад заснован је на изворној грађи која се чува у Архиву СР Србије. У даљим напоменама наводићемо само фондове и регистарске бројеве поменутог Архива. Поред ове грађе користили смо и грађу са Природно-математичког факултета која није била регистрована када смо извршили истраживања; ту грађу обележаваћемо скраћеницом ПМФ.
2. За преглед развоја просвете видети: *Школство Србије 1803–1918*, Београд 1980 *Споменицу о сиварању Универзитетима*, Београд 1906, С. Ђунковић, *Школство и просвета у Србији у XIX веку*, Педагошки музеј у Београду, Београд 1970–1971.
3. За историју Србије видети: *Историја српског народа*, V. уредник В. Стојанчевић, Српска књижевна задруга, Београд 1981
4. Фонд Лицеја (даље ф. Лицеја) бр 4/1839, Д. Исаиловић професорском Савету, 25. септембра 1839
5. Фонд Министарства просвете (даље ф. М. П.) бр 463/1839, ректор попечителству просвештенија, 21. децембра 1839
6. ф. М. П. I–14/1841, ректор попечителству просвештенија, 13. октобра 1841
7. ф. М. П. III–204, Указ о постављању, 26. маја 1843
8. ф. Лицеја бр 265/1849, привремено попечителство правосуђа и просвештенија, јула 1849
9. ф. М. П. бр 544/1839, списак апарата, 25. новембра 1839
10. ф. М. П. V–132/1841, Јован Раић попечителству просвештенија, 24. септембра 1841
11. ф. М. П. VI–12/1844, Ј. Шафарик попечителству просвештенија, 17. септембра 1844
12. ф. Лицеја бр 491/1853, програм из физике за 1853/54
13. Вук Маринковић, *Начела физике*, Правителствена књигопечатница, Београд 1851
14. ф. М. П. V–14/1855, Указ о постављању, 26. септембра 1853
15. Подаци из „кондуит листе” Велике школе за 1855. и 1872. годину
16. ф. М. П. V–14/185 3, главни инспектор школа попечителству просвештенија, 18. септембра 1853
17. У Лицеју је предавана у малом обиму у оквиру физике, а у Артиљеријској школи од 1853. године
18. ф. М. П. K–1798/1861, програм из хемије, 11. децембра 1861
19. ф. Лицеја бр 602/1855, извештај са заседања Лицејског савета, 10. децембра 1855
20. ф. М. П. III–252/1868, извештај Ј. Шафарика о испиту М. Рапковића, 6. маја 1868
21. ф. М. П. K–29/1859, ректор попечителству просвештенија, 8. јула 1857 и X–29/1859
22. ф. М. П. VII–1092/1860, ректор попечителству просвештенија. 1. јула 1860 и VI–1186/1862
23. ф. М. П. XI–148/1859, ректор попечителству просвештенија, 1. септембра 1859
24. Правници су слушали хемију на Техничком факултету
25. ф. М. П. VIII–1419/1863, Указ о постављању, 26. септембра 1863
26. ф. Лицеја бр 1253/1863, Закон о устројству гимназије, 18. септембра 1863
27. Фонд Велике школе (даље ф. В. Ш.) бр 13/1867, програм из хемије
28. ф. Лицеја бр 481/1853, Записници седница Академијског савета, 23. новембра 1853 и ф. М. П. II–294/1865, Панчић министру просвете, 7. децембра 18634
29. ф. М. П. V–4/1855, ректор попечителству просвештенија, 5. септембра 1855
30. ф. М. П. III–101/1856, ректор попечителству просвештенија, 30. априла 1856

31. ф. Лицеја бр 913/1861, ректор Главној контроли, 27. фебруара 1860, и ф. Лицеја бр. 967/1861 и ПМФ, писма, 15. августа 1871
32. ПМФ, бележница и извештај, 15. августа 1871
33. ф. М. П. XII—570/1872, министар просвете школама, 23. марта 1873
34. ПМФ, Министар просвете Рашковићу, 5. октобра 1866, и Рашковић Министру просвете 3. априла 1867
35. ПМФ, С. Пантелић Рашковићу, 26. марта 1867
36. Друштво србске словенности (архив САНУ) 26/1862, Панчић Друштву србске словенности
37. ф. М. П. IV—72/1863, министар просвете ректору, 10. априла 1872. и ф. В. Ш. бр. 47/1872
38. ф. М. П. VI—38/1857, попечитељ просвете министру финансија, 18. априла 1857. и V—13/1858
39. Подаци из кондуит листе за 1855. и 1872. годину
40. ПМФ, бележница, 1863—1868
41. ф. М. П. III—252/1868, министар финансија министру просвете, 9. априла 1868. и ПМФ, писма
42. Подаци из кондуит листе за 1872. годину
43. ф. М. П. IV—529/1860, попечитељ унутрашњих дела попечитељу просвете, 10. маја 1860 и I—210/1866
44. ПМФ, резултати анализа и извештаји министарству финансија
45. ф. М. П. II—361/1865, министар финансија министру просвете, 7. маја 1865
46. ф. М. П. VIII—1656/1866, Рашковић и Маринковић попечитељу просвете, 25. маја 1859
47. ПМФ, извештаји министру војном
48. ф. М. П. VIII—1596/1866, министар просвете Српском ученом друштву, 17. децембра 1866
49. Подаци из кондуит листе за 1872
50. ф. М. П. II—259/1867, министар правде министру просвете, 8. марта 1867
51. ф. М. П. X—26/1871, министар просвете ректору, 7. октобра 1871
52. Подаци из кондуит листе за 1872. годину
53. ф. В. Ш. бр 118/1872, министар просвете ректору, 3. октобра 1872. и ф. М. П. IX—65/1872
54. ф. М. П. XI—313/1872, Указ о постављењу, 7. новембра 1872. и ф. В. Ш. бр 125 1872
55. *Годишњак Српске краљевске академије XIII*, (1900), стр. 254 биографија Симе Лозанића
56. *Споменица 50-годишњице професорског рада Симе М. Лозанића*, Београд 1922
57. ф. М. П. IV—105/1872, Лозанић министру просвете, септембра 1868
58. ф. М. П. IV—105/1872, Лозанић министру просвете, новембар 1868
59. исто, Лозанић министру просвете, априла 1869
60. исто, преписка између министра просвете и Лозанића од фебруара 1870. до августа 1871
61. ф. М. П. IV—105/1872, министар просвете Лозанићу, јула 1871
62. исто, Лозанић министру, јануара 1872
63. ф. М. П. IV—156/1872, Лозанић министру просвете, 10. јуна 1872
64. ф. М. П. XI—313/1872, ректор министру просвете, 5. октобра 1872
65. ф. М. П. XIII—99/1875, распоред часова у Великој школи
66. ф. М. П. 47—29/1892, преписка између Лозанића и ректора и Лозанића и министра просвете, 1872—1892
67. *Доживљаји и радови професора Симе М. Лозанића*, Београд 1927. и ф. М. П. 41—163/1911, студенти министру просвете
68. ф. В. Ш. ?/1873, Лозанић Академијском савету, 17. марта 1873
69. ф. В. Ш. бр 54/1875, Лозанић ректору, 4. јуна 1875
70. ф. М. П. 26—47/1900, ректор министру просвете
71. ф. В. Ш. 1977/1896, Лозанић ректору, 25. новембра 18956
72. исто, старешина Филозофског факултета ректору, 8. фебруара 1897
73. ф. М. П. IV—72/1883, Лозанић министру просвете, 26. фебруара 1873
74. исто, управа Државне штампарије министру просвете, 4. августа 1873.
75. ф. М. П. V—68/1873, Лозанић министру просвете, 19. октобра 1872
76. исто, школска комисија министру просвете, 22. новембра 1872
77. А. W. Hofmann, *Аналитичка класификација мейала и њихове важније реакције*, превео Симе Лозанић, Државна штампарија, Београд 1875
78. ПМФ, оцена Хемиле Б. Тодоровића, Лозанић министру просвете, 22. априла 1878
79. ф. В. Ш. бр 180/1890, записници са седница из 1890

80. *Годишњак Српске краљевске академије XIII*, 1899, биографија Симе Лозанића
81. ф. В. Ш. бр 828/1896, министар ректору, 5. августа 1896
82. *Годишњак Српске краљевске академије XIII*, (1900), стр. 254 биографија С. Лованића
83. ф. М. П. књига указа за 1905. годину и ф. В. Ш. V—8/1905
84. ф. В. Ш. V—154/1905, председник Универзитетског одбора министру просвете, 28. фебруара 1905 и указ о постављењу 27. фебруара 1905
85. ф. М. П. V—3/1905, министар просвете Лозанићу, 27. фебруара 1906
86. ф. В. Ш. V—154/1905, ректор министру просвете, 9. марта 1905
87. ф. М. П. 71—146/1908, Лозанић ректору, 12. маја 1908
88. Друго издање *Аналитичне реакције и ујусиљиво за квалитативну анализу* А. В. Хофманп-а превео Симе Лозанић, уредник Миливоје Лозанић, Београд 1948
89. ф. М. П. IX—174/1877, министар просвете директору Крагујевачке гимназије, 5. септембра 1877
90. ф. М. П. VII—69/1878, Лозанић министру просвете, 29. септембра 1877
91. исто, Лозанић министру просвете, новембра 1878
92. ПМФ, министар просвете Лозанићу, 6. јуна 1881
93. *Просветни гласник*, 1881 (стр. 465), извештај Симе Лозанића
94. ф. В. Ш. бр 245/1882, министар просвете Лозанићу
95. *Просветни гласник*, 1881 (стр. 532 и 638)
96. *Просветни гласник*, 1897 (стр. 230)
97. *Просветни гласник*, 1881 (стр. 6)
98. *Просветни гласник*, 1881 (стр. 160, 199, 243, 283, 497, 694), год. 1882, 1883—1886
99. Чију је оцену, како смо већ рекли, дао Рашковић
100. *Просветни гласник*, 1881, 1883, извештаји о раду гимназија
101. *Просветни гласник*, 1887 (стр. 249)
102. *Просветни гласник*, 1888 (стр. 181)
103. ф. М. П. 38—8133/1895, Главни просветни савет министру просвете, 10. марта 1895
104. ф. М. П. IV—238/1880, А. Книћанин министру просвете, 31. маја 1879. и Лозанић министру просвете, 6. марта 1880
105. ПМФ, министар просвете Лозанићу, 3. фебруара 1881
106. *Просветни гласник*, 1887 (стр. 601), 1888 (стр. 624), реферати и Лозанића и Лека
107. ПМФ, Лозанић министру просвете, 22. априла 1878
108. *Просветни гласник*, 1896 (стр. 543), реферат М. Лека
109. ПМФ, Рашковић министру просвете, 3. септембра 1867
110. А. Станојевић, Српски и хрватски уџбеници из хемије и хемијске технологије, *Гласник Хем. друштва Београд* 13, 108 (1948)
111. *Просветни гласник*, 1899 (стр. 111), министарски распис
112. *Просветни гласник*, 1866 (стр. 205), записник са састанка Главног просветног савета
113. *Просветни гласник*, 1887 (стр. 601), реферат Лозанића и Шмита, 15. јула 1887
114. *Просветни гласник*, 1895 (стр. 502), реферат М. Лека и Ј. Докића, 27. августа 1895. и (стр. 631) распис министра просвете
115. ф. М. П. XVII—101/1896, Лозанић министру просвете, 18. марта 1896
116. ф. М. П. XVII—101/1896, председник Главног просветног савета министру просвете, 22. септембра 1896. и фонд Љубе Ковачевића, бр. 638, Лозанић Ковачевићу, 16. септ. 1896
117. С. Лозанић, *Хемија за средње школе*, друго поновљено издање, Државна штампарија, Београд 1897
118. *Просветни гласник*, 1905 (стр. 208)
119. *Просветни гласник*, 1880 (стр. 98, Закон од 1. априла 1880), 1881 (стр. 81), правила о полагању професорских испита
120. ПМФ, министар просвете Лозанићу, 6. фебруара 1881
121. *Просветни гласник*, 1897 (стр. 224)
122. ф. В. Ш. бр 136/1872, министар финансија ректору, 12. јануара 1893
123. ф. В. Ш. бр. 153/1873, министар финансија ректору, 12. јануара 1873
124. ф. М. П. VIII—80—8173, Лозанић ректору и ректор министру просвете, јула 1873
125. *Споменица 50-годишњице професорског рада С. М. Лозанића*, Будућност, Београд, 1922
126. исто
127. А. Ј. Опарин, *Посиљанак животи на земљи*, Завод за издавање уџбеника СРС, (стр. 194) Београд 1961
128. ф. М. П. II—142/1890, извештај са седнице Академије наука, 5. јануара 1890 (1888. за дописног, а 1890. за сталног члана)
129. *Просветни гласник*, 1897 стр. 240 (5. фебруара)
130. *Просветни гласник*, 1899 (стр. 546)

131. ф. М. П. 27—152/1900, 2. марта 1900
132. *Просветни гласник*, 1903 (стр. 145, 1. фебруара 1903).
133. ф. М. П. VIII—118/1881, Леко министру просвете, 22. јула 1881.
134. ф. М. П. 55—140/1898 и VIII—118/1881 и 60—142/1897, Леко министру просвете.
135. ф. М. П. XII—12/1885, министар директору гимназије, 1. априла 1880, и IV—30/1880, директор гимназије министру просвете
136. ф. М. П. 60—142/1897, Леко министру просвете
137. ф. М. П. III—11/1803, извештај с професорског испита, април 1882
138. ф. М. П. XII—12/1885, документа о служби М. Лека, 19. априла 1884
139. ф. М. П. 60—142/1897, документа о конкурсима за проф. хемије на Великој школи
140. ф. М. П. 60—142/1897, извештај Академијског савета, 15. октобра 1894
141. ф. Г.141. ф. В. Ш. бр. 3/1895, министар просвете ректору, 1. јануара 1895
142. ф. М. П. 60—142/1897, министар просвете ректору, 11. октобра 1894
143. ф. М. П. I—82/1897, министар просвете ректору, 5. августа 1896, и ф. В. Ш. 820/1896
144. *Годишњак СКА, XIII*, 254 (1900)
145. ф. М. П. 35—25/1897, министар просвете ректору, 22. октобра 1897
146. ф. В. Ш. бр. 2362/1898, старешина Филозофског факултета ректору, 17. септембра 1898 и бр. 1426/1898, извештај о раду Филозофског факултета у 1897/8, 4. јула 1898
147. ф. М. П. 55—140/1898, ректор министру просвете, 26. децембра 1898
148. ф. В. Ш. бр. 428/1899, Леко старешина Филозофског факултета, 3. фебруара 1899, и старешина Филозофског факултета ректору, 7. фебруара 1899
149. ф. В. Ш. бр. 428/1899, старешина Филозофског факултета ректору, 7. фебруара 1899
150. ф. В. Ш. бр. 756/1899, ректор министру просвете, 30. марта 1899
151. ф. М. П. V—18/1902, преписки између Лека, министра просвете и министра иностраних дела, фебруара 1902. године
152. ф. В. Ш. бр. 2630/1899, извештај о раду Велике школе
153. ф. В. Ш. бр. 708/1895, програм из хемије за 1895/6
154. Записници Српског хемијског друштва, 21. априла 1905, о подели хемије на општи и посебни део у хемијским удбеницима
155. *Просветни гласник*, 1904, (стр. 663) извештај о раду Велике школе за 1903/4
156. исто
157. Записници Српског хемијског друштва, 15. октобра 1905, и ф. М. П. 32—89/1905
158. *Просветни гласник*, 1904, (стр. 663) извештај о раду Велике школе за 1903/4
159. Записници Српског хемијског друштва, 14. маја 1905
160. ф. В. Ш. IV—218/1903, извештај о раду Велике школе за 1903
161. ф. М. П. III—18/1905, Леко ректору, октобра 1904, и министар просвете ректору, јануара 1905
162. ф. В. Ш. бр. 428/1899, Леко старешина Филозофског факултета, 3. фебруара 1899
163. ф. В. Ш. I—83/1900, расподела буџета за 1900
164. ф. М. П. 57—1/1903, Леко министру просвете, 17. маја 1903
165. ф. В. Ш. II—52/1904, буџет за 1904
166. ф. В. Ш. III—143/1903, Уредба, 29. августа 1903
167. Записници Српског хемијског друштва, 14. маја 1905
168. ф. В. Ш. III—521/1901, ректор министру просвете, 31. маја 1902, 1902, и 6. јуна 1903
170. ф. М. П. XVII—32/1902, министар ректору, 8. јуна 1902
171. ф. М. П. X—118/1905, председник Универзитетског одбора ректору, 9. марта 1905
172. ф. М. П. књига Указа за 1905, 26. маја 1905
173. *Просветни гласник*, 1881 (стр. 854), 1882 (стр. 362 и 763)
174. *Просветни гласник*, 1882 (стр. 639), извештај М. Лека и ф. М. П. XII—111/1900, Леко министру просвете, 10. јула 1900
175. ф. В. Ш. III—505/1901, министар просвете ректору, 18. октобра 1901, и *Просветни гласник*, 1898 (стр. 484)
176. *Просветни гласник*, 1900 (стр. 169), и записници Српског хемијског друштва, 15. јануара 1900
177. *Просветни гласник*, 1902 (стр. 114)
178. Записници Српског хемијског друштва, 16. октобра 1906
179. Фонд Министарства унутрашњих дела-Санитет III—66/1891, Шамс министру унутрашњих дела, 18. јула 1890
180. Записници Српског хемијског друштва, 16. октобра 1906, реферат М. Лека са VI међународног конгреса за примењену хемију у Риму
181. Видети списак радова у: С. Михаилић, др Марко Леко: *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије* 3, 127 (1932),
182. М. Леко, *Воде у новом београдском водоводу*, Штампарија Св. Николића, Београд 1894

183. ф. М. П. 29—22/1912, претписка комисије за преглед и анализу хартије
184. ф. М. П. 35—105/1902, министар ректору
185. ф. В. Ш. IV—624/1900, министар просвете ректору, 4. новембра 1900
186. Димитријевић, „Седмдесетпет година Српског хемијског друштва, 1897—1972” (*Гласник Хем. друштва* Београд, Јубиларни број, 37, XV (1972); „Педесет година Српског хемијског друштва, 1897—1947” (*Гласник Хем. друштва*, јубиларни број, 1947); записници Српског хемијског друштва
187. ф. В. Ш. IV—459/1901, министар просвете ректору, 7. септембра 1901, и *Просветни гласник*, 1901 (стр. 933), 1904 (стр. 225)
188. ф. М. П. 55—140/1898, Леко министру просвете, 9. октобра 1898
189. С. Микוליћ, „Др Марко Леко”, *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије* 3, 127 (1932)
190. ф. М. П. 55—140/1898, Леко министру, 9. октобра 1898.

NOTE — БЕЛЕШКА

SORPTION OF STRONTIUM BY MICROCRYSTALS OF BARIUM CARBONATE

SLAVICA BAČIĆ, SLAVICA LAZIĆ and ZIVORAD VUKOVIĆ

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
 YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 16 July 1982)

Abstract. The sorption of strontium by microcrystals of BaCO₃, grown under controlled conditions (low supersaturation), was investigated by use of radioactive ⁸⁹Sr. The differential coefficient of distribution of ⁸⁹Sr was calculated for different volumes of BaCO₃ precipitate and the average value $B = (5.5 \pm 0.4) \times 10^3$ was found. Obtained results indicate that sorption of Sr followed the adsorption capture mechanism.

The sparingly soluble barium salts appear to be convenient sorbents for some radioactive impurities e. g. strontium^{1,2}. The distribution of microimpurities between the solution and the solid phase is greatly affected by the conditions under which the solid phase is precipitated. In a previous paper³ the sorption of strontium by microcrystalline BaCO₃ precipitated from a highly supersaturated solution ($\zeta = 50$) was investigated. Here we report the results on sorption of strontium by the microcrystals of BaCO₃ which are slowly growing from a slightly supersaturated solution ($\zeta = 4.5$).

The BaCO₃ precipitate was obtained by mixing of the same volume (25 ml) of equimolar BaCl₂ and Na₂CO₃ solutions at 298 K and pH = 10. Carrier-free ¹³³Ba or ⁸⁹Sr was added to a suspension together with the BaCl₂ solution. Solutions of BaCl₂ and Na₂CO₃ were continuously added to the system 5 min after the BaCO₃ precipitate formation and the mixture was vigorously stirred. Using ¹³³Ba as an indicator, the addition rate ω was adjusted to give a constant supersaturation $\zeta = 4.5$. The sorption of ⁸⁹Sr by the precipitate was studied radiometrically for five different values of ωt (10 to 50) where t is the time of crystal growth.

The rate of BaCO₃ crystal growth f can be expressed by an equation⁴:

$$f = \omega(C_1 - C) / \rho Q \quad (1)$$

where C_1 is the concentration of Ba²⁺ in the solution of BaCl₂, C is concentration of BaCO₃

in the suspension at the moment t , ρ is the density of BaCO₃ and Q is the specific surface area of the solid phase. The f was calculated from the experiments with ¹³³Ba, using a previously determined value³ of specific surface area $Q = 3.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, and $f = 2 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ was obtained. It was shown⁴ that for such a low value of the crystal growth rate ($f/10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$), the microcrystals of BaSO₄ grow isotropically and that the sorption of ⁸⁹Sr by such microcrystals can be described by an empirical equation:

$$\ln \frac{C'}{C_0'} = \frac{B(C_1 - C)}{\rho} \ln \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

where C' and C_0' are concentrations of ⁸⁹Sr in the suspension at times t and $t = 0$, respectively, B is the differential coefficient of distribution, V_0 is the initial volume of the suspension and $V = V_0 + \omega t$. It can be seen from Fig. 1 that our results for the system BaCO₃ - ⁸⁹Sr can be fitted to eq. (2).

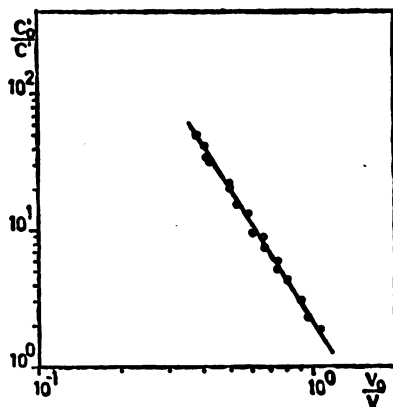


Fig. 1. Change of the concentration in solution as function of exchange volume of the suspension.

The differential coefficient of distribution of ^{89}Sr $B = (5.5 \pm 0.4) \times 10^3$ was calculated from the slope of the straight line in Fig. 1. This value is very close to $B = 6.5 \times 10^3$ found for the $\text{BaSO}_4 - ^{89}\text{Sr}$ system. Therefore, it seems that the penetration of ^{89}Sr into the solid phase occurs according to the mechanism of adsorption capture of microimpurities.⁵ The above conclusion is further confirmed by an analysis of the BaCO_3 microcrystals with electron microscopy (unpublished results). This analysis has shown no change of crystal shapes which could be associated with Ostwald's ripening. The mechanism of adsorption capture is characterized by an adsorption equilibrium of ^{89}Sr between the solution and surface monolayer S (Paneth mono-

layer) with a relaxation time $\theta = dl/f < 10^3$ s, where $d \approx 10^{-6}$ cm is the thickness of the surface monolayer (calculated from electron microscopy data). In the course of crystallization the portion of ^{89}Sr in the monolayer is „immured“ by the crystallizing material.

The differential coefficient of coprecipitation λ could be calculated from the equation⁴:

$$\lambda = BC/\rho \quad (3)$$

and $\lambda = 0.12 \pm 0.02$ was obtained. This value agrees reasonably well with the equilibrium value of the coefficient of coprecipitation $k = 0.34 \pm 0.05$ found for the coprecipitation in the highly supersaturated solutions³.

ИЗВОД

СОРПЦИЈА СТРОНЦИЈУМА У МИКРОКРИСТАЛИМА БАРИЈУМ-КАРБОНАТА

СЛАВИЦА БАЧИЋ, СЛАВИЦА ЛАЗИЋ и ЖИВОРАД ВУКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, в. бр. 522. 11001 Београд

Испитивана је сорпција стронцијума микрокристалима BaCO_3 који су расли под контролисаним условима (ниско пресићење) коришћењем радиоактивног ^{89}Sr . Израчунат је диференцијални коефицијент расподеле ^{89}Sr за различите запремине BaCO_3 и до-

бијена је средња вредност $B = (5,5 \pm 0,4) \cdot 10^3$. Добијени резултати указују да се сорпција стронцијума одвија по механизму адсорпционог захвата.

(Примљено 16. јула 1982)

REFERENCES

1. L. Gordon, C. C. Reimer, B. P. Burt, *Anal. Chem.* **26**, 842 (1954)
2. S. Lazić, Ž. Vuković, I. V. Melikhov, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 295 (1980)
3. S. Lazić, Ž. Vuković, I. V. Melikhov, *Ibid.* **45**, 85 (1980)
4. Zh. Vukovich, I. V. Melikhov, *Radiokhimiya* **15**, 469 (1973)
5. I. V. Melikhov, M. S. Merkulova, „*Sokristalizatsiya*“, Izd. „Khimiya“, Moscow 1975.

УПУТСТВА АУТОРИМА

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује *оригиналне научне радове, белешке, прелиминарна саопштења, литературске прејеле 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 (хрватскокрпском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се препоручује да поднесу радове на српском језику* јер тако постају приступачни далеко већем броју заинтересованих колега.

Рад треба да је написан у *најкраћем могућем облику* а да при томе остане јасан. У уводном делу треба дати само 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 (хрватскокрпском) 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:

Обрза 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 приказати или сликом или таблицом. Исти резултат се не може приказати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова (сем у прегледним чланцима).

Нарочиту пажњу треба посветити номенклатури и терминологији, које треба да буду у складу са препорукама Интернационалне уније за чисту и примењену хемију. Треба се придржавати *Међународног система јединица* (SI), како је то изложено у прилогу свеске 3–4 Гласника за 1974. годину.

Наслов рада, ако је икако могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнија. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба да ти 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 већ писати $\exp x$. Децимални зарез употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *шачку* користити само у енглеским текстовима.

Пријези треба да дубо пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око два *душа* 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 више од 6 слика или цртежа.

Литературски цитати треба да буду приложени посебно и нумерисани редом којим се појављују у тексту. (У литературским прегледима могу се поређати и по абедино ако то аутор сматра практичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *дигиталним један поред* изнад реда. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstracts*, 55, 1j-397; (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, *Spectrochim. Acta* 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures”, Butterworth Publ. Co., Ltd., London 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; ь—’).

Пошто се у часопису Уније хемијских друштава Југославије, *Yugoslav Chemical Papers*, редовно штампају проширени изводи свих радова који се појављују у југословенским хемијским часописима, умољавају се аутори да припреме посебно *проширени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 купане странице. Овај извод, може садржати и крају 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 одабрали. Овде треба прикључити и списак важнијих појмова који карактеришу допринос рада, нпр. катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација и слично.

Ради убрзања слања отисака на коректуру, потребно је назначити којем од аутора (ако их је више) и на коју адресу коректурне отиске треба упутити.

Le Bulletin de la Société chimique 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 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. Сlobодан 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

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Z. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ,
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK,
M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ,
V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*P. P. Ajuh: Електрокаталитички ефекти адатома страних метала (Преглед)	1
*M. H. Govedarica: Механичке особине поликарбонатних фолија	29
*M. V. Шушић, М. Г. Пјешић и С. В. Менџус: Термичке и електрохемијске особине чврстог бинарног система $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$	35
*С. В. Менџус и Б. Б. Радак: Физичко моделирање растопа калијум-хлорида	41
*Д. Стојиљковић и С. Јовановић: Односи између карактеристичних запремина материје J. M. Баранац, В. М. Георгијевић - Вуковић и Д. Ч. Спиридоновић: Испитивања солвентохромних ефеката на електронским апсорпционим спектрима хлорофила б	49
*И. П. Кушталова, Д. П. Ускоковић и М. М. Ристић: Улога јачине и пластичности тешкотопљивих једињења у образовању абразива и тврдих легура	63
Н. П. Видојевић, Н. М. Нововић - Симоновић и Б. М. Анђелић: Утицај полазне структуре на дилатометријске понашање maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при каљењу	71
С. Бојовић: Угемелњачи хемије у Србији, Михаило Рашковић, Сима Лозанић и Марко Лeko. Прилог историји природних наука у Србији	79
*С. Бајић, С. Лaziћ и Ж. Вуковић: Сорпција стронцијума у микрокристалима баријум-карбоната (Белешка)	103

* На страном језику

CONTENTS

R. R. Adžić: Electrocatalytic effects of foreign metal adatoms (Review)	1
*M. N. Govedarica: On mechanical properties of polycarbonate foils. II	29
M. V. Šušić, M. G. Pješčić and S. V. Mentus: Thermal and electrochemical properties of the solid binary $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$ system	35
S. V. Mentus and B. B. Radak: Physical modelling of molten potassium chloride	41
D. Stojilković and S. Jovanović: Relations between characteristic volumes of matter	49
**J. M. Baranac, V. M. Georgijević-Vukanović and D. Č. Spiridonović: Solventochromic effects in electronic absorption spectra of chlorophyll b	55
***I. P. Kushtalova, D. P. Uskoković and M. M. Ristić: Role of strength and plasticity of refractory compounds in the formation of abrasives and hard alloys	63
**N. P. Vidojević, N. M. Novović-Simović and B. M. Anđelić: Influence of the initial structure on the dilatometric behaviour of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type during quenching	71
**S. Bojović: The founders of chemistry in Serbia, Mihailo Rašković, Sima Ložanić and Marko Leko. An essay on the history of natural sciences in Serbia	79
S. Bačić, S. Lazić and Ž. Vuković: Sorption of strontium by microcrystals of barium carbonate (Note)	103

* In German. ** In Serbo-Croatian. *** In Russian.

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

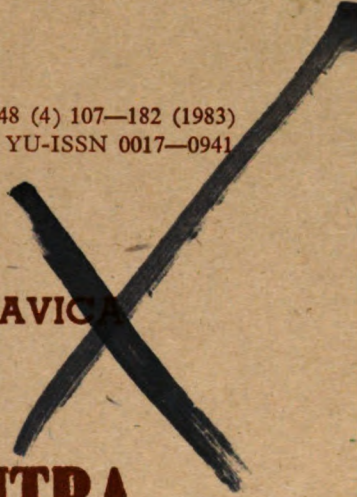
U.S. Sci
D

Srpsko hemisko društvo

UDC 54:66

GHDBAX 48 (4) 107-182 (1983)

YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 4 NO



БЕОГРАД

1983

PHYSICAL SCIENCE

DEC 01 1983

LIBRARY

Гласник Хемјског друштва Београд, Гласило Српског хемјског друштва, Хемјског друштва Војводине и времено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова издања часописа покренут је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемјског 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, Студентска трг 16, 11000

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ВЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШТЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемјско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

CHEMICAL BEHAVIOUR OF 5 α -CHLORO-CHOLESTANE
DERIVATIVES. I.

DUŠAN A. MILJKOVIĆ, JULIJANA A. PETROVIĆ and ĐERĐ J. ČANADI

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, V. Vlahovića 2,
YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 28 October 1982)

Solvolysis of 3 β -acetoxy-5 α -chloro-cholestane (*1a*) in pyridine, as well as in chlorobenzene in presence of potassium carbonate, afforded a mixture of the corresponding Δ -4 and Δ -5 derivatives, while 3 β -hydroxy-5 α -chlorocholestane (*1b*) under identical reaction conditions gave cholesterol as the only isolable product. On the contrary, solvolysis of *1a* in boiling methanol in presence of silver carbonate resulted exclusively in formation of 3 β -acetoxycholest-4-en (*4a*) in a high yield.

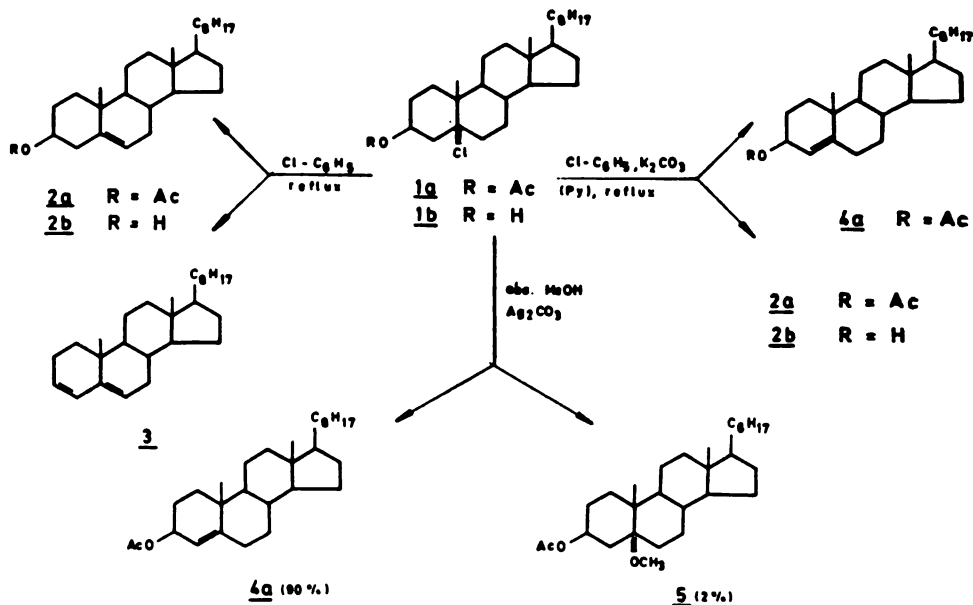
A study on the side chain degradation of conveniently derived sterols has been carried out in our laboratory for the last few years, in order to work out a method for the preparation of steroid hormones, or useful intermediates for their synthesis. Thereby, we have studied most intensively a possibility of the side chain degradation of 3 β -acetoxy- α -chloro-cholestanet (*1a*) by means of ozone, applying either so-called „dry“ procedure¹, or oxidation in a solution. It has been earlier shown that the 3 β -acetoxy-5 α -chloro function remains unchanged during ozone oxidation, as well as during work up of the reaction mixture².

Parallely with these investigations, it has been necessary to find out proper conditions for the regeneration of the 5,6-double bond, and, in addition, to create a method for obtaining the corresponding Δ -4 derivatives. It is well known that the 5,6-double bond can be regenerated readily from the 3 β -acetoxy-5 α -chloro derivatives of steroids by heating them in aqueous methanol in presence of potassium carbonate (followed by a hydrolysis of the ester function)³, or by heating them in a basic solvent, like, for example, dimethylaniline⁴.

On the other hand, a direct transformation of 5 α -chloro sterol derivatives to the corresponding Δ -4 derivatives of sterols has not yet been described. Δ -4-Sterols are commonly obtained from Δ -5 sterols by Oppenauer oxidation of the free 3 β -OH group, which is accompanied by the migration of the 5,6-double bond to the 4,5-position, with the formation of a conjugated 4-en-3-one, followed by metal hydride reduction of the 3-keto function³⁻⁵.

We have started investigations of the elimination processes referring to the compound *1a*, applying the standard procedure — heating of *1a* in boiling pyridine, as a basic solvent. In this case exclusively a mixture of Δ -5 and Δ -4 derivatives has been obtained, which could not be further separated by usual methods.

Based on the melting point diagram, connecting the melting points and the ratio of *2a* and *4a* in their mixtures, we have established the ratio of the Δ -5 to the Δ -4 derivative in the above mentioned mixture as 3 : 1.



Scheme 1

Similar results have been obtained for the solvolysis of *1a* in boiling chlorobenzene in presence of potassium carbonate, whereupon the ratio of *2a* to *4a* has been 5 : 1. On the contrary, heating of *1a* in chlorobenzene, in absence of a base, has led to a mixture of cholesterylacetate (*2a*) and the diene *3*.

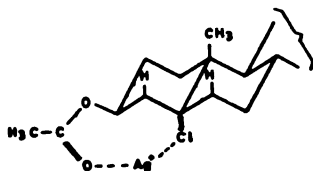
Quite unexpectedly, by performing the solvolysis of *1a* in boiling methanol, in presence of silver carbonate, 3 β -acetoxy-cholest-4-en (*4a*) has been obtained in a high yield (cca 90%), whereas the minor by-product (which remained in the mother liquor after crystallization of *4a*) we have ascribed the structure of *5*.

Finally, we have intended to study a possible influence of the functional group in the position 3 on the course of the described elimination processes under solvolytic conditions. Therefore, we have applied the described reaction conditions on 3 β -hydroxy-5 α -chloro-cholestane (*1b*). In this case, in boiling chlorobenzene, a mixture of *2b* and *3* has appeared, whereas the heating of *1b* in chlorobenzene in presence of potassium carbonate, as well as in pyridine, has afforded cholesterol (*2b*) as the only product. However, by heating *1b* in absolute methanol in presence of silver carbonate a complex mixture of products has been obtained, containing, according to TLC, seven compounds, among which *2a* and *3* have been identified.

The results of the described experiments could be explained as follows: Taking into account the interactions of the angular C-19 methyl group and the axial hydrogen atoms at C-2, C-4, i. e. C-6 and C-8, both the elimination pro-

ducts (the Δ -4 and Δ -5 olefin) have approximately equal thermodynamic stabilities. Thus, the nature of the final reaction products could not have an essential influence on the course of the elimination process.

On the contrary, it seems that the acidity of 4-H_a and 6-H_a has an essential influence on the course of the assumed antiperiplanar elimination process, namely, introduction of an electronegative substituent at C-3 (acetate instead of hydroxyl), as well as a possible chelate complex formation with the Ag⁺-ion (Scheme 2), should substantially increase the acidity of 4-H_a, favouring the Δ -4 olefin formation.



Scheme 2

In conclusion, we have established that it is possible to synthesize directly Δ -4 derivatives of sterols from the corresponding 5 α -chloro derivatives by an action of silver carbonate in absolute methanol, only in the case that the 3 β -OH group is acetylated. On the other hand, for the regeneration of the 5,6-double bond from the 5 α -chloro compound, the presence of the free hydroxyl group in the position 3 is necessary.

EXPERIMENTAL

Infrared spectra were recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer, and the NMR spectra with a Varian 60 A instrument (chemical shifts are given in ppm values; symbols s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet, respectively). Mass spectra were taken with a Varian CK-5 spectrometer (first number denotest the *m/e* value, while ion abundances are given in parentheses). Melting points were determined with a Büchi SMP-20 apparatus and are not corrected.

3 β -Acetoxy-5 α -chloro-cholestane (1a)⁶

3 β -Acetoxy-cholest-5-en (2a, 10 g, 21.02 mmol) was dissolved in a mixture of CHCl₃ (50 cm³) and glacial AcOH (50 cm³). Through this solution, cooled at 0°C, dry gaseous HCl was bubbling till saturation (2–3 h). The reaction mixture was kept for 12 days in a refrigerator at 4°. The light-brown solution was then evaporated in vacuum to dryness and the crude 1a was crystallized from EtOAc (70–80 cm³), affording the pure 3 β -acetoxy-5 α -chloro-cholestane (1a) (7.2 g, 67.1%) m. p. 150° (lit⁶. m. p. 151–2°). IR spectrum: 2930, 1750, 1245 and 1030 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 0.7 (s, 3H), 0.35 (d, 3H), 0.95 (d, 6H), 1.12 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 5.3–5.7 (m, 1H); (Calcd. for C₂₇H₄₆O₂Cl: C, 74.91; H, 10.54. Found C, 74.34; H, 10.30).

3 β -Hydroxy-5 α -chloro-cholestane (1b)

The mixture of CHCl₃ (32 cm³) and absolute EtOH (8 cm³) was saturated with dry gaseous HCl, followed by an addition of the compound 2a (1 g, 2.36 mmol). The reaction mixture was left in a refrigerator for 67 h, then poured into water (200 cm³) and neutralized with NaHCO₃. After drying the CHCl₃ layer with anhyd. Na₂SO₄ and removal of solvent in vacuum the crude 3 β -hydroxy-5 α -chloro-cholestane (1a) (0.81 g, 83.8%) was obtained. Crystallization from *n*-hexane

afforded 0.80 g (82.8%) of the pure *1a*, m. p. 165° (lit.⁷, m. p. 164°). IR spectrum: 3400, 2970, 1470 and 1380 cm⁻¹. (Calcd. for C₂₇H₄₇OCl: C, 76.68; H, 11.12; Cl, 8.39. Found: C, 76.85; H, 11.22; Cl, 8.16).

Solvolysis of the compounds *1a* and *1b*

a) A solution of *1a* (1 g, 2.15 mmol) in dry pyridine (100 cm³) was refluxed for 10 h, and the reaction mixture was then poured into the ice-cold diluted (1:1) HCl (500 cm³). The precipitate was extracted with ether and, after drying with anhyd. Na₂SO₄, the ether was removed in vacuum. The remained solid (0.72 g) was crystallized from methanol-acetone (9:1), affording a mixture of the compounds *2a* and *4a* (0.55 g, 59.8%), m. p. 99–102° (in ratio of 3:1).

b) A solution of 3β-hydroxy-5α-chloro-cholestane (*1b*, 1 g, 2.37 mmol) in dry pyridine (100 cm³) was refluxed for 12 h, and then poured in a diluted cold HCl (500 cm³). The white precipitate was extracted with CHCl₃ and the dried extract evaporated in vacuum, affording 0.77 g (84.3%) of the crude product, m. p. 126°. The crystallization from 96% EtOH gave 0.51 g (55.8%) of cholesterol (*2b*), m. p. 148°.

c) To a solution of the compound *1a* (1 g., 2.15 mmol) in chlorobenzene (100 cm³), K₂CO₃ (2.5 g, 18.12 mmol) was added and the reaction mixture was refluxed for 12 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered through a sintered glass and the solvent was then removed in vacuum. The resulted crude oily product after crystallization from methanol-acetone (9:1) gave a mixture of compounds *2a* and *4a* (0.60 g; 65.2%), m. p. 105–110° (in ratio of 5:1).

d) To a solution of *1b* (1 g, 2.37 mmol) in chlorobenzene (100 cm³), K₂CO₃ (2.5 g, 18.12 mmol) was added and the suspension was stirred at the reflux temperature for 12 h. Thereupon the reaction mixture was cooled to room temp., filtered and the solvent evaporated in vacuum. The crude product (0.81 g, 88.7%) was crystallized from 96% EtOH, affording 0.58 g (63.5%) of *2b*, m. p. 147–8°.

e) A solution of *1a* (1 g, 2.15 mmol) in chlorobenzene (100 cm³) was refluxed for 12 h. The solvent was then removed in vacuum and the remained crude reaction mixture (0.90 g) was chromatographed on a silica gel column (100 g, *n*-hexane – acetone, 9.5:0.5), affording: 0.24 g (30.3%) of cholesta-3,5-dien (*3*), m. p. 77–8° (lit.⁸ m. p. 78–9°) and 0.55 g (59.8%) of 3β-acetoxy-cholest-5-en (*2a*), m. p. 115° (lit.⁶ m. p. 115°).

f) A solution of *1b* (1 g, 2.37 mmol) in chlorobenzene (100 cm³) was refluxed for 12 h, and thereupon evaporated to dryness under reduced pressure. Purification of the crude oily product by chromatography on a silica gel column (100 g, *n*-hexane – acetone, 9.5:0.5) afforded 0.17 g (19.5%) of the compound *3* and 0.60 g. (65.7%) of the compound *2b*.

g) The compound *1a* (1 g, 2.15 mmol) was dissolved in absolute MeOH (100 cm³) in a vessel wrapped in an Al-foil and to this solution freshly prepared Ag₂CO₃ (1.5 g, 5.44 mmol) was added. The suspension was stirred for 1 h at the reflux temperature, afterwards filtered through a sintered glass and the solvent evaporated under reduced pressure. Purification by chromatography on a silica gel column (100 g, *n*-hexane – acetone, 9:1) afforded 0.83 g (90.1%) of 3β-acetoxy-cholest-4-ene (*4a*) m. p. 86–7° (lit.⁹ m. p. 86°) and 0.02 g (2.0%) of 3β-acetoxy-5α-methoxycholestane (*5*), m. p. 109°. Analytical data for compound *4a*: IR spectrum: 2930, 1730, 1465, 1370, 1248 and 1035 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 0.7 (s, 3H), 0.35 (d, 3H), 0.94 (d, 6H), 1.05 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 4.3–4.3 (m, 1H), 5.25–5.5 (m, 1H); mass spectrum *m/e*: 428 (7), 386 (7), 370 (5), 369 (30), 368 (100), 353 (9), 260 (6), 255 (8), 147 (17), 145 (10), 107 (16) and 81 (22). Analytical data for compound *5*: IR spectrum: 2940, 1722, 1468, 1270, 1100 and 1080 cm⁻¹; mass spectrum, *m/e*: 430 (4), 429 (22), 428 (59), 370 (12), 369 (43), 368 (100), 353 (20), 123 (22), 95 (34).

*

The authors are grateful to the Regional Scientific Found of Vojvodina, Novi Sad, for supporting this work.

ИЗВОД

ХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ 5 α -ХЛОРО-ХОЛЕСТАНСКИХ ДЕРИВАТА. I.

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ, ЈУЛИЈАНА А. ПЕТРОВИЋ и ЂЕРЉ Ј. ЧАНАДИ

*Испитивањ за хемију Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду,
В. Влаховића 2, 21000 Нови Сад*

Испитивани су услови дехидрохлоровања 5 α -хлоро-холестанских деривата, у циљу добијања 5,6-, односно 4,5-двоструке везе. Утврђено је да природа функционалне групе у положају 3, поред реакционих услова, има битан утицај на природу производа елиминације. 3 β -Хидрокси-5 α -хлоро-холестан (1b) у пиридину или хлорбензолу, у присуству базе, даје као једини производ холестерол, док 3 β -ацетокси-5 α -хлоро-холестан (1a), при истим реакционим условима, даје смешу одговарајућих 4,5- и 5,6-олефина. С друге стране, једињење 1a у апсолутном метанолу у присуству среброкарбоната даје у високом приносу (око 90%) искључиво 3 β -ацетокси-холест-4-ен (4a).

(Примљено 28. октобра 1982)

REFERENCES

1. Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* **40**, 2141 (1975)
2. E. M. Chamberlin, E. Tristram, T. Utne, J. M. Chemerda, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 456 (1957).
3. Ch. Meystre, H. Frey, R. Neher, A. Wettstein, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta* **29**, 627 (1946)
4. Ch. Meystre, A. Wettstein, K. Miescher *Ibid.* **30**, 1022 (1947)
5. C. W. Shoppee, J. K. Hummer, R. E. Lack, P. Ram, S. K. Roy, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 315 (1966)
6. A. Wieland, E. Ch. Hasegawa, *Ber.* **64**, 2516 (1931)
7. J. C. Jaquesy, R. Jaquesy, J. Levisalles, J. P. Peter, H. Rudler, *Bull. Soc. Chim. France*, 2224 (1964)
8. E. M. Kosower, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4347 (1956)
9. D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 3912 (1959).

SYNTHESIS OF SOME NEW QUINOLINE AMINO ACID DERIVATIVES

A. M. EL-NAGGAR*, F. S. M. AHMED, A. M. ABD EL-SALAM and
M. A. EL-GAZZAR

*Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University,
Nasr-City, Cairo, Egypt, A. R. Egypt*

(Received 1 December 1982)

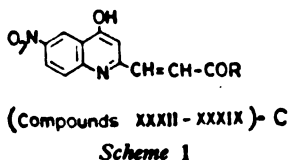
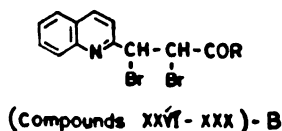
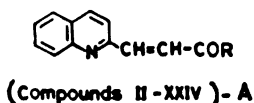
Synthesis of a number of β -(2-quinolyl)acryloylamino acid methyl esters (II—IX), β -(2-quinolyl)- α,β -dibromoacryloylamino acid methyl esters (XXVI—XXX) and β -[2-(4-hydroxy-6-nitro)quinolyl]acryloylamino acid methyl esters (XXXII—XXXV) was carried out by the condensation of the corresponding acids (I or XXV or XXXI) with amino acid methyl ester hydrochlorides in THF—Et₃N medium using DCC procedure. Hydrazinolysis of the methyl esters (II—IX and XXXII—XXXV) in methanol or ethanol gave the corresponding hydrazides (X—XVII and XXXVI—XXXIX) respectively. The azides from (XI—XVII) on coupling with L-tyrosine methyl ester furnish the desired dipeptides (XVIII—XXIV). β -(2-Quinolyl)-acryloyl-L-Leu-OMe (V) and β -(2-quinolyl)- α,β -dibromoacryloyl-Gly-OMe (XXVI) were found to be active against a number of microorganisms.

Many substituted quinoline derivatives exhibit antimalarial, fungistatic, bacteriostatic and antihistaminic activities¹⁻⁹. Recently, several acryloylamino acid derivatives containing heterocyclic residues were reported and found to be biologically active¹⁰⁻¹³. These observations attracted the authors to synthesize several quinoline-acryloylamino acid derivatives (II—XXXVI, Scheme 1) which may enhance the activity of these compounds or verify their biological action. In the synthesized derivatives L-valine, L-leucine, L-phenylalanine and L-tyrosine were selected for combination with three substituted quinolylacryloyl residues. This selection is based upon their importance for exhibiting a high level of antimicrobial activity in many polypeptide antibiotics such as gramicidin S, tyrosidines, polymyxins and bacitracin¹⁴.

When β -(2-quinolyl)acrylic acid (I)^{15,16} was reacted with amino acid methyl ester hydrochlorides in the presence of a THF-Et₃N medium using the DCC method, β -(2-quinolyl)acryloylamino acid methyl esters (II—IX) were obtained in high yields. Products (II—IX) were purified by repeated recrystallizations and TLC-pure materials obtained.

In the preparation of Ser-, Tyr- and Try- derivatives (VII—IX), the coupling reactions did not require the prior protection of the side chain groups and no side reactions were observed.

* Present address: Chemistry Department, Faculty of Science, Qatar University,
P. O. Box 2713, Doha, Qatar



Complete acid hydrolysis of (II) for 24 hours with 6 mol/dm³ HCl at 100° and subsequent chromatography yielded glycine (ninhydrin test).

The structures assigned to (II–IX) were supported by their elemental analyses, IR, UV and NMR data and complete acid hydrolysis.

An attempt to synthesize compounds (II–IX) starting from β-(2-quinolyl)acryloyl acid chloride and amino acid methyl ester hydrochlorides in THF or dioxane-Et₃N medium under different reaction conditions met with failure and a mixture of different products was obtained.

Hydrazinolysis of the methyl esters (II–IX) in methanol gave the corresponding hydrazides (X–XVII) as crystalline solids, which gave the positive benzidine and silver nitrate reactions. The structures of all hydrazides were well supported by their characteristic IR and UV spectra.

Synthesis of β-(2-quinolyl)acryloyldipeptide methyl esters (XVIII–XXIV) was achieved starting from β-(2-quinolyl)acryloyl amino acid hydrazides (X–XVII) which were converted into the corresponding azides. The azides on coupling with amino acid methyl esters furnished the dipeptides (XVIII–XXIV), which were isolated and purified by repeated recrystallizations. All the products (XVIII–XXIV) were obtained in crystalline form in 50–69% yield and all gave chromatographically homogeneous spots. Complete hydrolysis of (XIX) with 6 mol/dm³ HCl at 100° for 24 h and subsequent chromatography gave positive spots for both valine and tyrosine.

The dipeptide methyl esters (XVIII–XXIV) gave deep blue 1:1 complexes with Cu(II), λ_{max} 610–650 nm.

Further confirmation of the structures of the dipeptides (XVIII–XXIV) was provided by their IR, UV and NMR spectra.

For the preparation of β-(2-quinolyl)-α, β-dibromoacryloylamino acid methyl esters (XXVI–XXX) and β-[2-(4-hydroxy-6-nitro)-quinolyl] acryloyl-amino acid methyl esters (XXXII–XXXV), β-(2-quinolyl)-α,β-dibromo acrylic acid (XXV)^{15,16} or β-[2-(4-hydroxy-6-nitro)quinolyl] acrylic acid (XXXI)^{15,16} was reacted with amino acid methyl ester hydrochlorides in THF-Et₃N medium using the DCU procedure. Coupling reactions via the carbodiimide method did not require protection of the 4-hydroxyl group of the quinoline moiety and no side reactions were observed. All the products (XXVI–XXXV) were

obtained in crystalline form in 40–65% yield and all gave chromatographically homogeneous spots. The structures of (XXVI–XXXV) were assigned on the basis of elemental analysis, IR, UV and NMR spectra. Complete hydrolysis of (XXVIII or XXXIII) with 4 mol/dm³ H₂SO₄ at 100° for 24 h and subsequent chromatography gave positive spot of valine (ninhydrin test).

The hydrazides (XXXVI–XXXIX) were prepared by treatment of the corresponding methyl esters with hydrazine hydrate in methanol. The products were purified by repeated recrystallizations.

Compounds (II–XXXIX) were prepared and characterized for the first time (cf. Table I). The methods used for studying the copper (II) complexes are the same as described in previous papers¹⁷.

Biological screening results

The antimicrobial activities of compounds (I–XXXIX) were tested using the hole plate method and filter paper disc method^{18–21}, and the results compared with the activity of the parent compounds (I, XXV and XXXI). Out of 36 synthesized and tested compounds only β -(2-quinolyl)-L-Leu-OMe (V) showed a maximum activity at (MIC 0.5–10 μ g/ml) against *Bacillus subtilis* (ICC-strain), *Bacillus mycoides* (USSR) and *Bacillus cereus* (NRRL-B-569) and inactive against *Escherichia coli* (NRRL-B-210) and *Penicillium chrysogenum* (250 μ g/ml). In addition, β -(2-quinolyl)- α,β -dibromoacryloyl-Gly-OMe (XXVI) showed marked antibacterial activity as compared to (XXV) against *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus mycoides* and *Escherichia coli* with MIC values ranging from 1–10 μ g/ml, and inactive against *Penicillium chrysogenum* (MIC 250–500 μ g/ml). None of the β -[2-(4-hydroxy-6-nitro) quinolyl] acryloyl amino acid derivatives showed any significant activity (MIC 250–500 μ g/ml) against all microorganisms tested as compared to the parent compound (XXXI). The remaining compounds were inactive at test concentrations (250 μ g/ml).

The present investigation reveals that introduction of amino acids and dipeptides to the quinolylacryloyl nucleus leads in many cases to a remarkable increase in their antimicrobial activity. However, substitution in the 4- and 6-positions of the quinoline nucleus with hydroxy and nitro groups and hydrazinolysis of the methyl esters results in biologically inactive compounds. Other pharmacological studies are in progress.

EXPERIMENTAL

Melting points were recorded in Kofler block and are uncorrected. IR spectra (KBr, ν_{\max} in cm⁻¹) were recorded on a Unicam SP 1200 spectrophotometer, and UV spectra (ethanol λ_{\max} in nm) on a Unicam SP 8000 spectrophotometer. PMR spectra in DMSO-d₆ were run on a Varian T-60 A instrument (chemical shift in δ , ppm) using TMS as the internal standard. TLC (R_f values) was carried out on SiO₂/G (BDH), using benzene-ethyl acetate (1:1) as solvent system and an iodine-potassium iodide (20%) or chlorosulphonic acid-acetic acid (1:3) mixture as detection reagent. Benzidine, ninhydrin, silver nitrate and hydroxamate reactions were used for detection of amino acid derivatives on Whatman No. 1 paper chromatograms (spot reactions). The electrophoretic mobilities (E) were measured on Whatman No. 1 paper, with 1000 V, 2 h, in pyridine-acetate buffer (pH 5.6). Optical rotations $[\alpha]_D^{20}$ were taken in a Zeiss polarimeter ($c = 3$), 1 dm tube in the solvents: (A) = ethanol and (B) = acetone (cf. Table 1).

β -(2-Quinolyl)acrylic acid (I) was prepared according to the procedure described in the literature^{15,16}.

Table I. Physical Data of Various Substituted Quinoline - Acryloyl Amino Acid Derivatives (II-XXIV)

Compd. No.	-R	Yield %	m.p. °C	R _f	[α] _D ²⁰	Molecular formula	Elemental analysis, %					
							Calculated		Found			
							C	H	N	C	H	N
II	-Oly-OH	55	171-173	0.62	-----	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃	66.67	5.18	10.37	66.69	5.25	10.51
III	-β-Ala-OH	52	128-130	0.46	-----	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	67.61	5.63	9.86	67.87	5.84	9.69
IV	-L-Val-OH	60	114-116	0.36	+33.5 (A)	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃	69.23	6.41	8.97	69.54	6.67	9.00
V	-L-Leu-OH	56	164-166	0.52	+46.5 (A)	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	69.94	6.74	8.59	70.11	6.90	8.64
VI	-L-Phe-OH	55	169-171	0.58	+48.5 (A)	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₃	73.33	5.56	7.78	73.41	5.71	7.91
VII	-DL-Ser-OH	58	117-119	0.40	-----	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	64.00	5.34	9.33	64.21	5.41	9.61
VIII	-L-Tyr-OH	57	183-185	0.44	+50.6 (A)	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	70.21	5.32	7.45	70.34	5.61	7.39
IX	-L-Tyr-OH	50	146-148	0.65	+45.7 (A)	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₅	72.18	5.26	10.52	72.19	5.31	10.54
X	-Oly-N ₂ H ₃	60	92-94	0.65	-----	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂	62.22	5.18	20.74	62.31	5.22	20.75
XI	-β-Ala-N ₂ H ₃	59	111-113	0.53	-----	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂	63.38	5.63	19.72	63.66	5.73	19.67
XII	-L-Val-N ₂ H ₃	55	122-124	0.41	+48.5 (B)	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	65.38	6.41	17.95	65.40	6.69	18.11
XIII	-L-Leu-N ₂ H ₃	65	20-122	0.58	+56.6 (B)	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₂	66.26	6.75	17.18	66.30	6.71	16.99
XIV	-DL-Ser-N ₂ H ₃	62	108-110	0.45	-----	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₃	60.00	5.34	18.67	60.21	5.49	18.72
XV	-L-Phe-N ₂ H ₃	60	114-116	0.62	+95 (B)	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₂	70.00	5.56	15.56	70.09	5.59	15.71
XVI	-L-Tyr-N ₂ H ₃	56	148-120	0.47	+90.5 (B)	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₃	67.02	5.32	14.89	67.12	5.37	14.93
XVII	-L-Tyr-N ₂ H ₃	55	103-106	0.67	+93 (B)	C ₂₃ H ₂₁ N ₅ O ₂	69.17	5.26	17.54	69.20	5.47	17.58
XVIII	-β-Ala-L-Tyr-OH	69	100-102	0.41	+25 (A)	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₅	67.11	5.59	9.39	67.13	5.83	9.52
XIX	-L-Val-L-Tyr-OH	50	107-109	0.32	+47 (A)	C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₅	68.21	6.11	8.84	68.24	6.36	8.95
XX	-L-Leu-L-Tyr-OH	53	159-161	0.45	+45.5 (A)	C ₂₈ H ₃₁ N ₃ O ₅	68.71	6.34	8.59	68.84	6.50	8.64
XXI	-DL-Ser-L-Tyr-OH	55	103-105	0.37	+32.5 (A)	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₆	64.79	5.40	9.07	65.01	5.42	9.32
XXII	-L-Phe-L-Tyr-OH	52	156-158	0.53	+48 (A)	C ₃₁ H ₂₉ N ₃ O ₅	71.13	5.54	8.03	71.09	5.62	8.11
XXIII	-L-Tyr-L-Tyr-OH	50	111-113	0.38	+54.5 (A)	C ₃₁ H ₂₉ N ₃ O ₆	69.02	5.38	7.79	69.05	5.41	7.76
XXIV	-L-Tyr-L-Tyr-OH	56	149-151	0.59	+46.5 (A)	C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₅	70.46	5.34	9.94	70.41	5.35	9.98

COMPOUNDS OF THE TYPE = (A)

General procedure for synthesis of β-(2-quinolyl)acryloylamino acid methyl esters (II-IX)

To a solution of amino acid methyl ester hydrochloride (0.003 mol) in THF (20 ml) was added triethylamine (1 ml). The solution was stirred for 30 min at 20° and cooled to 0°. The

Table I. Continued

COMPOUNDS OF THE TYPE - (A)												
XXVI	-Gly-Ome	40	181-183	0.70	-----	$C_{15}H_{14}N_2O_3Br_2$	42.06	3.27	6.54	42.09	3.31	6.55
XXVII	-β-Ala-Ome	50	217-219	0.78	-----	$C_{16}H_{16}N_2O_3Br_2$	43.44	3.62	6.33	43.67	3.71	6.42
XXVIII	-L-Val-Ome	42	211-213	0.75	+31.6 (A)	$C_{18}H_{20}N_2O_3Br_2$	45.96	4.26	5.96	45.99	4.28	5.80
XXIX	-L-Phe-Ome	43	186-188	0.73	+37.5 (A)	$C_{22}H_{20}N_2O_3Br_2$	50.97	3.86	5.41	50.99	4.01	5.50
XXX	-L-Tyr-Ome	45	190-192	0.69	+42.5 (A)	$C_{22}H_{20}N_2O_4Br_2$	49.44	3.75	5.24	49.60	3.87	5.22
COMPOUNDS OF THE TYPE - (C)												
XXXII	-β-Ala-Ome	65	188-190	0.67	-----	$C_{16}H_{15}N_2O_6$	55.65	4.35	12.17	55.81	4.59	12.20
XXXIII	-L-Val-Ome	64	196-198	0.58	+57 (A)	$C_{18}H_{19}N_2O_6$	57.91	5.09	11.26	57.90	5.74	11.30
XXXIV	-L-Leu-Ome	60	209-211	0.62	+60.5 (A)	$C_{19}H_{21}N_2O_6$	58.91	5.43	10.85	59.01	5.44	10.97
XXXV	-L-Tyr-Ome	62	193-195	0.63	+55 (A)	$C_{23}H_{19}N_2O_7$	60.41	4.75	9.61	60.44	4.20	9.52
XXXVI	-β-Ala-N ₂ H ₅	50	207-209	0.68	-----	$C_{15}H_{15}N_2O_5$	52.17	4.35	20.29	52.20	4.50	20.21
XXXVII	-L-Val-N ₂ H ₅	55	111-113	0.61	+56.5 (B)	$C_{17}H_{19}N_2O_5$	54.69	5.09	19.77	54.71	5.35	19.80
XXXVIII	-L-Leu-N ₂ H ₅	54	200-202	0.64	+50 (B)	$C_{18}H_{21}N_2O_5$	55.81	5.47	18.09	55.93	5.49	17.99
XXXIX	-L-Tyr-N ₂ H ₅	58	191-193	0.65	+40.5 (B)	$C_{21}H_{19}N_2O_6$	57.67	4.75	16.02	57.92	4.79	16.11

* Crystallization solvent for compounds (II, X-XVII and XXII-XXVI) = ethanol ; and for compounds (III-IX, XVIII-XX and XXVII-XXXIX) =

= ethanol-water (1 : 1) mixture.

** Optical rotations $[\alpha]_D^{20}$ were measured (c = 3) in the solvents : (A) = ethanol and (B) = acetone.

precipitated triethylamine hydrochloride was filtered off and washed with THF (5 ml). To the filtrate at 0° were added a solution of β-(2-quinolyl)-acrylic acid (1, 0.0025 mol) in THF (20 ml) and dicyclohexylcarbodiimide (0.0025 mol). The reaction was allowed to proceed: (i) for 2 h at

0° with stirring; (ii) for 12 h at 0°; (iii) for 24 h at room temperature and (iv) for 2 h at 10°—
The dicyclohexylurea was removed by filtration and the solvent evaporated to dryness under
reduced pressure. The residual material was recrystallized from ethanol or ethanol-water
(1:1) mixture. The products (II–IX) were soluble in DMSO, alcohols, DMF, dioxane and
nitromethane and insoluble in water, ether and petroleum ether. The materials were chromato-
graphically homogeneous when developed with iodine solution, benzidine or chlorosulphonic-
acid-acetic acid (1:3) mixture. Ninhydrin tests were negative. Electrophoretic mobilities (*E*)
for compounds II–IX = zero.

The IR spectrum of β -(2-quinolyl)acryloyl-Gly-OMe (II) showed characteristic bands-
at: 3140, 3080 (NH and N); 1660, 1550, 1340 (amide I, II and III); 1760, 1420, 1340 (COOCH₃);
2880, 2800, 2720, 1720, 1420, 1320 (-CH₂- and -CH=CH-) and other characteristic bands-
due to quinolyl and amino acid moieties. The UV spectrum of (II) showed (log ϵ): 225 (4.24);
270 (3.16) and 315 (3.49) characteristic of the quinoline moiety. NMR spectrum of (II) in
DMSO-d₆ showed: 7.30, 7.43, 7.62, 7.68, 8.00, 8.10 (each s, 1H, 6H quinoline protons) 6.15-
5.18 (s, 2H, acryloyl CH=CH); 2.38 (s, 3H, OCH₃); 3.46 (s, 2H, CH₂), and 7.84 (s, 1H, NH)-

General procedure for synthesis of β -(2-quinolyl)acryloylamino acid hydrazides (X–XVII)
A solution of β -(2-quinolyl)acryloylamino acid methyl ester (II–IX, 0.001 mol) in methanol
(35 ml) and hydrazine hydrate (85%, 0.005 mol) in methanol (20 ml) was first kept for 24 h at 0°
and then for another 24 h at room temperature. The crystalline product which was separated
from the mixture was collected, washed with cold methanol and recrystallized from ethanol-
water. The hydrazides (X–XVII) were found to be homogeneous (TLC- and PC using iodine solution,
benzidine or chlorosulphonic acid-acetic acid (1:3) mixture as the spray reagent), and showed
negative ninhydrin and hydroxamate reactions.

The IR spectra of the hydrazides (X–XVII) exhibited bands at: 3430, 3140, 3070 (NH₂,
NH, N and CONH); 1650, 1540, 1360 (amide I, II and III); 1670, 1420 (-CH=CH-) and
other characteristic bands due to quinolylacryloyl- and amino acid residues. UV spectra of
(X–XVII) showed (log ϵ): 228 (4.50); 270 (3.18) and 315 (3.46) characteristic of the quinoline
moiety.

General procedure for synthesis of β -(2-quinolyl)acryloyldipeptide methyl esters (XVIII–XXIV)
The amino acid hydrazide (X–XVII, 0.005 mol) was dissolved in a mixture of acetic acid
(8 ml), 5 mol/dm³ HCl (2 ml) and water (20 ml) and cooled to -5°. Sodium nitrite (0.56 g) in
water (4 ml) was added and the mixture stirred for 10 min at 0° to -5°. The azide was precipi-
tated as a syrup and extracted with cold ethyl acetate (50 ml) and the extract washed successively
with water, sodium bicarbonate (3%), water and briefly dried (Na₂SO₄). Compounds XVIII–
XXIV were prepared by the addition of ethyl acetate solution of the azide to a cooled (-5°)
solution of the free amino acid methyl ester (prepared from 0.006 mol of the amino acid methyl
ester hydrochloride and 0.9 ml triethylamine) and keeping the reaction mixture for 6 h at 0° and
24 h at room temperature. It was washed successively with HCl (0.5 mol/dm³), water, sodium
hydrogen carbonate (3%) and water and dried (Na₂SO₄). The solvent was removed and the re-
sidual material recrystallized from ethanol-water (1:1) mixture. All dipeptides (XVIII–XXIV)
were found to be homogeneous (TLC gave single spot with benzidine or iodine solution) and
gave positive hydroxamate reaction. Electrophoretic mobilities (*E*) for all dipeptides (XVIII–
XXIV) = zero.

IR spectra of compounds (XVIII–XXIV) showed bands at: 3140, 3120, 3080 (NH,
CONH, N); 1670, 1560, 1260 (amide I, II and III), 2880, 2800, 2720, 1720 (-CH=CH-);
1760, 1720 (>C=O); 1760, 1720, 1430, 1320 (COOCH₃) and other characteristic bands due
to quinolyl, acryloyl and dipeptide residues. UV spectra of compounds (XVIII–XXIV)
showed (log ϵ): 225 (4.49), 276 (3.38) and 315 (3.89) (quinoline moiety). The NMR spectra
of compounds (XVIII–XXIV) had characteristic chemical shifts for the quinoline ring protons
centered around δ : 7.32, 7.45, 7.62, 7.86, 8.00 and 8.10; and the acryloyl protons at 6.15
and 5.18 and other protons characteristic of dipeptide derivatives.

**β -(2-Quinolyl)- α,β -dibromoacrylic acid (XXV) and β -[2-(4-hydroxy-6-nitro)quinolyl]acrylic
acid (XXXI)**

The titled compounds were prepared according to the procedures described earlier^{15,16}.

**General procedure for synthesis of β -(2-quinolyl)- α,β -dibromoacryloylamino acid methyl esters (XXVI–
XXX) and β -[2-(4-hydroxy-6-nitro)quinolyl]acryloylamino acid methyl esters (XXXII–XXXV)**
 β -(2-Quinolyl)- α,β -dibromoacrylic acid (XXV, 0.001 mol) or β -[2-(4-hydroxy-6-nitro)quin-
olyl]acrylic acid (XXXI, 0.001 mol) and amino acid methyl ester hydrochloride (0.0012 mol)

were dissolved in THF (40 ml) or in a mixture of THF (30 ml) and DMF (10 ml), containing triethylamine (0.0013 mol). The mixture was cooled to 0°, dicyclohexylcarbodiimide (0.0011 mol) added and the reaction mixture stirred for 3–4 h at 0° and left for 24 h at 0° and for another 24 h at 20°. The precipitated dicyclohexylurea was filtered off, acetic acid (0.5 ml) added, the reaction mixture filtered again and the solvent removed in vacuo. The residual material was recrystallized from ethanol or ethanol-water (1:1) mixture. The products (XXVI–XXX and XXXII–XXXV) were TLC-pure when developed with iodine, benzidine, chlorosulphonic acid-acetic acid (1:3) mixture or hydroxamate reaction, gave a negative ninhydrin test. Electrophoretic mobilities (*E*) for compounds (XXVI–XXX and XXXII–XXXV) = zero.

The IR spectra of compounds (XXVI–XXX) showed bands at: 3340, 3160, 3080 (NH, CONH, N); 1650, 1550, 1360 (amide I, II and III); 1760, 1420, 1360 (COOCH₃); 2880, 2760, 2720, 1720, 1670 (–CH–CH–, CH₂, CH₂); 780, 690, 650, 620 (Br), and other bands characteristic of quinolyl and amino acid residues. UV spectra of compounds (XXVI–XXX) showed (log ϵ): 226 (4.33), 275 (3.98), and 316 (3.88) (quinoline moiety). The NMR spectra of compounds (XXVI–XXX) had characteristic chemical shifts for the quinoline protons centered around δ : 7.35, 7.49, 7.60, 7.69, 8.00 and 8.15; the (–CH–CH–) protons at 3.42 and 3.48; the (NH) protons at 5.89; the ester (COOCH₃) protons at 2.37 and other protons characteristic of the amino acid residues.

The IR spectra of compounds (XXXII–XXXV) showed bands at: 3440 (OH); 3360, 3120, 3080 (NH, CONH, N); 1650, 1560, 1320 (amide I, II and III); 1760, 1720 (>C=O); 1760, 1720, 1410, 1360 (COOCH₃); 1740, 1540, 1400 and 1260 (NO₂) and other characteristic bands due to quinolyl and amino acid residues. The UV spectra of compounds (XXXII–XXXV) showed (log ϵ): 229 (3.86), 282 (4.11) and 318 (3.98) characteristic of the quinoline moiety. The NMR spectra of compounds (XXXII–XXXV) showed δ : 7.26, 7.61, 7.68 and 8.05 (s, 4H, quinoline protons); 6.35, 5.18 (s, 2H, acryloyl –CH=CH–); 2.38 (s, 3H, OCH₃); 9.86 (s, 1H, OH); 5.96 (s, 1H, NH) and other protons characteristic of the amino acid residues.

General procedure for synthesis of β -[2-(4-hydroxy-6-nitro)-quinolyl]acryloylamino acid hydrazides (XXXVI–XXXIX)

Each of the methyl ester derivatives (XXXII–XXXV) (0.01 mol) was dissolved in abs. ethanol (35 ml) and hydrazine hydrate (85%, 2.5 ml, 0.05 mol) added. The reaction mixture was stirred for 3–4 h and left for 24 h at 0° and for another 24 h at room temperature. The crystalline products (XXXVI–XXXIX) were filtered, washed with cold ethanol, water and recrystallized. The products were chromatographically homogeneous (detection with benzidine or chlorosulphonic acid-acetic acid (1:3) mixture) and gave a positive silver nitrate reaction.

ИЗВОД

СИНТЕЗА НЕКИХ НОВИХ ХИНОЛИНСКИХ ДЕРИВАТА АМИНОКИСЕЛИНА

А. М. ВЛ-НАГАР, Ф. С. М. АХМЕД, А. М. АБД ВЛ-САЛАМ и М. А. ЕЛ-ГАЗАР

Хемијски одсек, Природно-математички факултет, Универзитет „Ал-Азхар“, Наср-сити, Каиро, Египат

Синтеза већег броја метил естара β -(2-хинолил) акрилоил amino киселине (II–IX), β -(2-хинолил)- α , β -дибромо-акрилоил amino киселине (XXVI–XXX) и β -2-(4-хидрокси-6-нитро)хинолил акрилоил amino киселине (XXXII–222V) је извођена кондензацијом одговарајућих киселина (I или XXV или XXXI) са хидрохлоридима метил естра amino киселине у THF-Et₃N медијуму примењујући DCC процедуру. Хидразинолизом метил естара (II–IX и XXXII–XXXV) у метанолу или етанолу добијени су одговарајући хидразиди (X–XVII и XXXVI–XXXIX). Спрезање азида из (XI–XVII) са метил естром L-тирозина дало је жељене дипептаде (XVIII–XIV). Нађено је да β -(2-хинолил)-акрилоил-L-Leu-OMe (V) и β -(2-хинолил)- α , β -дибромо-акрилоил-Gly-OMe (XXVI) активно делују против већег броја микроорганизама.

(Примљено 1. децембра 1982)

REFERENCES

1. *The Merck Index*, Edited by M. Windholz, Merck and Co. Inc., Rahway, N. J., 1976, p. **pa**. 7583, 6810, 7546 and 2143
2. S. Mehrota, J. P. Barthwal, B. R. Pandey, K. P. Bahrgova, S. S. Parmar, *J. Heterocyc. Chem.* **17**, 1213 (1980)
3. T. H. Porter, K. Folkers, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* **13**, 559 (1974)
4. G. Iones (ed.), „*Quinoline and Its Derivatives*“, Part I., Wiley (Inter-Science) New York 1977
5. G. Buchmann, *Wiss. Z., Tech. Hochsch. Chem., Leuna-Merseburg*, **4**, 213 (1962); *Chem. Abstr.*, **59**, 4492 (1963)
6. G. Buchmann, *Pharmazie*, **17**, 283 (1962); *Chem. Abstr.*, **57**, 16760 e (1962)
7. A. Albert, „*Heterocyclic Chemistry*“, The Athlone Press, University of London, 1968, p 159
8. R. Carrier, *Chem. Therap.*, **66**, 327 (1966)
9. Y. Ikeda, S. Moshima, *Appl. Microbiol.*, **6**, 45 (1958)
10. A. M. El-Naggar, M. H. A. El-Gamal, B. A. H. El-Tawil, F. S. M. Ahmed, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **89**, 279 (1976)
11. A. M. El-Naggar, M. N. Aboul Enein, A. A. Makhlof, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 545 (1981)
12. A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam M. S. El-Shami, *Egypt J. Chem.*, **24**, 218 (1981)
13. A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam M. A. El-Gazzar, *Ibid.* **23**, 441 (1980)
14. E. Schroder and K. Lubke, „*The Peptides*“, Vol II, Academic Press, New York 1966, p 439
15. A. A. Albert M. G. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1284 (1935)
16. M. A. El-Gazzar, „*Synthesis of Some Substituted Quinoline Amino Acid Derivatives*“, Ph. D. Thesis, Al-Azhar University, Cairo, Egypt (1981)
17. N. A. Poddubnaya, A. M. El-Naggar, L. A. Loblynskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 664 (1966)
18. H. J. Carlson, *J. Bacteriol.* **55**, 607 (1948)
19. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Pract. Exnptl. Biol.* **55**, 162 (1944)
20. J. A. Epstein, *Lab. Clin. Med.* **29**, 319 (1944)
21. G. W. Irving, *J. Bacteriol.* **52**, 10 (1946).

MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF STEROIDS.
IX. FERMENTATION OF ANDROSTANE 16,17-EPOXIDES BY
Curvularia clavata Jain*

RATKO M. JANKOV, VUKIĆ ŠOŠKIĆ and MILUTIN STEFANOVIĆ

*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 14 December 1982)

Two configurational isomers of the androstane epoxides: 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I) and 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II) were subjected to microbiological hydroxylation using the microorganism *Curvularia clavata* Jain. Several products with hydroxyl groups in 5 α , 6 α , 7 α , 14 α and 15 β positions were isolated and identified. Most of the isolated substances have not been previously described.

In examining the effects of the structure on the acceptability of steroidal substrates, we have subjected two androstane 16, 17-epoxides to the microorganism *Curvularia clavata* Jain, which is known to hydroxylate steroids. Previous results¹ have shown that the epoxide in the A ring is a good „binding point“ of the steroid to the enzyme.

In this paper we describe our results in microbial hydroxylation using the steroid derivatives with the epoxide in the D ring, i. e. using isomeric 16 α ,17 α -epoxy- and 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one as steroidal substrates.

The enzymatic transformation of the substrate 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I) performed by *C. clavata* Jain gave rise to a mixture of several products. Two substances were isolated, and the results are given in Fig. 1.

The product (III) was obtained by direct crystallization of the crude chloroform extract. It appears to be a nonsteroidal molecule, with the molecular formula C₁₂H₁₂O₅. The structure of this substance has not been elucidated so far.

Chromatography of the mother liquor, after crystallization of (III), afforded the starting substrate, and just one transformation product in the pure form and quantity which was sufficient for structural elucidation. It was 16 α ,17 α -epoxy-androstane-3 α ,5 α ,6 α -triol (IV), in 2.2% yield. There is a broad band in the IR spectrum of this substance, with the absorption of the hydroxyl group at 3460 cm⁻¹. In the same spectrum there is no band for a carbonyl group. The NMR spectrum was recorded in D₆DMSO, and confirmed that the epoxide was still intact (signal at δ 3.07). The broad signal (at 4.38) for the protons geminal to hydroxyl groups support the existence of two secondary alcohol functions.

* For Part VIII see Ref. 1.

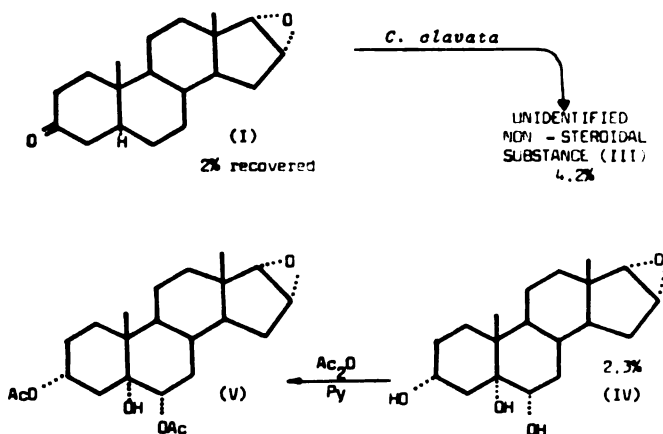


Fig. 1. Substances produced by enzymatic transformation of 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I) by *C. clavata* Jain

These observations were further supported by the mass spectrum, corresponding to the molecular formula $C_{19}H_{30}O_4$. The acetylation of (IV) gave the corresponding diacetate: 3 α ,6 α -diacetoxy-16 α ,17 α -epoxy-androstan-5 α -ol-3-one (V). The IR spectrum of the diacetate (V) still exhibits the presence of a hydroxyl group (the band at 3620 cm^{-1}). NMR showed two 3 proton acetyl singlets at 2.00 and 2.10. The downfield signals correspond to the protons geminal to epoxy ring (3.12 and 3.34), as well as to the acetoxy groups (4.70). All these spectral data, as well as data provided by chemical shifts for angular methyl groups in the NMR (see Table I), lead to the conclusion about the positions of two newly introduced hydroxyl groups. None of the substances (IV) and (V) have been previously described.

TABLE I. The positions of proton signals from angular methyl groups of steroidal substances obtained by microbial transformations of isomeric 16,17-epoxy-5 α -androstan-3-ones (I) and (II). The positions are given in Hz for a 60 MHz apparatus²⁻⁴

Substance	V		VI		IX		X		XI	
	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18
5 α ,14 α -androstan-3-one	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5
16 α ,17 α -epoxy	0.5	25.0	/	/	/	/	/	/	/	/
16 β ,17 β -epoxy	/	/	-1.5	7.0	-1.5	7.0	-1.5	7.0	-1.5	7.0
3 α -OAc	1.5	1.0	/	/	/	/	1.5	1.0	/	/
3 α -OH	/	/	2.0	0.5	/	/	/	/	/	/
3 α -OAc	/	/	/	/	3.0	0.5	/	/	3.0	0.5
5 α -OH	3.5	0.5	/	/	/	/	/	/	3.9	0.5
	(11.0)	(0.5)								
6 α -OAc	2.5	0.5	/	/	/	/	/	/	/	/
7-keto	/	/	16.5	0.5	16.5	0.5	/	/	/	/
7 α -OAc	/	/	/	/	/	/	/	/	0.5	0.0
14 α -OH	/	/	0.0	7.0	0.0	7.0	/	/	/	/
15 β -OAc	/	/	/	/	/	/	0.0	4.0	/	/
Calculated:	55.5	68.5	64.5	56.5	65.5	56.5	47.5	53.5	53.0	49.5
Found:	58.5	70.0	62.5	55.0	62.0	55.0	48.5	50.0	53.0	51.0

The stereoisomeric 16 β -,17 β -epoxide (II) was submitted to the microbial transformation with the same strain of the microorganism *C. clavata*. All the products isolated and identified are presented in Fig. 2. The isolation and separation procedures applied, and the identification of the substances obtained were essentially as above.

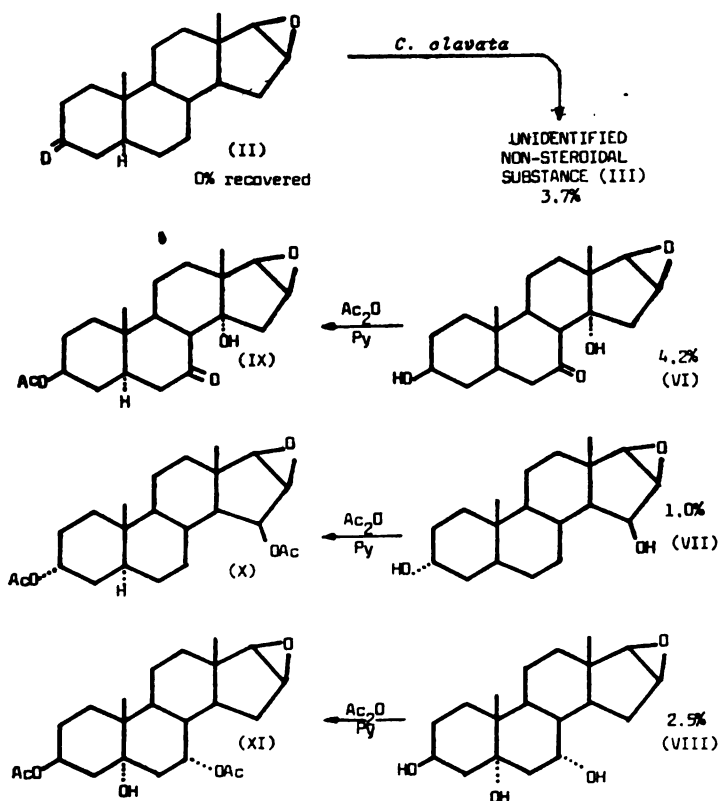


Fig. 2. Substances produced by enzymatic transformation of 16 β -,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II) by *C. clavata* Jain

The non-steroidal substance (III) was obtained by crystallization, as above, in 3.7% yield.

All other products of this transformation were obtained by column chromatography. The first product eluted from the column was the substance (VI), isolated in 4.2% yield. The IR spectrum of the substance shows the presence of a broad and intense band for a hydroxyl group at 3300 cm^{-1} , and a band at 1720 cm^{-1} , for the carbonyl group in a six membered ring. NMR exhibits the presence of two protons (under) in an epoxy (at 3.28 and 3.67), and a complex doublet at 3.19 corresponding to the 15 protons. The chemical shift is due to the epoxy ring on the C-7 carbonyl oxygen. The molecular ion in the mass spectrum was at m/e 320, which corresponds to the formula $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

The acetylation of (VI) gave the corresponding monoacetate (IX). The IR spectrum of the monoacetate still exhibits the presence of a hydroxyl group, with the additional bands at 1720 and 1230 cm^{-1} , for the monoacetate. In NMR of the substance (IX) there is a singlet for the acetate (at 2.08).

All these spectral data, as well as the data provided by chemical shifts for angular methyl groups in the NMR (see Table I), led to the formulation of a hydroxylation product: 3 β -14 α -dihydroxy-16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-7-one (VI), and the acetate: 3 β -acetoxy-16 β ,17 β -epoxy-14 α -hydroxy-5 α -androstan-7-one (IX). Neither (VI) nor (IX) have been described so far.

The second product obtained, in 1% yield, was substance (VII), whose spectral and other data pointed to the 3 α ,15 β -dihydroxy-16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstanane. The IR spectrum of the substance (VII) shows the presence of a broad band for hydroxyl at 3460 cm^{-1} , and, as there is no signal for the carbonyl group, the reduction of C-3 carbonyl took place. NMR The spectrum was recorded in D_6DMSO , so that the part of the signals of the protons from the epoxy ring was covered with water proton signals. However the doublet at δ 3.15 showed that the epoxy ring was not opened. The molecular ion in the mass spectrum was at m/e 306, which corresponds to the formula $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$. The acetylation of (VII) gave 3 α ,15 β -diacetoxy-16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstanane (X). The IR spectrum of the acetate (X) showed no bands for the hydroxyl group, but there are bands at 1750 and 1245 cm^{-1} for the acetates. Two methyl signals from acetates in NMR are at δ 2.06 and 2.18. From the NMR it was possible to conclude that the epoxy ring was still present in the molecule, having the characteristic two proton multiplets at δ 3.18 and 3.47. These substances have not been described so far.

The last, and the most polar substance isolated by chromatography, in 2.5% yield was 16 β ,17 β -epoxy-androstanane-3 β ,5 α ,7 α -triol (VIII). The IR spectrum showed the presence of a broad and complex hydroxyl band at 3400 cm^{-1} , but with no bands for the carbonyl group, which was present in the starting material. NMR exhibits the presence of two protons in an epoxy ring at δ 3.14 and 3.58. The other signals correspond to the protons geminal to the hydroxyl groups. The mass spectrum as well as the elemental analysis suggest the formula $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$. The acetylation of (VIII) gave the corresponding diacetate: 3 β ,7 α -diacetoxy-16 β ,17 β -epoxyandrostan-5 α -ol (XI). The spectral data of the acetate, as well as the data from Table I for chemical shifts for the methyl groups in the NMR spectrum suggested that the structures of these substances were (VIII) and (XI), neither of which are known compounds.

The results we obtained in this work show that both 16,17-epoxides were susceptible to the microbial transformation by *C. clavata* Jain, although certain differences exist between α - and β -isomers. In both cases hydroxylation took place, followed by the reduction of a carbonyl group, which is an independent process⁵.

The α or β orientation of 16,17-epoxides affected the result of hydroxylation: α -isomer giving just the hydroxylation from the α side (IV), and β isomer giving products of hydroxylation with hydroxyl groups on both sides of the steroidal molecule (VI), (VII) and (VIII).

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, using CDCl_3 (unless stated otherwise) as solvent,

with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Optical rotations were determined in 1% solution, on a Perkin-Elmer Model 141 MC. For the microbial transformation a New Brunswick Scientific Co. Inc. Model FS-607 fermentor was used, provided with six containers, each having a useful volume of 3 liters.

Fermentation conditions and separation procedures applied here are described in some previous publications⁶.

16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I) has been synthesized according to the described procedure⁷. The synthesis of the 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II) has not been described so far. It was made by an oxidation of 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3 β -ol⁸ by Sarett's reagent⁹. The structure of the obtained product 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II) was estimated by spectral data. M. P. of this substance (II) is 160–161°C, and $[\alpha]_D^{25} = 51^\circ$ ($c = 1.02$, CHCl₃).

Fermentation of 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I)

The enzymatic conversion of 2.0 g 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one preceded during 24 h and gave 1.8 g of a crude product, obtained by CHCl₃ extraction. The extract was chromatographed on 55 g of silica-gel (Merck, 0.05–0.2 mm). The column was packed in benzene, and then eluted first with benzene, and subsequently the mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 40%.

Elution with 5% ether in benzene gave 100 mg of unreacted starting material 16 α ,17 α -epoxy-5 α -androstan-3-one (I). The m. p. of the recovered material was 152–153°C, and the IR spectrum was identical with the spectrum of an authentic sample.

By further elution 45 mg of 16 α ,17 α -epoxy-androstane-3 α ,5 α -,6 α -triol (IV) was isolated. Recrystallization from acetone a pure sample was obtained with m. p. 220°C. IR ν_{\max} : 3460 cm⁻¹. NMR (in D₆-DMSO) ppm (δ): 0.98 (3H, s) from C-18, 1.00 (3H, s) from C-19, 3.07 (1H, d) from 17 α position, 4.38 (4H, m), 5.36 (1H, m). Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 322 (30%), and other typical ions at *m/e* 304 (60%), 286 (95%), 147 (67%) and 61 (100%).

Acetylation of (IV) with Ac₂O in pyridine gave the corresponding 3 α ,6 α -diacetate (V). Recrystallization from acetone gave the sample with m. p. 84°C. IR ν_{\max} : 3620 (-OH), 1760 (-OCOCH₃), 1280 (-OCOCH₃) cm⁻¹. NMR ppm (δ): 0.98 (3H, s) from C-18, 1.17 (3H, s) from C-19, 2.00 (3H, s) from acetate, 2.10 (3H, s) from acetate, 3.132 and 3.34 (2H, d and m) from epoxy ring 3.90 (1H, m), 3.70 (2H, m). Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 246 (65%), and other typical ions at *m/e* 302 (25%), 286 (73%), 280 (70%), 249 (89%), 245 (89%), 103 (95%), 57 (93%) and 43 (100%).

Fermentation of 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II).

Microbial transformation was carried out in the same way as the α -epoxide, with 3.6 g of 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (II). After the transformation was completed, the extraction gave 4.15 g of a crude mixture. The dissolving of the mixture in EtOAc, and recrystallization gave 135 mg of unidentified non-steroidal substance (III), with m. p. 210°C. The mother liquor was chromatographed by column chromatography on silica-gel (150 g, Merck, 0.05–0.2 mm). The elution was with benzene and, subsequently, the mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 40%, and, finally with the gradient of methanol in benzene (up to 20%).

As the least polar 3 β ,14 α dihydroxy-16 β ,17 β epoxy-5 α androstan 7 one (VI) was obtained. Recrystallization from EtOAc/hexane 150 mg afforded 150 mg of a pure compound, m. p. 210°C, $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ (0.95, MeOH). IR ν_{\max} : 3300 (OH), 1720 (C=O) cm⁻¹. NMR ppm (δ): 0.91 (3H, s) for C 18, 1.03 (3H, s) from C 19, 3.19 (1H, m) for 15 proton, 3.28 (1H, d, $J = 3$ Hz) proton from 17 α position, 3.67 (1H, m) for 16 α and 17 α protons. Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 320 (2%), and other typical ions at *m/e* 246 (10%), 143 (8%), 101 (35%) and 43 (100%). Anal. calcd. for C₁₉H₂₈O₄: C, 71.22; H, 8.81. Found: C, 70.72; H, 8.79.

Acetylation of (VI) with Ac₂O in pyridine gave the corresponding acetate: 3 β -acetoxy-16 β ,17 β -epoxy-14 α -hydroxy-5 α -androstan-7-one (IX), having m. p. 120°C after recrystallization from EtOAc. IR ν_{\max} : 3570 (-OH), 1720 (-OAc), 1230 (-OAc). NMR ppm (δ): 0.92 (3H, s) from C-18, 1.03 (3H, s) from C-19, 2.08 (3H, s) from acetate, 3.14 (1H, d, $J = 2$ Hz) from 17 α , 3.62 (1H, m) from 16 α , 5.04 (1H, m) for 3 α proton. Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 362 (1%), and other typical ions at *m/e* 329 (90%), 306 (83%), 246 (90%), 121 (89%) and 43 (100%). Anal. calcd. for C₂₁H₃₀O₅: C, 69.58; H, 8.34. Found: C, 68.73; H, 8.43.

Further elution gave 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3 α ,15 β -diol (VII). Recrystallization of this substance from EtOAc/hexane gave 30 mg of pure, crystalline compound m. p. 218–220°C. IR ν_{\max} : 3460 cm⁻¹ (OH). NMR (in D₆-DMSO) ppm (δ): 0.62 (6H, s) from C-18 and C-19, 3.15 (1H, d, $J = 3$ Hz), 4.10 (1H, m), 4.37 (2H, m).

Mass spectrum: M^+ at m/e 306 (10%), and other typical ions at 208 (90%), 273 (50%), 163 (97%), 107 (96%), 93 (97%), 79 (96%) and 55 (100%).

Acetylation of (VII) in pyridine with Ac_2O gave the corresponding diacetate: 3 α ,15 β -diacetoxy-16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one (X). Recrystallization from EtOH gave the pure compound with m. p. 100–102°C. IR ν_{max} : 1750 (-OAc), 1245 (-OAc). NMR ppm (δ): 0.80 (3H, s) for C-19, 0.83 (3H, s) from C-18, 2.00 (3H, s) for acetate, 2.06 (3H, s) from acetate, 3.18 (1H, d, $J = 3$ Hz), 3.47 (1H, m), 5.70 (2H, m). Mass spectrum: M^+ at m/e 390 (1%), and other typical ions at m/e 330 (79%), 315 (80%), 163 (62%), 149 (59%), 95 (73%).

As the third and most polar substance obtained by further elution was 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3 β ,5 α ,7 α -triol (VIII). Recrystallization from EtOAc gave 103 mg of (VIII) having m. p. 259–261°C, $[\alpha]_D^{25} = +30^\circ$ (0.76, MeOH). IR ν_{max} : 3480, 3440 and 3320 cm^{-1} (OH-). NMR (in D_6 -DMSO) ppm (δ): 0.73 (3H, s) for C-18, 0.77 (3H, s) for C-19, 3.14 (1H, d, $J = 3.5$ Hz) for the 17 α proton, 3.58 (1H, m) for the 16 α proton, 3.90 (1H, m), 4.40 (1H, m), 4.70 (1H, s) and 5.34 (1H, m). Mass spectrum: M^+ at m/e 322 (2%), and other typical ions at m/e 266 (100%), 248 (86%), 230 (91%), 145 (75%), 95 (87%), 55 (90%). Anal. calcd. for $C_{19}H_{30}O_4$: C, 70.77; H, 9.38. Found: C, 70.96 and H, 9.06.

Acetylation of (VIII) with Ac_2O in pyridine gave 3 β ,7 α -diacetoxy-16 β ,17 β -epoxy-androstan-5 α -ol (XI), having, after recrystallization (EtOAc) had m. p. 185–192°C. IR $\nu_{max} = 3590$ (OH) cm^{-1} , 1740 and 1720 (OAc) cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.85 (3H, s) from C-18, 0.87 (3H, s) from C-19, 2.00 (3H, s) from acetate, 2.11 (3H, s) from acetate, 3.29 (1H, d, $J = 3.5$ Hz) from 17 α , 3.64 (1H, m) from 16 α , 4.75 (1H, m) and 5.06 (1H, m). Mass spectrum: M^+ does not appear in the spectrum, with base peak at m/e 43 (100%), and other typical ions at m/e 373 (14%), 350 (43%), 290 (71%), 230 (64%).

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТЕРОИДА. IX. ФЕРМЕНТАЦИЈА 16,17-ЕПОКСИАНДРОСТАНА ПОМОЋУ *Curvularia clavata* Jain

РАТКО М. ЈАНКОВ, ВУКИЋ ШОШКИЋ и МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. бр. 550, 11000 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Два конфигурационо изомерна еоксида андростана, са епоксидом у прстену D, и то: 16 α ,17 α -епокси-5 α -андростан-3-он (I) и 16 β , 17 β -епокси-5 α -андростан-3-он (II) били су подвргнути микробиолошкој трансформацији помоћу соја микроорганизама *Curvularia clavata* Jain. Из реакционих смеша после трансформација једног и другог изомерног еоксида изоловано је и идентификовано неколико производа са хидроксилним групама у положајима 5 α , 6 α , 7 α , 14 α и 15 β . Већина изолованих супстанци до сада није била описана у литератури.

(Примљено 14. децембра 1982.)

REFERENCES

1. R. M. Jankov, V. Šoškić, M. Stefanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 241 (1982)
2. R. F. Zurcher, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2054 (1963)
3. J. E. Bridgeman, P. C. Cherry, J. M. Evans, Sir E. R. H. Jones, A. Kassal, V. Kumar, G. D. Meakins, Y. Morisava, E. E. Richards P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. (C)*, 250 (1970)
4. K. Tori, T. Komano, T. Nakagava, *J. Org. Chem.* **29**, 1136 (1964)
5. W. Charney, H. L. Herzog, „*Microbial Transformation of Steroids*“, Academic Press, New York 1967
6. R. Jankov, M. Stefanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **39**, 577 (1974)
7. Shionogi and Co. Ltd., Brit. 958, 939 (Cl. C 07c), May 27, 1964
8. J. Fajkoš, J. Joska, *Chem. Ind. (London)*, 2863 (1960)
9. L. Fizer, M. Fizer, „*Reagents for Organic Synthesis*“, vol. I, J. Wiley, New York 1967, p. 145.

HÜCKEL MOLECULAR ORBITALS OF HETEROANALOGOUS POLYVINYLIDENES

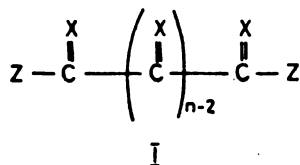
IVAN GUTMAN and HORST HARTMANN*

Faculty of Science, University of Kragujevac, YU-34000 Kragujevac, Yugoslavia, and *Technical University Dresden, Department of Chemistry, 8207 Dresden, German Democratic Republic

(Received 27 December 1982)

Explicit analytical expressions are obtained for the Hückel molecular orbitals and the corresponding energy levels of heteroanalogous polyvinylidene compounds. Some general regularities in the π -electronic structure of these compounds are pointed out.

In the present paper we consider a class of conjugated compounds of the general form I, which are called heteroanalogous polyvinylidenes. In the above formula Z denotes a hydrogen atom or an alkyl radical, whereas X symbo-



lizes a certain heteroatom (in particular: O, S or NR). Compounds of the type I became especially interesting for both theoretical and experimental chemistry after it has been conjectured¹ that their electrical conductivity should be very high (i. e. that compounds of the type I are candidates for being organic metals²). The chemistry of heteroanalogous polyvinylidenes is nowadays rapidly developing³.

In order to be able to establish some general features of the π -electronic structure of these molecules we need explicit analytical formulas for their MO's and MO energy levels. In the present paper we offer a solution of this problem within the framework of the Hückel molecular orbital model. Thus we shall determine the eigenvectors and eigenvalues of the Hamiltonian matrix $\mathbf{H}(h, k)$ of order $2n$, whose matrix elements are defined as

$$H_{rr} = \alpha \quad \text{if } r = 1, 2, \dots, n \quad (1a)$$

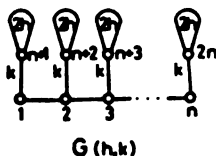
$$H_{n+r, n+r} = \alpha + 2\beta \quad \text{if } r = 1, 2, \dots, n \quad (1b)$$

$$H_{r, r+1} = \beta \quad \text{if } r = 1, 2, \dots, n - 1 \quad (1c)$$

$$H_{r, n+r} = k\beta \quad \text{if } r = 1, 2, \dots, n \quad (1d)$$

$$H_{rs} = 0 \quad \text{otherwise.} \quad (1e)$$

In eqs. (1), α and β are the standard Coulomb and resonance integrals of the Hückel model. Because of the well-known isomorphism between the Hückel theory and the graph spectral theory⁴, instead of the Hamiltonian $\mathbf{H}(h, k)$ we may consider the molecular graph $G(h, k)$ with $2n$ vertices:



Then we have to determine the eigenvectors and eigenvalues of this graph^{4,5}. Of course, $G(h, k)$ is the graph representation of the conjugated π -electron system I and its adjacency matrix $\mathbf{A}(h, k)$ (of order $2n$) is given by

$$A_{rr} = 0 \quad \text{for } r = 1, 2, \dots, n \quad (2a)$$

$$A_{n+r, n+r} = 2h \quad \text{for } r = 1, 2, \dots, n \quad (2b)$$

$$A_{r, r+1} = 1 \quad \text{for } r = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2c)$$

$$A_{r, n+r} = k \quad \text{for } r = 1, 2, \dots, n \quad (2d)$$

$$A_{rs} = 0 \quad \text{otherwise,} \quad (2e)$$

in full analogy with eqs. (1). Obviously,

$$\mathbf{H}(h, k) = \alpha \mathbf{I}_{2n} + \beta \mathbf{A}(h, k)$$

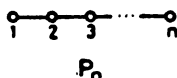
where \mathbf{I}_{2n} is the unit matrix of order $2n$.

Note that in the case when $h = 0$ and $k = 1$, the graph $G(h, k)$ represents the polyvinylidene hydrocarbon.

In order to determine the Hückel molecular orbitals and the pertinent energy levels of I, we need some auxiliary graph-theoretical results, which are exposed in the subsequent section.

SOME SPECTRAL PROPERTIES OF THE GRAPH P_n

The molecular graph of the linear polyene with n carbon atoms is the path P_n with n vertices.



Let G be a graph with N vertices and \mathbf{A} its adjacency matrix⁵. Then the characteristic polynomial of G is

$$\Phi(G, x) = \det(x \mathbf{I}_N - \mathbf{A})$$

with \mathbf{I}_N being the unit matrix of order N . The solutions x_1, x_2, \dots, x_N of the equation $\Phi(G, x) = 0$ are the eigenvalues⁵ of the graph G . The vector $\mathbf{C}_j = (C_{j1}, C_{j2}, \dots, C_{jN})^T$ is an eigenvector⁵ of G if

$$\mathbf{A} \mathbf{C}_j = x_j \mathbf{C}_j \tag{3}$$

The eigenvector \mathbf{C}_j is said to correspond to the eigenvalue x_j . The component C_{jr} of the vector \mathbf{C}_j will always be associated with the r -th vertex of G , $r = 1, 2, \dots, N$.

It is well known^{4,5} that the characteristic polynomial of the path P_n conforms to the recurrence relation

$$\Phi(P_n, x) = x \Phi(P_{n-1}, x) - \Phi(P_{n-2}, x)$$

with the initial conditions $\Phi(P_0, x) = 1$, $\Phi(P_1, x) = x$. Therefore $\Phi(P_2, x) = x^2 - 1$,

$$\Phi(P_3, x) = x^3 - 2x \text{ etc.}$$

In the case of the graph P_n , formula (3) is equivalent to the following system of n equations:

$$\begin{aligned} x_j C_{j1} &= C_{j2} \\ x_j C_{j2} &= C_{j1} + C_{j3} \\ &\dots \\ x_j C_{j, n-1} &= C_{j, n-2} + C_{jn} \\ x_j C_{jn} &= C_{j, n-1}. \end{aligned}$$

This system is easily transformed into

$$\begin{aligned} C_{j2}/C_{j1} &= x_j \\ C_{j3}/C_{j1} &= (x_j)^2 - 1 \\ C_{j3}/C_{j1} &= (x_j)^3 - 2x_j \end{aligned}$$

etc. We immediately see that in the general case,

$$C_{jr}/C_{j1} = \Phi(P_{r-1}, x_j) \tag{4}$$

for $r = 1, 2, \dots, n$. Since $C_{j, n+1} = 0$, we conclude that

$$\Phi(P_n, x_j) = 0 \tag{5}$$

which is, of course, consistent with the fact that the eigenvalues of P_n are the zeros of $\Phi(P_n, x)$.

In addition, it is long known⁵ that

$$x_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \text{ and } C_{jr}/C_{j1} = \frac{\sin[jr\pi/(n+1)]}{\sin[j\pi/(n+1)]} \tag{6}$$

for $j = 1, 2, \dots, n$ and $r = 1, 2, \dots, n$.

THE EIGENVALUES AND EIGENVECTORS OF $G(h, k)$

For reasons which will become clear later we will denote the $2n$ eigenvalues of $G(h, k)$ by $y_j(+)$, $j = 1, 2, \dots, n$ and $y_j(-)$, $j = 1, 2, \dots, n$. The eigenvectors of $G(h, k)$ which correspond to $y_j(+)$ and $y_j(-)$ will be denoted by $\mathbf{B}_j(+)$ $= (B_{j1}(+), B_{j2}(+), \dots, B_{j,2n}(+))^T$ and $\mathbf{B}_j(-)$ $= (B_{j1}(-), B_{j2}(-), \dots, B_{j,2n}(-))^T$, respectively. Whenever a formula holds for both $y_j(+)$ and $y_j(-)$, or for both $\mathbf{B}_j(+)$ and $\mathbf{B}_j(-)$, the labels $(+)$ and $(-)$ will be omitted.

By taking into account the relations (2) and (3) we deduce

$$y_j B_{j1} = B_{j2} + k B_{j, n+1} \quad (7a)$$

$$y_j B_{j2} = B_{j1} + B_{j3} + k B_{j, n+2} \quad (7b)$$

...

$$y_j B_{j, n-1} = B_{j, n-2} + B_{j, n} + k B_{j, 2n-1} \quad (7c)$$

$$y_j B_{j, n} = B_{j, n-1} + k B_{j, 2n} \quad (7d)$$

and also

$$y_j B_{j, n+r} = 2h B_{j, n+r} + k B_{jr} \quad (8)$$

for $r = 1, 2, \dots, n$. Eq. (8) can be written as

$$B_{j, n+r} = \frac{k}{y_j - 2h} B_{jr} \quad (9)$$

Then by taking into account eq. (9), the system (7) is immediately transformed into

$$B_{j2}/B_{j1} = u_j$$

$$B_{j3}/B_{j1} = (u_j)^2 - 1$$

$$B_{j4}/B_{j1} = (u_j)^3 - 2u_j$$

etc., with the parameters u_j being defined as

$$u_j = y_j - \frac{k^2}{y_j - 2h}$$

Having in mind the results of the previous section, we conclude that for $r = 1, 2, \dots, n$

$$B_{jr}/B_{j1} = \Phi(P_{r-1}, u_j) \quad (10)$$

Because of eq. (5), u_j must be a zero of $\Phi(P_n, x)$. Consequently,

$$y_j - \frac{k^2}{y_j - 2h} = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1}$$

and the $2n$ eigenvalues of $G(h, k)$ are given by

$$y_j(\pm) = 2h + H_j \pm \sqrt{k^2 + H_j^2} \quad (11)$$

where $H_j = \cos \frac{j\pi}{n+1} - h$ and $j=1, 2, \dots, n$.

Because of (4), from (10) follows the important identity

$$B_{jr}/B_{j1} = C_{jr}/C_{j1} \quad (j, r = 1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

or, using the relation (6),

$$B_{jr}/B_{j1} = \frac{\sin [jr\pi/(n+1)]}{\sin [j\pi/(n+1)]} \quad (j, r = 1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

Combining eqs. (12) and (13) with (9) we get

$$B_{j,n+r}/B_{j1} = \frac{k}{y_j - 2h} C_{jr}/C_{j1} \quad (14)$$

and

$$B_{j,n+r}(\pm)/B_{j1}(\pm) = k \frac{\sin [rj\pi/(n+1)]}{\sin [j\pi/(n+1)]} (H_j \pm \sqrt{k^2 + H_j^2})^{-1}. \quad (15)$$

The equations (11), (13) and (15) provide a complete analytical solution of the eigenvalue-eigenvector problem of the graph $G(h, k)$. The Hückel molecular orbital problem of the heteroanalogous polyvinylidenes is thus also solved⁴.

DISCUSSION

An interesting property of the molecular orbitals of the heteroanalogous polyvinylidenes is that irrespective of the nature of the heteroatom (X), the molecular orbital coefficients on the carbon atoms are equal to the pertinent MO coefficients of the linear polyene, eq. (12). Furthermore, the molecular orbitals $B_j(+)$ and $B_j(-)$ have equal coefficients on all carbon atoms of the molecule I.

The relation between the MO coefficients on the heteroatom and the neighbouring carbon atom is given by eq. (9). Hence from the knowledge of the MO coefficients of the linear polyene one can determine all the MO coefficients of I, eqs. (12) and (14). It is worth noting that the coefficients $B_{j, n+r}(+)$ and $B_{jr}(+)$ have equal sign, whereas the signs of $B_{j, n+r}(-)$ and $B_{jr}(-)$ are opposite. Note that $B_{jr}(+) = B_{jr}(-)$. (The above statement holds provided the parameter k is positive, which, of course, is always the case.)

We prove finally that for all values of the parameters h and k ($k \neq 0$),

$$y_1(+) > y_2(+) > \dots > y_n(+) > y_1(-) > y_2(-) > \dots > y_n(-) \quad (16)$$

First note that the derivative of $y_j(\pm)$ with respect to j ,

$$(\partial/\partial j) y_j(\pm) = -\frac{\pi}{n+1} \sin \frac{j\pi}{n+1} \left(1 \pm \frac{H_j}{\sqrt{k^2 + H_j^2}} \right)$$

is always negative and therefore

$$y_1(+) > y_2(+) > \dots > y_n(+)$$

and

$$y_1(-) > y_2(-) > \dots > y_n(-).$$

In order to deduce (16) it is now sufficient to show that $y_n(+)$ is greater than $y_1(-)$.

Let $D(h, k)$ be the difference between $y_n(+)$ and $y_1(-)$. From (11),

$$D(h, k) = \sqrt{k^2 + \left(h + \cos \frac{\pi}{n+1}\right)^2} + \sqrt{k^2 + \left(h - \cos \frac{\pi}{n+1}\right)^2} - 2 \cos \frac{\pi}{n+1} \quad (17)$$

For $k = 0$, $D(h, k)$ is either zero or positive. (More precisely: $D(h, k) = 0$ only if $k = 0$ and $|h| \leq \cos \frac{\pi}{n+1}$, which will never occur in chemically meaningful cases.) Besides, the derivative of $D(h, k)$ with respect to the parameter k ,

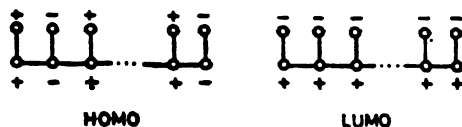
$$(\partial/\partial k) D(h, k) = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \left(h + \cos \frac{\pi}{n+1}\right)^2}} + \frac{k}{\sqrt{k^2 + \left(h - \cos \frac{\pi}{n+1}\right)^2}}$$

is evidently positive for $k > 0$ and negative for $k < 0$, irrespective of the value of the parameter h . Hence $D(h, k)$ is minimal for $k = 0$ and therefore positive for all values of h and k ($k \neq 0$). The inequalities (16) are proved.

In the frequently occurring case when the molecule of the type I possesses $2n$ π -electrons, the inequalities (16) have the consequence that the molecular orbitals $B_j(+)$, $j = 1, 2, \dots, n$ are doubly occupied with π -electrons and $B_j(-)$ are empty. The total π -electron energy of I can be then calculated from the relatively simple analytical expression

$$E = 2nh + 2 \sum_{j=1}^n \sqrt{k^2 + H_j^2}.$$

$B_n(+)$ is the highest occupied molecular orbital (HOMO) and $B_1(-)$ is the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The HOMO--LUMO separation (in β units) is then given by eq. (17). The sign of the coefficients of the HOMO and LUMO is given as follows.



Surprisingly, in the case of the polyvinylidene compounds, the LUMO has only one nodal plane whereas the HOMO has $n-1$ such planes. This example shows that the commonly accepted assertion⁶ that the HOMO has less nodal planes than the LUMO is not free of exceptions.

ИЗВОД

ХИКЕЛОВЕ МОЛЕКУЛСКЕ ОРБИТАЛЕ ХЕТЕРОАНАЛОГНИХ
ПОЛИВИНИЛИДЕНА

ИВАН ГУТМАН и ХОРСТ ХАРТМАН

Природно-математички факултет у Крагујевцу и Технички универзитет у Дрездену

Добивени су експлицитни аналитички изрази за Хикелове молекулске орбитале и одговарајуће енергетске нивое хетероаналогних поливинилиденских једињења. Указано је на неке опште правилности у π -електронској структури ових једињења.

(Примљено 27. децембра 1982)

REFERENCES

1. H. Hartmann, I. Gutman, *J. Prakt. Chem.* in press
2. G. Wegner, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981); I. H. Perlstein, *Ibid.* **89**, 534 (1979)
3. R. Mayer, H. Viola, H. J. Schöbel, *Z. Chem.* **20**, 436 (1980); A. Richter, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* in press; R. Gleiter, P. Gyga, *Topics Curr. Chem.* **63**, 49 (1976)
4. I. Gutman, N. Trinajstić, *Ibid.* **42**, 49 (1973); A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*“, Springer-Verlag, Berlin 1977
5. D. Cvetković, M. Doob, H. Sachs, „*Spectra of Graphs – Theory and Application*“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980
6. See for example: W. C. Herndon, E. Silber, *J. Chem. Educ.* **48**, 502 (1971).

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ*

ПАВЛЕ САВИЧ

Сербская академия наук и искусств, Белград, Югославия

(Поступило в редакцию 12 января 1983)

Современное развитие физики и физической химии позволило вскрыть многие особенности электронной структуры конденсированных веществ. При переходе в лабораторных условиях элементов из парообразного состояния в жидкое, могут возникать высокие давления порядка резонансного потенциала. Они могут ослабить связь электрона с атомом, причем в металлах образуется слой свободных электронов. Вследствие этого металлы становятся проводниками первого рода, в то время как их пары являются изоляторами.

Непосредственный результат перехода электронов на более высокие энергетические уровни — скачкообразное повышение плотности. Весьма интересным, в связи с этим, является заключение о том, что в результате каскадных изменений плотности в теле происходит образование слоев различной плотности — различных фаз тела.

Присутствием внутреннего давления объясняются явления делокализации электронов проводимости в некоторых бинарных системах, а также и переход металлическая-полупроводниковая-ионная проводимости.

Основа толкования явлений в нашей работе была доложена больше чем 20 лет тому назад в Отделении естественно-математических наук Сербской академии наук и искусств. На русском языке¹ она опубликована под названием „О происхождении вращения системы частиц и отдельных небесных тел“. Эта работа послужила позднее основой для разработки теории о поведении материалов при высоких давлениях, проведенной в сотрудничестве с математиком Р. Кашаниным².

С того времени, когда первый раз перед наукой была выдвинута проблема происхождения вращения системы частиц и отдельных небесных тел, являющаяся общим видом движения больших масс в макромире, до его применения на поведение материала в лабораторных условиях и влияния давления на изменение физико-химических свойств, сделано ряд работ, сообщенных мною или с сотрудниками на международных конгрессах, в Афинской и Венгерской академиях наук и опубликованы в научных журналах на русском, английском и французском языках⁴⁻⁸. Поскольку от первого сообщения прошло больше 20 лет, то мне кажется ненужным повторять то, с чем мог ознакомиться любой, занимающийся этой проблемой. Здесь я сообщу только основные тезисы и резюме результатов, полученных расчетом из основной гипотезы.

* Доклад прочитан на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Баку (СССР), 21—26 сентября 1981 г.

На вопрос: „Почему самый общий вид движения больших масс — вращение вокруг собственной оси или вокруг больших масс“, кратчайший ответ бы был: любое тело в природе состоит из большего или меньшего числа химических элементов, а элементы — из атомов. Несмотря на небольшой вес, атомы в огромном количестве представляют собой массу любого небесного тела. Когда речь идет об общем виде движения больших масс — вращении вокруг собственной оси или круговом вращении вокруг совместного центра тяжести системы тела, то причиной этого не может быть ни масса тела, ни его химический состав. Причину надо искать в общем для всех тел — в структуре атома, состоящего из положительного ядра и отрицательных электронов вокруг него. Суммированием всего сказанного получаем ответ на вопрос о происхождении вращения как общего вида движения больших масс: вследствие гравитации (веса) атомы тяготеют занять центр тяжести системы частиц (небесного тела) и своим весом давят атомы внутри тела (ближе к центру тяжести). Это давление увеличивается или с увеличением глубины, или с увеличением веса столба материала, действующего на свою основу. При достижении весом столба материала на основу потенциала резонанса электронов в атомах, из которых состоит материал, *электроны переходят на более высокие энергетические уровни, причем плотность материала увеличивается*. Вследствие квантованного энергетического распределения электронов при любом квантированном переходе плотность изменяется скачкообразно (ионизационные потенциалы атомов в составе материала, из которого тело построено). Ввиду скачкообразных изменений плотности материала тело расслаивается, причем физико-химические свойства любого слоя — различны. Таким образом, несмотря на химический состав, любая система частиц достаточно большой массы (или под соответствующим давлением) становится многофазной системой с различными физико-химическими свойствами каждого слоя.

При достижении гидростатическим давлением значения потенциала ионизации, электроны бывают выборшены из своих атомов и слой становится дефицитным в электронах. В таком слое возникает качественно новое свойство: в атомах с дефицитом электронов возникает свободный *магнитный момент* и весь слой имеет свой магнитный момент с соответствующей *парой сил*. Таким способом образованная пара сил приводит весь слой в *вращательное движение, которое при помощи трения передается на примыкающиеся слои и тело в целом (многофазная система частиц) получает вращательное движение*.

Видно, значит, что вращательное движение не зависит от химического состава материала, но зависит от структуры атома, которая является общим свойством всех атомов и таким образом и вращательное движение становится универсальным движением больших масс, независимо от их химического состава, как это подчеркнуто уже в начале нашей работы.

Из сказанного следует, что, независимо от принадлежности к элементам атомов, из которых образована система частиц (небесные тела или системы тел), атомы с дефицитом электронов обладают магнитным моментом (диполями, четырехполосниками и др.) и такая система обладает новым качеством, даже в случае, если она состоит только из одного элемента.

Вследствие выталкивания и выбрасывания электронов под давлением (резонантные и ионизационные потенциалы), которое обуславливает скачкообразные изменения средних плотностей фаз (слоев), изменения средних плотностей должны соответствовать какому-то экспоненциальному закону. Уста-

новлено¹, что средние плотности как Солнца и планет, также и отдельных слоев внутри небесных тел, соответствуют эмпирическому уравнению

$$\rho = \rho_0 2^\varphi \tag{1}$$

где ρ — средняя плотность тела в целом или отдельного слоя, $\rho_0 = \frac{4}{3} \text{ г см}^{-3}$,

φ — какая-то функция взаимодействия электронных слоев. Известно, что функция φ должна иметь корни целого числа для отдельного небесного тела или для отдельного слоя внутри него. В таблице I приведена средняя плотность планет нашей Солнечной системы, в таблице II — средние плотности внутренних слоев для Земли, все в сопоставлении с измеренными данными по астро-, или геофизике. В таблице III приведено сопоставление рассчитанных и полученных позднее экспериментальных данных по космическим исследованиям.

ТАБЛИЦА I. Средняя плотность планет нашей Солнечной системы

Тело	φ	$\rho = \rho_0 2^\varphi$ $\rho_0 = \frac{4}{3} \text{ (г см}^{-3}\text{)}$ **	$\rho \text{ (г см}^{-3}\text{)**}$	$\rho \text{ (г см}^{-3}\text{)***}$
Сатурн	-1	0,67	0,67	0,7
Солнце		1,34	1,41	1,41
Юпитер	0	1,34	1,34	1,34
Уран		1,34	1,36	1,58
Нептун		1,34	1,32	2,3
Меркурий		5,36	5,6	5,4
Венера	2	5,36	5,21	5,2
Земля		5,36	5,518	5,518
Марс		5,36 ?	3,94 ?	3,95 ?

*) Savić, P.¹.

**) „Annuaire de Notre Ciel” XXII, Academie des Sciences, 1957, Beograd.

***) Allen, C. W., „Astrophysical Quantities”, Moscow, 1977.

ТАБЛИЦА II. Характеристики модели Земли

Слой	1	2	3	4
Толщина (км)	0—39	39—2900	2900—4980	4980—6371
Средняя плотность (г см ⁻³)	2,66—2,95	3,54—5,90	9,84—11,81	14,17—19,97
Масса (10 ⁺²⁷ г)	0,056	3,730	1,619	0,572
Момент инерции (10 ⁺⁴⁴ г см ⁻²)	0,155	6,820	0,933	0,092
Давление (10 ⁺¹² дин см ⁻²)	0,25	1,29	2,89	3,7
Аккумулятивная энергия (эрг) · 10 ¹⁶	2,1	1,23	5,3	3,18

Установив на вышеприведенном основании связь между структурой атомов, их числом (масса системы частиц), расслоением тела, возникновением вращения вследствие магнитного момента дефицитных в электронах атомных слоев и скачкообразным переходом от средних плотностей и слоев и телами в целом — создана теоретическая база для исследования в двух направлениях. Первое из направлений космогоническое для системы частиц или тел боль-

ТАБЛИЦА III. Расчитанные и экспериментально полученные данные

Данные	Наши расчеты	Экспериментальные данные	Исследовано
Толщина первого слоя Луны R_1 (км)	1400 (1968) ⁷	1500 (1973)	Сейсмическая станция на Луне
Толщина второго слоя Луны R_2 (км)	338 (1968) ⁷	300–400 (1973)	Сейсмическая станция на Луне
Магнитный момент Луны L_x	0 (1960) ¹	0 (1962)	Луна-2
Толщина первого слоя Земли R_1 (км)	39 (1961) ³	33	Геофизические измерения
Давление в цезии Cs (кг/см ²)	33500 (1961) ³	45000*	В. П. Бриджман

* Необходимо иметь в виду, что эксперименты Бриджмена проведены не при 0 К, но при значительно более высоких температурах³.

ших масс⁵, второе — исследование материала под влиянием высоких давлений в лабораторных условиях⁶. На основании изложенного, в сотрудничестве с математиком Р. Кашаниным нами была разработана общая теория „Поведение материала при высоких давлениях“, вышедшая в четырех монографиях на английском языке в издании Сербской академии наук и искусств (1961–1965), которые позднее (1976) вышли на русском языке в издании „Научовой думки“ в Киеве²⁻³.

Необходимо подчеркнуть, что в науке недостаточно определено оперируем понятием величины давления. Что подразумевается под понятиями низкие, средние и высокие давления, научно не выяснено. В одной из наших работ мы это подчеркнули и, с точки зрения здесь изложенной концепции, нами предлагается шкалы давлений для данного материала по отношению к резонансному и ионизационному потенциалам его относительной атомной массы. Для ясности объясним более подробно, что нами подразумевается под относительной атомной массой материала потому что, как известно, атомная масса является свойством химического элемента.

Пусть материал, подвергающийся давлению, состоит из химических элементов атомных масс $A_1, A_2, A_3 \dots A_n$ содержащихся в одном грамме материала в количестве $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$; при этом получаем:

$$\frac{1}{A} = \frac{a_1}{A_1} + \frac{a_2}{A_2} + \frac{a_3}{A_3} + \dots + \frac{a_n}{A_n} \quad (2)$$

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n = 1$$

Таким способом рассчитанную величину A называем относительной атомной массой материала, подвергнутого давлению, \bar{V} — средний объем в нулевой точке для смеси или величина объема грамм-атома A при 0 К. Этот объем получается по правилу смеси из

$$\bar{V} = \left(a_1 \frac{\bar{V}_1}{A_1} + a_2 \frac{\bar{V}_2}{A_2} + \dots + a_n \frac{\bar{V}_n}{A_n} \right) A \quad (3)$$

где $a_1 \dots a_n, A_1 \dots A_n$, что и приведено выше, $\bar{V}_1 \dots \bar{V}_n$ — средние объемы в нулевой точке соответствующих элементов $A_1 \dots A_n$.

Таким способом из уравнений (2) и (3) для любого материала под давлением получаем A и \bar{V} симулятора смеси, из которой состоит материал.

После этого необходимого объяснения вернемся к вопросу давления, о котором шла речь при поведении материала. На атомы химических элементов, из которых материал состоит, действуют когезионное давление и внешнее давление, под которым материал находится.

Для иллюстрации напомним, что металлы в парообразном состоянии являются совершенными изоляторами, в то время как при охлаждении до нормальной плотности становятся проводниками первого рода, т. е. получают свободные электроны. Откуда появляются свободные электроны? По нашему толкованию, изложенному выше, изменением плотности при переходе из парообразного в металлическое состояние сопровождается возникновением внутреннего или когезионного давления, достаточного для того, чтобы из атомов металлической фазы вытеснить электроны в область Ферми, т. е. для их освобождения из соответствующих атомов, но недостаточного для того, чтобы электроны покинули эту область; в этой фазе они движутся в качестве свободного облака. Давление в металлическом состоянии повышается в несколько сотен и больше тысяч раз (пропорционально изменению плотности), по сравнению с давлением в газообразном состоянии, при чем из изолятора получается проводник первого рода⁴.

Под влиянием давления в материале аккумулируется энергия. Подсчитано², что аккумулированная энергия на один атом составляет

$$E_{ak} = \frac{14,4}{r} \quad (\text{электрон-вольт}) \quad (4)$$

где $r \cdot 10^{-8}$ — радиус действия соседних атомов в см.

Отношение плотности материала и аккумулированной энергии получается из $(2 \cdot 10^{-8})^3 N = A$, где N — число Авогадро, A — атомная масса смеси из уравнения (2), где ρ — плотность в г см^{-3} . В той же монографии² при 0 К для аккумулированной энергии E_0^* и расстояния атомов r_0^* при когезионном давлении p_0^* , получаем следующее:

$$E_0^* = \frac{14,4}{r_0^*} \quad (\text{электрон-вольт}) \quad (5)$$

$$r_0^* = 0,85 (V)^{1/3} \quad (\text{см}) \quad (6)$$

Для объема V_0^* при когезионном давлении p_0^* при 0 К получаем:

$$V_0^* = 3\bar{V} \quad (\text{см}^3) \quad (7)$$

$$p^* = \frac{2,517 \cdot 10^{12}}{\bar{V}^{4/3}} \quad (\text{дин/см}^2) \quad (8)$$

Из этих уравнений, полученных из концепции выталкивания и выбрасывания электронов из атомов материала под давлением на выдвинутый выше вопрос следует ответ для определения и классификации давлений. Оказывается, что в качестве критерия для действующих на материал давлений можно взять соответствующие резонансные и ионизационные потенциалы. Когда речь идет о потенциалах, то мы имеем в виду значения для симулятора

(A и \bar{V}) данного материала. Полученные уравнения приведены в работе 2.

Приведем несколько примеров применения нашей теории поведения материалов при высоких давлениях.

Давление представляет собой один из способов консолидации дисперсно-пористых систем. В ходе этого процесса сцепление структурных элементов (в данном случае частиц порошка) осуществляется приложением давления в широком диапазоне значений. Сила давления на образец обычно действует с одной или двух противоположащих сторон. Согласно исследованиям Г. В. Самсонова и М. М. Ристича с сотрудниками¹¹, взаимодействие между частицами порошка материала происходит еще на самых ранних стадиях процесса спекания, даже в насыпанном порошке. Это взаимодействие обусловлено адгезионными силами Ван-дер-Ваальсовского типа. Повышение давления, т. е. плотности прессовок приводит у металлических порошков до частичной ликвидации окисных и других пленок на местах большей деформации, т. е. на контактах. Эффективность устранения окисных и других пленок настолько выше, насколько твердость окисной пленки или какого-то другого слоя больше твердости основного металла. Устранение окисной пленки происходит вследствие образования в ней трещин, при пластической деформации металла под ней, или вследствие ее диссоциации под действием большого контактного давления. После устранения этих пленок происходит взаимодействие металлических частиц.

При достижении давлений, при которых происходит межчастичное проскальзывание и более плотная упаковка, характер процесса на контактах изменяется¹². При этих давлениях (вследствие небольшой контактной поверхности действительное давление на контактах значительно больше) на поверхностях трения между частицами, на участках фактических контактов, давления достигают значений достаточных для изменения электронной структуры атомов соприкасающихся частиц. Давление, необходимое для $s \rightarrow d$ или $s \rightarrow d \rightarrow f$ — переходов можно найти, используя нашу теорию^{2,3}.

Влияние межатомных расстояний, т. е. давления на свойства системы, исследовал М. Шушич с сотрудниками¹³ на системах растворов металлов в расплаве солей в соответствии с ртутным паром при суперкритической температуре, которая, в зависимости от плотности, т. е. от давления, проявляет металлическую, полупроводниковую и изоляционную электропроводность, в то время как раствор металла в расплавах солей проявляет металлическую и ионную проводимость. В первом случае на атомы ртути действуют внешние и внутренние давления, поддерживающие определенную плотность пара, а в растворе металла в расплаве солей на растворенные атомы действуют внутреннее давление жидкости и внутреннее давление между атомами расплавленного металла.

Согласно измерениям, проведенным М. Шушичем и С. Ментусом¹⁴ на системе BiHgJ_2 электронная проводимость в растворах металла в расплавленных солях, обусловлена не направленными скачками электронов, а присутствием свободных атомов металла при окислении-восстановлении различных валентных состояний. Поэтому можно принять точку зрения, что металл в расплаве солей можно приблизительно рассматривать в качестве пара металла с парциальным давлением, пропорциональным давлению в насыщенной среде с определенными свойствами. Именно тот факт, что повышение давления пара под действием давления при суперкритической температуре, а также повышение концентрации металла в расплавах солей под влия-

нием внутреннего давления приводят к экспоненциальному росту электронной проводимости, именно и указывает на подобный механизм активации электронов в обоих случаях.

Необходимо подчеркнуть, что во всех наших расчетах, как на материалах под высокими давлениями, которые создаются внутри больших масс небесных тел, так и в лабораторных условиях, мы оперируем только универсальными константами: числом Авогадро N , зарядом электронов e , атомной массой A и нулевым объемом \bar{V} .

Поскольку любой материал при достаточно высоких давлениях ведет себя как многофазная система, то в расчетах фигурирует и четность фазы α_i , где i — порядковый номер фазы; α_i для четного i составляет $5/3$, для нечетного $i = 6/5$. Полученные уравнения можно использовать для прогноза свойств новых материалов, предназначенных для современной технологии.

S U M M A R Y

SOME QUESTIONS DEALING WITH PHYSICAL CHEMISTRY OF PHASE TRANSITIONS

PAVLE SAVIĆ

The Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

At the moment the pressure acting on a material reaches the equivalent of the ionization potential, electrons are being expelled from the atoms of the body, producing electron deficient orbitals. Such a system acquires qualitatively new properties.

According to the results of investigations of the behaviour of materials exposed to high pressures, a scale of pressures has been proposed, based on the relation of the atomic masses and the resonance and ionization potentials.

In the present work this theory of the behaviour of materials at high pressures was applied to the process of consolidation of disperse materials, such as metal solutions in salt melts.

(Received 12 January 1983)

ИЗВОД

НЕКА ПИТАЊА ФИЗИЧКЕ ХЕМИЈЕ ФАЗНИХ ПРЕЛАЗА

ПАВЛЕ САВИЋ

Српска академија наука и уметности, Београд

Када притисак на материјал достигне вредност потенцијала јонизације, тада из атома материјала долази до избацивања електрона и валентне орбитале постају дефицитарне у електронима. У таквом слоју долази до појаве квалитативно нових особина.

На основу резултата наших истраживања утицаја високих притисака на понашање материјала, ми смо предложили скалу притисака засновану на односу релативне атомске масе и резонантног и јонизационог потенцијала.

У раду су дати примери примене наше теорије о понашању материјала под високим притисцима на процес консолидације дисперзних материјала, односно на системе раствора метала у растоппима соли.

(Примљено 12. јануара 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Савич, „О происхождении вращения системы частицы отдельных небесных тел”, Академия наук и искусств, Белград 1960;
П. Савич, О происхождении вращения системы частицы, *Вопросы истории естествознания и техники*, вып. 2–3, (47–48), (1974)
P. Savić, „Sur l'origine de la rotation des corps célestes, Académie d'Athene, *Praktika*, Т. 49 Athene 1975
2. P. Savić, R. Kašanin, „*The Behaviour of the Materials under High Pressures*“, Serb. Academy of Sciences and Arts, Monographs I–IV, Beograd 1962–65
3. П. Савич, Р. Кашанин, „*Поведение материалов при высоких давлениях*”, Наукова думка, Киев 1976
4. П. Савич, „*Од атома до небеских тела. Порекло ротације небеских тела*”, Нови Сад 1970, 1978
5. П. Савич, Р. Кашанин, „*Проблемы геохимии*”, АН СССР, Москва 1965, стр. 28–33
6. П. Савич, Развитие учения о высоких давлениях, *Вопросы истории естествознания и техники*, вып. 61–63, (1979)
7. P. Savić, R. Kašanin, *Theory of the Origin of Mohorovičić's Discontinuity, Intern. Symposium, Zagreb 1968*
8. P. Savić, Structure of the Interior of the Moon, *Comptes rendus de la Société serbe de geologie, Beograd 1969*
9. P. Savić, „*The Internal Structure of Planets COSPAR*“, Vol. 1, Pergamon Press, London 1981, pp. 131–146
10. P. Savić, M. Šušić, „*The Effect of High Pressures on the Electric Conductivity of Metals*“, *Bulletin T LXI, Serbian Academy of Sciences and Arts, Beograd 1978*
11. „*Опыт обобщенной теории спекания*”, под ред. Г. В. Самсонова и М. М. Ристича, МГС, Белград 1973.
12. D. Stefanović and M. M. Ristić, A contribution to investigating process based on the electronic structure of solids”, in „*Sintering—New Developments*” (ed. M. M. Ristić), Elsevier, Amsterdam 1979
13. M. Šušić, S. Mentus, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. Sci. Math. Nat. Sci. Nat. LX, No. 16, 17 (1977)*
14. M. Šušić, S. Mentus, in „*Contemporary Inorganic Materials*”, Proc. 3rd German-Yugoslav Meeting on Materials Science and Development, Ed. G. Petzow and W. J. Huppmann, Ridger Verlag, Stuttgart 1978.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ
ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНА Mn^{2+} В ЛИТОГРАФСКОМ
КАМНЕ

МАРИНА В. ВЛАСОВА, СЕРГЕЙ И. ГОРБАЧУК, НИКОЛАЙ Г. КАКАЗЕЙ,
ВЛАДИМИР М. МЕЛЬНИК, МИХАИЛ Д. СМОЛИН

Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, СССР

СТАМЕНКА М. РАДИЧ, ДРАГОЛЮБ П. УСКОКОВИЧ
и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

*Институт технических наук Сербской академии наук и искусств, Белград и Центр по мульти-
дисциплинарному обучению Белградского университета, Белград, Югославия*

(Поступило в редакцию 12 января 1983)

В настоящей работе предпринята попытка применить метод парамагнитного зонда для оценки изменений, происшедших в поликристаллах под действием сильного всестороннего обжатия. Нами исследовались образцы литографского камня, представляющего собой алумосиликат общего состава $CaCO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Процесс пластического деформирования твердого тела сопровождается возникновением различного типа дислокаций и точечных дефектов¹. Существуют определенные соотношения, устанавливающие взаимосвязь между плотностью образовавшихся дефектов и пластической деформацией образцов. Количественная характеристика дефектов в некоторых случаях может оказаться объективным критерием оценки условий механической обработки исследуемого материала.

В настоящей работе предпринята попытка применить метод парамагнитного зонда для оценки изменений, происшедших в поликристаллах под действием сильного всестороннего обжатия. Основная идея привлечения метода ЭПР состоит в том, что возмущающее действие дефектов решетки, создающих произвольно ориентированные поля деформаций, электрические поля или их градиенты, приводит к неоднородному уширению резонансных линий примесных парамагнитных ионов^{2,3}. Статистическая теория, позволяющая определить форму неоднородно-уширенных линий в зависимости от типа дефектов, их концентрации и распределения, применяется в основном к монокристаллам^{3,5}, причем особое внимание уделяется (для систем с полуцелым эффективным спином $\delta > 1/2$) линиям тонкой структуры (ТС), исключая центральный переход $-1/2 \rightarrow +1/2$. В поликристаллах же наблюдаются, глав-

* Работа проведена в рамках сотрудничества между АН СССР и САНИ.

ным образом, линии, связанные с переходом $-1/2 \rightarrow +1/2$. Считается⁶, что остальные переходы ТС не всегда могут быть зарегистрированы из-за сильной угловой зависимости.

Нами исследовались образцы литографского камня из месторождения в районе Алгети ГрССР, представляющего собой алюмосиликат состава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, применяемого в качестве материала камер высокого давления. Образцы обжимали на установке для производства синтетических сверхтвердых материалов усилием 2000 ТС (модель Д 0043). При этом использовали стандартную оснастку с камерой высокого давления типа „наковальня-тороид“. Давление в камере определяли по градуировочному графику „давление в камере — усилие пресса“, построенному по известным фазовым переходам в $\text{V}_{\text{I-II}} - 2,54$ ГПа, $\text{Ta}_{\text{II-III}} - 3,67$ ГПа и $\text{V}_{\text{III-IV}} - 7,75$ ГПа⁷. Воздействие на исследуемый образец осуществляли в автоматическом режиме работы пресс-установки⁸ по заданной программе с использованием прецизионных средств обеспечения стабилизации давления. При этом возможные колебания давления в камере не превышали $\pm 0,05$ ГПа.

Измерения спектров ЭПР проводились на радиоспектрометре РЗ 1301 при комнатной температуре.

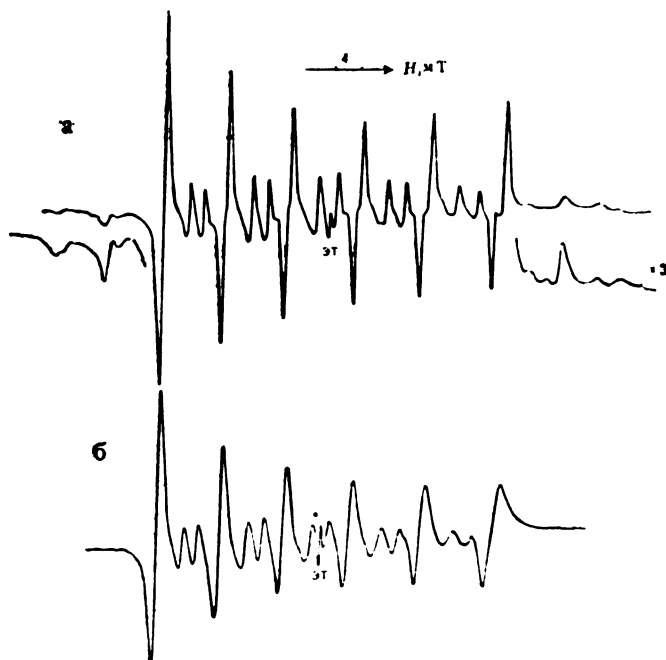


Рис. 1. Вид спектра ЭПР в недеформированном (а) и деформированном (б) обжатием при 80 ГПа литографском камне: в и в' — сигналы отклики от переходов $\pm 3/2, \mp 5/2 \leftrightarrow \pm 5/2, \mp 5/2$ при $\theta = 90^\circ$; г и г' — $\mp 1/2, \mp 5/2 \leftrightarrow \mp 3/2, \mp 5/2$ при $\theta = 0$; д и д' — $\pm 1/2, \mp 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2, \mp 5/2$ при $\theta = 90^\circ$; е и е' — $\pm 3/2, \mp 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2, \mp 3/2$ при $\theta = 90^\circ$; ж и ж' — $\mp 1/2, \mp 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2, \mp 3/2$ при $\theta = 0$.

а. Недеформированные образцы.

Наблюдаемый спектр ЭПР в исходных образцах (рис. 1а) характерен для ионов Mn^{2+} , находящихся в аксиальном кристаллическом поле⁹, и удовлетворительно описываемый спин-гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = g\beta(H \cdot S) + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + A (S \cdot I) \quad (1)$$

где g — фактор электроскопического расщепления, β — магнетон Бора, S — вектор спинового углового момента в единицах \hbar , H — магнитное поле, D — параметр аксиального искажения, A — коэффициент ассиметрии, I — линия лоренцевой формы. Величина параметра D может быть оценена из измерений относительной интенсивности овертонных запрещенных переходов (СЗП) $-1/2, m \rightarrow +1/2, m \pm 1$. В случае кристалла, выражая постоянные спин-гамильтониана в теслах⁶

$$I_{\text{сзп}} = \frac{64 D^2 \sin^2 2\theta}{H_0^2} \left[\frac{35}{4} - m(m+1) \right] \quad (2)$$

а для поликристалла: $I_{\text{сзп}} = \frac{512 D^2}{15 H_0^2} \left[\frac{35}{4} - m(m+1) \right]$.

Отношение амплитуды низкополевого СЗП $-1/2, -5/2 \rightarrow +1/2, -3/2$ и соответствующего СТ-компонента $-1/2, -15/2 \rightarrow +1/2, -5/2$ центрального перехода (мы принимаем, что A меньше нуля) оказывается равным $\approx 0,13$. что приводит к величине $D \approx 9$ мТ. Для более точного определения постоянных спин-гамильтониана (1) удобно воспользоваться выражением для положения линий ТС⁹:

$$\begin{aligned} H = H_0 - D(M_s - 1/2) (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{D^2}{2 H_0} \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta [4 S(S+1) - \\ - 24 M_s(M_s - 1) - 9] \frac{D^2 \sin^4 \theta}{8 H_0} [2S(S+1) - 6M_s(M_s - 1) - 3] - Am - \\ - \frac{A^2}{2H_0} [I(I+1) - m^2 + (2M_s - 1)m] - \frac{D^2 A}{2H_0^2} \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot \\ \cdot \left\{ \frac{[M_s^2 - S(S+1)]^2 - M_s^2}{M_s} - \frac{[(M_s - 1)^2 - S(S+1)]^2 - (M_s - 1)^2}{M_s - 1} \right\} m - \frac{D^2 A}{8H_0^2} \cdot \\ \cdot \sin^4 \theta \{ M_s [2M_s^2 + 1 - 2S(S+1)] - (M_s - 1) [2(M_s - 1)^2 + 1 - 2S(S+1)] \} m \cdot \end{aligned} \quad (3)$$

В поликристалле число парамагнитных центров, спектр которых лежит в интервале полей H и $H + \Delta H$. пропорционально величине

$$\Delta n = \frac{\sin \theta \cdot I(\theta)}{dH(\theta)/d\theta} \cdot \Delta H \quad \text{или} \quad \frac{\Delta n}{H \Delta} = I(\theta) \frac{\sin \theta}{dH(\theta)/d\theta}, \quad (4)$$

где $I(\theta)$ — угловая зависимость интенсивности сигнала. Максимумы интенсивности на фоновом сигнале ЭПР соответствуют $\Delta n/\Delta H \rightarrow \infty$. Введение в

это выражение значений $dH(\theta)/d\theta$ определяет условия появления сигналов-откликов для различных переходов (для разрешенных переходов здесь $I = \text{const}$):

$$\text{для } -1/2, m \rightarrow +1/2, m \quad \theta_1 = 90^\circ \quad \theta_2 = \arctg \sqrt{\frac{4 - 36 Am/H}{5 - 37 Am/H}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \pm 1/2, m \rightarrow \pm 3/2, m \\ \pm 3/2, m \rightarrow \pm 5/2, m \end{array} \right\} \quad \theta = 90^\circ$$

При $\theta = 0^\circ$ в положении линий ТС наблюдается экстремум, но вероятность поглощения $\Delta n/\Delta H$ в этой точке является постоянной величиной, т. е. представляет собой ступеньку, и амплитуда ожидаемого сигнала-отклика должна быть меньшей, чем при $\theta = 90^\circ$.

Угловая зависимость положения СЗП подобна угловой зависимости центральных разрешенных переходов. Вводя в формулу (4) $I_{\text{сзп}}(\theta)$ и $dH(\theta)/d\theta$, находим, что в отличие от переходов $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$, для СЗП в поликристалле существует лишь один сигнал-отклик при θ_2 .

При подстановке в (3) для переходов $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$ значений θ_1 и θ_2 и экспериментально измеренных величин магнитных полей положения различных сигналов-откликов получены следующие параметры спин-гамилтониана: $D = 7,8 \pm 0,5$ мТ, $A = 9,5 \pm 0,1$ мТ. Величина g — фактора оказалась равной $2,002 \pm 0,001$.

В низкополевой и высокополевой частях спектра (рис. 1а) наблюдались относительно слабые линии, обусловленные сигналами-откликами переходов ТС: $\pm 1/2, \pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2, \pm 5/2$ и $\pm 3/2, \pm 5/2 \rightarrow \pm 5/2, \pm 5/2$. Определение их положения относительно ближайших центральных переходов и сравнение с вычисленными значениями позволило установить, что ион Mn^{2+} находится в аксиальном кристаллическом поле со слабым ромбическим искажением, для которого $D = 7,5 \pm 0,2$ мТ. $E = 0,35 \pm 0,1$ мТ. Причем постоянные A, D и E имеют одинаковый знак.

Проведенный в работе 9 расчет спектра ЭПР Mn^{2+} в поликристаллах для различных значений D и ширины индивидуальной линии лоренцевой формы, которая не зависела от θ , позволил оценить $\Delta H_{\text{инд}} \approx 0,5$ мТ в исходном образце.

Полученные постоянные спин-гамилтониана в литографском камне оказались близкими к данным для спектра ЭПР Mn^{2+} в $CaCO_3^9$.

Б. Деформированные образцы.

В пластически деформированных при различных давлениях образцах наблюдалось: а) ослабление амплитуд СТ-компонент спектра (рис. 2), хотя интегральная интенсивность сигналов оставалась неизменной; б) изменение отношения амплитуд различных компонентов как разрешенных, так и запрещенных СТ-переходов (рис. 1 и 2); в) резкое уменьшение амплитуд сигналов-откликов линий ТС уже при малых степенях обжатия; г) изменение асимметрии сигналов СТ-компонентов: в исходных образцах амплитуда высокополевой части СТ-компонентов оказывается больше низкополевой. После деформирования характер асимметрии линий с $m = -5/2$ сохраняется, тогда как для линий с $m > -1/2$ изменяется на обратный (рис. 3).

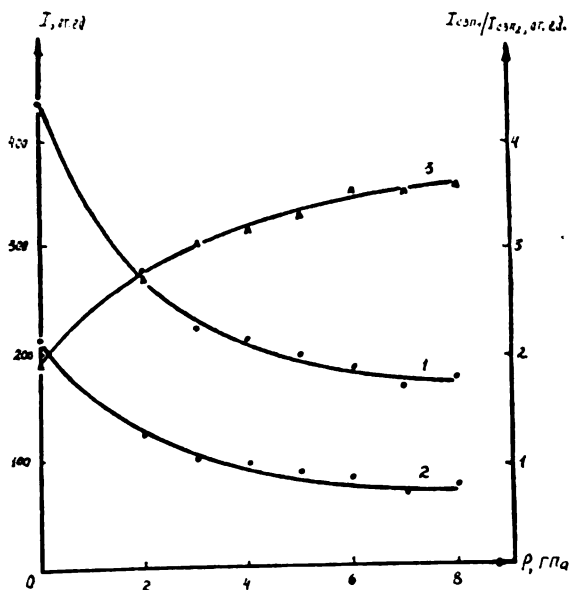


Рис. 2. Изменение амплитуды СТ-компонент с $m = -5/2$ (1) и $m = +5/2$ (2) и отношения амплитуд СЗП $-1/2, -5/2 \leftrightarrow +1/2, -3/2$ и $-1/2, +3/2 \leftrightarrow +1/2, +5/2$ (3) от величины давления обжатия образцов.

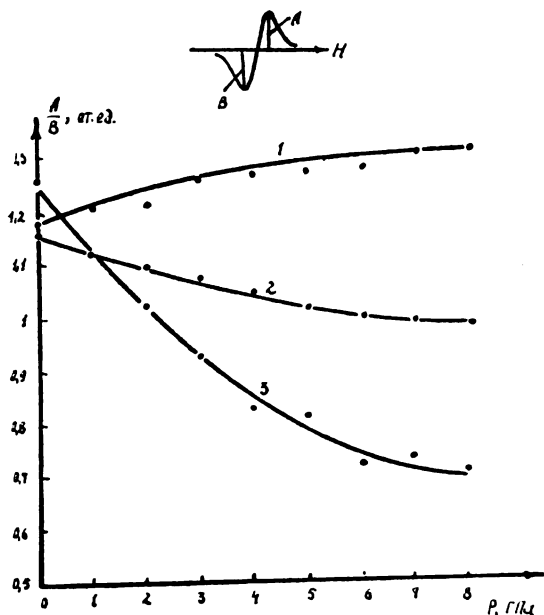


Рис. 3. Изменение параметров асимметрии A/B от величины давления обжатия образцов. 1 — переход $-1/2, -5/2 \leftrightarrow +1/2, -5/2$, 2 — $-1/2, +1/2 \leftrightarrow +1/2, +1/2$, 3 — $-1/2, +5/2 \leftrightarrow +1/2, +5/2$.

Для объяснения полученных результатов следует учитывать различные аспекты формирования резонансных линий. Процесс внедрения в решетку дефектов сопровождается частичной перестройкой локального окружения парамагнитных ионов. Если считать, что искажение решетки приводит к изменению параметра D , не влияя на другие константы спин-гамильтониана

(1), результирующий спектр можно представить как суперпозицию сигналов от отдельных ионов, каждый из которых характеризуется своим значением D . Более простым является рассмотрение, в котором учитывается влияние дефектов решетки на ширину и форму индивидуальной линии в кристалле, считая, что D одинаково для всех ионов. В работе 3 показано, что для резонансных сигналов, в которых проявляются эффекты второго порядка теории возмущений (а это относится и к линиям перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ для $S > 1/2$) большая плотность дислокаций обуславливает формирование гауссиана, ширина которого пропорциональна их концентрации. При малой плотности дислокаций сигнал представляет собой лоренцовую линию, характерную для бездефектного кристалла. В промежуточном случае результирующий сигнал можно рассматривать композицию (свертку) лоренцова и гауссова распределений. Считая, что характерные точки гауссиана определяются значениями $D' = D + \Delta D$, где ΔD — является параметром искажения, связанным с плотностью дислокаций, из выражения (3) можно определить ширину вклада гауссовой линии для перехода $-1/2, m \leftrightarrow +1/2, m$

ТАБЛИЦА. Значения $K(\theta, m)$ для различных СТ-компонентов.

m	θ_1	$K(\theta_1, m)$	θ_2	$K(\theta_2, m)$
$-5/2$	90°	0,166	38°	0,098
$-3/2$	90°	0,171	$40^\circ 20'$	0,185
$-1/2$	90°	0,176	$41^\circ 27'$	0,273
$+1/2$	90°	0,181	$42^\circ 6'$	0,362
$+3/2$	90°	0,186	$42^\circ 32'$	0,451
$+5/2$	90°	0,191	$42^\circ 50'$	0,540

$$\Delta H_{\Gamma} = |H_{D+\Delta D} - H_{D-\Delta D}| = \Delta D \left\{ \frac{8D}{H} \left[\left(2 - \frac{18Am}{H} \right) \sin^2 2\theta - \left(1 - \frac{Am}{H} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \sin^4 \theta \right\} = K(\theta, m) \cdot \Delta D, \quad (5)$$

т. е. ΔH зависит от ориентации (θ) и значения m (см. табл.). В случае свертки ширина результирующей линии связана с шириной составляющих ее гауссовой и лоренцовой линий следующим соотношением¹⁰:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\Gamma}}{2} + \sqrt{\frac{\Delta H_{\Gamma}}{4} + \Delta H_{\Gamma}}. \quad (6)$$

Для анализа формы сигналов переходов $-1/2, m \leftrightarrow +1/2, m$ в поликристалле необходимо учитывать условия появления и положения сигналов-откликов. Низкополевые сигналы-отклики формируются, главным образом, за счет свертки с вкладом ΔH_{Γ} при θ_1 , а высокополевые — при θ_2 . Различие в ширине свертки при этих углах возрастает с ростом ΔD , т. е. с увеличением деформации образца, и также зависит от величины m . Этим объясняется наблюдаемое проявление асимметрии сигналов (рис. 1 и 3).

Вклад гауссиана в свертку возрастает с увеличением m (см. табл.), поэтому, при большей деформации высокополевые линии будут более уши-

ренными, чем низкополевые, что, естественно, проявится в изменении отношения их амплитуд.

Согласно работе 9, между амплитудой СТ-компонента в порошке и шириной индивидуальной линии лоренцовой формы при $D \approx 5 \div 10$ мТ достаточно хорошо выполняется соотношение $I \cdot \Delta H_{\text{инд}}^2 = \text{const}$. Наиболее четко оно реализуется для низкополевого СТ-компонента с $m = -5/2$. Воспользуемся этим соотношением для оценки величины ΔD . В качестве ширины индивидуальной линии возьмем среднеквадратичное значение ширины

линий при θ_1 и θ_2 : $\Delta H_{\text{инд}} = \sqrt{\frac{\Delta H(\theta_1)^2 + \Delta H(\theta_2)^2}{2}}$. С учетом того, что ΔH_r

при θ_1 примерно в 1,75 раза больше, чем при θ_2 , можно записать, что

$$I \cdot \Delta H_{\text{инд}}^2 = I \cdot \Delta H_r^2 \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{1}{4} + a^2} + \sqrt{\frac{1}{4} + 3a^2 + 4a^2}}{2} \right) = \text{const},$$

где $a = \Delta H / \Delta H_r$ (здесь ΔH_r при θ_2 и $m = -5/2$). На рис. 4 приведена вычис-

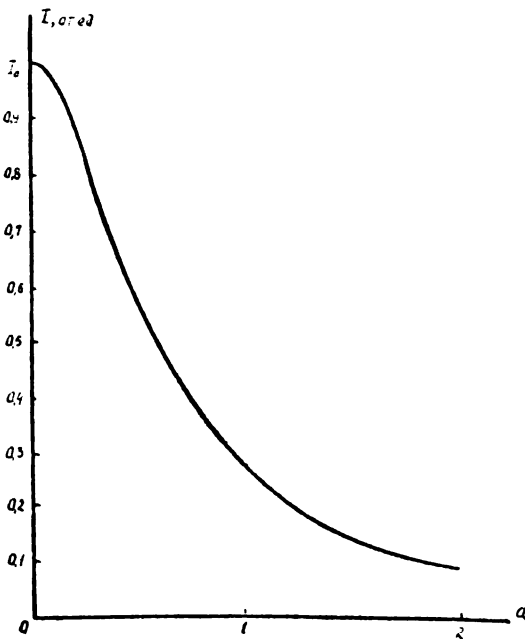


Рис. 4. Вычисленная зависимость изменения амплитуды СТ-компоненты ($-1/2, -5/2 \leftrightarrow +1/2, -5/2$) от величины $a = \Delta H_r / \Delta H_r$.

ленная зависимость $I = f(a)$. Легко видеть, что при $a = 1$, т. е. $\Delta H_r = \Delta H_r = 0,5$ мТ. I составляет $\approx 0,25$ амплитуды сигнала в исходном образце. При этом $\Delta D \approx 5$ мТ. Однако для более точного определения ΔD необходимо учитывать коэффициент формы линии, который для чисто лоренцовой составляет 1,81, а гауссовой — 0,51.

СЗП формируются с участием гауссиана при θ_2 , тогда как переходы $-1/2, m \leftrightarrow +1/2, m$ — при θ_1 и θ_2 . Таким образом, различие между $\Delta H_r(\theta_2)$ для СЗП и $\Delta H_{\text{инд}}$ для центральных СТ-компонентов и определяют

закономерности изменения амплитуд их сигналов. Воспользовавшись данными таблицы, легко видеть, что с увеличением ΔD относительная амплитуда СЗП $-1/2, -5/2 \rightarrow +1/2, -3/2$ и $-1/2, -3/2 \rightarrow +1/2, -5/2$ должна возрастать, тогда как для СЗП с $m > -1/2$ — падать, что и наблюдалось.

Что касается других переходов ТС, наличие искалений приводит к значительно большему вкладу в свертку гауссиана: $\Delta H_r = |2\Delta D(3 \cos^2\theta - 1)|$ для $\pm 1/2, m \rightarrow \pm 3/2, m$ и $\Delta H_r = |2\Delta D(3 \cos^2\theta - 1)|$ для $\pm 3/2, m \rightarrow \pm 5/2, m$ и быстрому исчезновению их сигналов-откликов. Отсутствие сигналов-откликов линий ТС в порошках, полученных измельчением кристаллов, обусловлено их высокой чувствительностью к наличию даже слабых остаточных искажений кристаллической решетки.

Полученные экспериментальные данные позволяют прийти к заключению, что чем меньше ширина индивидуальной линии в исходном образце, тем чувствительнее парамагнитный центр ($S > 1/2$) к образованию дефектов при деформировании кристаллов. Причем чувствительность сигналов-откликов линий ТС возрастает по мере их удаления от центрального перехода.

ВЫВОДЫ

1. Изучены спектры ЭПР Mn^{2+} в литографском камне. Определены постоянные спин-гамилтониана: $g = 2,002 \pm 0,001$, $D = 7,5 \pm 0,2$ мТ, $E = 0,35 \pm 0,1$ мТ. Идентифицированы, кроме переходов $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$ и сверхтонких запрещенных переходов, другие линии тонкой структуры.
2. Деформирование образцов приводит к изменению спектров ЭПР, которое обусловлено изменением ширины и формы (и их анизотропии) индивидуальной линии различных переходов. Приведены результаты, позволяющие установить связь наблюдаемых изменений со степенью деформации образцов.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ВИСОКИХ ПРИТИСАКА НА ЕЛЕКТРОНСКУ ПАРАМАГНЕТНУ РЕЗОНАНЦИЈУ ЈОНА Mn^{2+} У ЛИТОГРАФСКОМ КАМЕНУ

М. В. ВЛАСОВА, С. И. ГОРБАЧУК, Н. Г. КАКАЗЕЈ, В. М. МЕЛЬНИК, М. Д. СМОЛИН

Институт за развој науке о материјалима АН УССР, Кијев, СССР

С. М. РАДИЋ, Д. Р. УСКОКОВИЋ и М. М. РИСТИЋ

Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, Београд и Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду

Проучени су EPR спектри Mn^{2+} јона у литографском камну. Одређене су константе спин-хамилтонијана: $g = 2,002 \pm 0,001$; $D = 7,5 \pm 0,2$ мТ; $E = 0,35 \pm 0,1$ мТ. Поред прелаза $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$ и суперфиних забрањених прелаза, идентификоване су и друге линије fine структуре. Деформација узорака утиче на промену EPR спектра, која је условљена променом ширине и облика (и њихове анизотропије) индивидуалних линија различитих прелаза. Наведени су резултати који омогућавају да се установи веза утврђених промена и степена деформације узорака.

(Примљено 12. јануара 1983)

SUMMARY

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF Mn^{2+} IONS IN LITHOGRAPHIC STONE

MARINA V. VLASOVA, SERGEI I. GORBACHUK, NIKOLAI G. KAKAZEI, VLADIMIR M. MELNIK MIKHAIL D. SMOLIN, STAMENKA M. RADIĆ,* DRAGOSLAV P. USKOKOVIĆ* and MOMČILO M. RISTIĆ*

*Institute for Problems of Materials Sciences of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, USSR, and *Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Yugoslavia*

The electron paramagnetic resonance spectra of Mn^{2+} ions in lithographic stone were examined. The following constants of the spin Hamiltonian were derived: $g = 2.002 \pm 0.001$, $D = 7.5 \pm 0.2$ mT and $E = 0.35 \pm 0.1$ mT. Next to the $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$ transitions and hyperfine forbidden transitions, other lines of the fine structure were identified. It was established that deformation of the samples produces a change in the EPR spectra which is manifested by changes of half-widths and shapes (as well as anisotropies) of individual lines of various transitions. The results enable an establishing of a relationship of the observed changes with the degree of deformation of the samples.

(Received 12 January 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Бюрен, „Дефекты в кристаллах”, Изд-во иностр. лит., Москва 1962, с. 584
2. A. M. Stoneham, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 909 (1966)
3. A. M. Stoneham, *J. Phys. C* **1**, 565 (1968)
4. A. A. Мокеев, *Физика твердого тела* **11**, 3597 (1969)
5. R. Parrot, G. Tronche, *Phys. Status Solidi* **41**, 217 (1970)
6. А. Абрагам, Б. Блини, „Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов”, Т. 1, Мир, Москва 1972, с. 651
7. К. К. Бредля, „Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела”, Мир, Москва 1972, с. 232
8. С. Н. Громыко, В. М. Мельник, И. Н. Францевич, *Порошковая металлургия* No 4, 87 (1981)
9. N. N. Tikhomirova, S. N. Dobryakov, I. V. Nikolaeva, *Phys. Status Solidi a* **10**, 593 (1972)
10. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. М. Добряков, Н. Я. Штейншейдер, А. К. Чирков, В. А. Губанов, „Интерпретация сложных спектров ЭПР”, Наука, Москва, 1957, с. 215.

GHDB-894

UDC 541.13:621.357.1

Original scientific paper

A TIME OPTIMAL ELECTRODEPOSITION OF METALS FROM A BATH WITH INSOLUBLE ANODE AND LIMITED VOLUME OF SOLUTION*

KONSTANTIN I. POPOV, MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, BRANISLAV Ž. NIKOLIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

and

VJEKOSLAV M. NAKIĆ

Institute of Electrochemistry ICTM, P. O. Box 815, YU-11001, Belgrade, Yugoslavia
(Received 21 September 1982; revised 28 January 1983)

A model of suboptimal regime of electrodeposition of metals has been developed and checked with experiments. Electrodeposition of copper has been used for this purpose. It was shown that the deposits obtained using the suboptimal and the constant current regimes are of the same quality, but the suboptimal regime provides a shorter deposition time.

The electrodeposition of metals by a pulsating current or overpotential lead to formation of more compact deposits than in the case of the deposition by the constant current or overpotential¹. This applies to the deposition from solutions with constant concentration of electrodeposited ions, e. g. plating processes. In electrowinning of metals and in charging of some chemical power sources, however, a concentration of the reacting species decreases with time. In these cases a maximum deposition rate in a potentiostatic regime occurs at overpotentials which correspond to the diffusion limiting current where rough and powdered deposits are obtained¹. On the other hand, relatively smooth deposits can be obtained by very high frequencies of pulsating overpotential (up to 10⁵ Hz) even at average current densities which are close or equal to the diffusion limiting current density². This is easily obtained in the laboratory size cells but difficulties arise on a practical scale because of the demands for a high power and a high speed potentiostat. In the galvanostatic deposition such regime can be approached by a stepwise decreasing pulsating current. Namely, it was shown³ that an average pulsating current gives smoother deposits than the corresponding constant current density. The purpose of this work is to show the conditions for a deposition of metals in a compact form a bath with an insoluble anode and a limited volume of solution. The conditions are specified as the suboptimal regime based on the stepwise decrease of a pulsating current.

* Presented at 32nd I. S. E. Meeting, Dubrovnik/Cavtat.

EXPERIMENTAL

Copper has been deposited onto a platinum electrode (surface area 4.0 cm²) from a solution containing 0.25 mol/dm³ CuSO₄ and 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ in an open cell (volume 20 cm³) at room temperature. A Wincler platinum electrode was used as the counter electrode. The reference electrode was made of electrolytic copper. A deposition was performed by constant current, pulsating current and pulsating overpotential. All experiments were carried out till the time when the actual concentration of copper ions reached one half of the initial value ($C_0/2$). In the case of the pulsating overpotential (frequency 10³ Hz, average overpotential 0.25 V) the value of average current was measured. The experiment ended at the time when $I = I_0/2$.

The galvanostatic experiments were done in two steps. First, the $\eta - t$ dependence for the constant current $I_0/2$ was established. That enabled to obtain the transition time and the corresponding overpotential. Then, the same experiment was repeated. A deposition was stopped at the overpotential corresponding to the transition time and a quality of the deposit was examined and a microphotography made. In same way, the transition times and the overpotentials for the average pulsating currents of 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 and 0.5 I_0 were determined. In the second experimental step a deposition was performed in the suboptimal regime by the pulsating current. At the moment when the overpotential reached the value corresponding to the transition time for the starting average pulsating current 0.9 I_0 the current was reduced to the next lower step 0.8 I_0 and so on. The procedure was ended up with the transition overpotential for the average pulsating current 0.5 I_0 . All photomicrographs were taken under magnification 10 ×.

RESULTS AND DISCUSSION

It is known⁴ that the diffusion limiting current in the potentiostatic deposition (insoluble anode, limited volume of solution) varies with time according to:

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{SD}{\delta V} t \right) \quad (1)$$

with

$$t_{1/2} = \frac{\delta V}{SD} \ln 2. \quad (2)$$

A time dependence of the average current in the pulsating overpotential deposition is given in Fig. 1. It is obvious that the current change obeys the eq. (1) with the half time of the reaction $t_{1/2} = 132$ min. During the galvanostatic deposition the change of the concentration is given by

$$dC/dt = - I/z FV$$

which gives

$$C = C_0 - It/zFV. \quad (3)$$

The largest constant current which can reduce the concentration from C_0 to $C_0/2$ is obviously $I_0/2$. Taking into account that

$$I_0 = SzFDC_0/\delta$$

and substituting C and I in eq. (3) with $C_0/2$, and $I_0/2$ respectively, one obtains the minimum time for the concentration change from C_0 to $C_0/2$ in the galvanostatic constant current regime

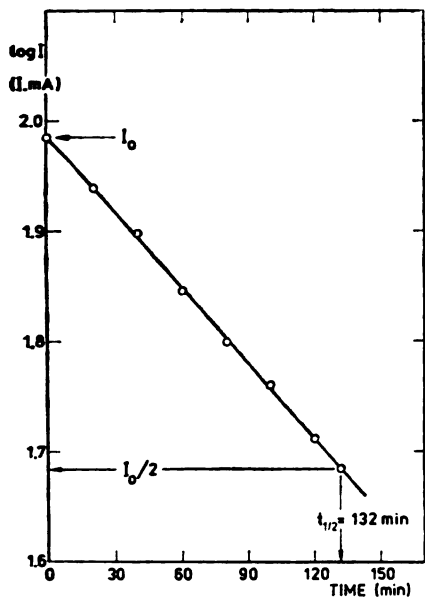


Fig. 1. Time dependence of the log I in the pulsating overpotential deposition (frequency 10^3 Hz, pause to pulse ratio 1).

$$t_{1/2}^G = \delta V / SD. \tag{4}$$

From eqs (2) and (4) it follows that,

$$t_{1/2} \approx 0.69 t_{1/2}^G. \tag{5}$$

The values of $t_{1/2}$ determined from Figs 1 and 2, are 132 and 208 min, respectively, give the ratio

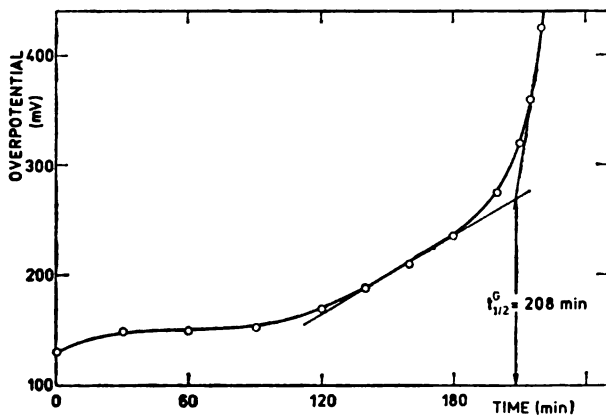


Fig. 2. Time dependence of the overpotential in the galvanostatic constant current regime ($I = I_0/2 = 47$ mA).

$$t_{1/2} = 0.64 t_{1/2}^G$$

which is in good agreement with a prediction of eq. (5).

Deposition times in the suboptimal regime described in the experimental part (a stepwise decrease of an average pulsating current) can be calculated from the equation

$$nC_0 = (n+0.1)C_0 - \frac{nSDC_0}{\delta V} t_n \quad (6)$$

which is a generalized form of eq. (3), where $n = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.9 . One can choose some other stepwise decrease of pulsating current. In general, the smaller the average current step the suboptimal regime becomes closer to the optimal one.

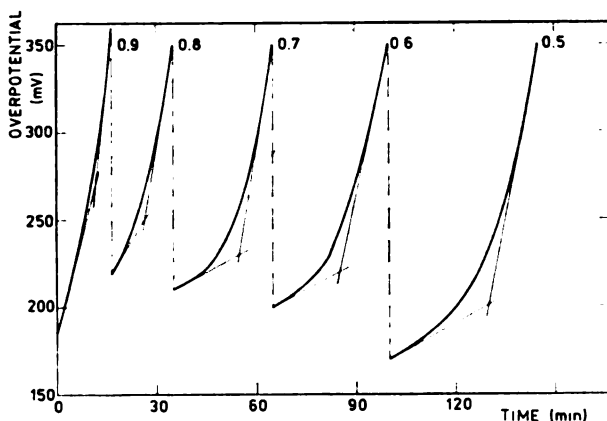


Fig. 3. Transition times and overpotentials for different I/I_0 ratios in the suboptimal regime i. e. the stepwise decrease of the pulsating current (frequency 100 Hz, pause to pulse ratio 1).

Fig. 3 gives a dependence of the average overpotential on the deposition time for assigned values of the average pulsating current, 100 Hz, pause to pulse ratio 1 (Fig. 4). Experimental data are represented by an full line (Fig. 4) while a dashed line depicts deposition times calculated from eq. (6).

Rearranging of eq. (6) gives

$$t_n = \frac{0.1 \delta V}{n SD} = \frac{0.1}{n} t_{1/2}^G \quad (7)$$

which provides the relation between $t_{1/2}^S$ and $t_{1/2}^G$ in the form

$$t_{1/2}^S = t_{0.9} + t_{0.8} + t_{0.7} + t_{0.6} + t_{0.5} = 0.1 t_{1/2}^G \left(\frac{1}{0.9} + \frac{1}{0.9} + \frac{1}{0.8} + \frac{1}{0.7} + \frac{1}{0.6} + \frac{1}{0.5} \right)$$

or

$$t_{1/2}^S \approx 0.75 t_{1/2}^G \quad (8)$$

Experimental values of $t_{1/2}^G$ from Figs 2 and 4, 208 and 144 min respectively, give the ratio of 0.7 which is in a good accordance with that predicted by eq. (8).

From eqs (2) and (7) one obtains,

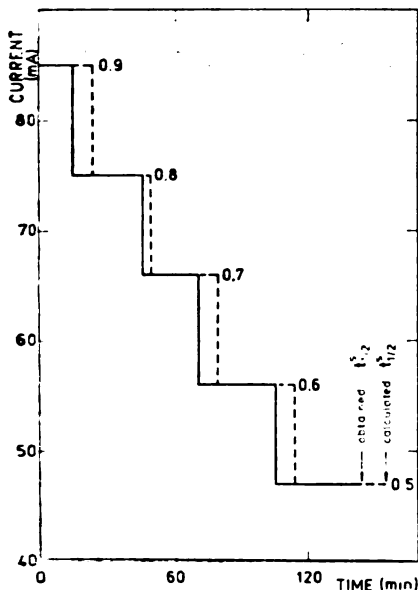


Fig. 4. The stepwise decrease of the pulsating current (100 Hz) in the suboptimal regime and the transition times: experimentally obtained (full line) and calculated (dashed line) from eq. (6) using $t_{1/2}^0$ from Fig. 2.

$$t_{1/2}^S \approx 1.09 t_{1/2}$$

which says that this kind of the suboptimal regime should be less effective than the optimal one for about 9%. Experimental values of $t_{1/2}$ and $t_{1/2}^S$ from Figs 1 and 4, 132 and 144 min respectively, give the same ratio number.

Microscopic examinations of the deposits obtained by the constant current galvanostatic regime ($I = I_0/2 = 47$ mA, deposition time $t_{1/2}^G = 208$ min) and to suboptimal pulsating current regime described previously (initial average current $0.9 I_0 = 84.6$ mA, 100 Hz, pause to pulse ratio 1, $t_{1/2}^S = 144$ min) show that the deposits are practically of the same quality. This is in agreement with the recent results which show that the deposits obtained by a pulsating current are always less rough than those obtained by the constant current, regardless of the current densities ratio⁵.

We conclude that a suitable suboptimal regime can accelerate a metal electrodeposition process with no harmful effects on the quality of deposits. This is also valid for electroplating processes with an insoluble anode. Perhaps the most important point is the possibility of the zinc-silver storage batteries fast charging with no dendrite formation by means of this kind of the suboptimal regime.

NOMENCLATURE

- C — concentration
- C⁰ — bulk concentration
- D — diffusion coefficient
- F — Faraday constant
- I — current
- I₀ — initial limiting diffusion current
- S — electrode surface area
- t — time

- $t_{1/2}$ — half time in potentiostatic conditions
- $t_{1/2}^0$ — half time in galvanostatic conditions
- $t_{1/2}^S$ — half time in suboptimal regime
- V — volume of solution
- Z — number of electrons
- δ — thickness of the diffusion layer
- η — overpotential

ИЗВОД

ЈЕДАН ВРЕМЕНСКИ СУБОПТИМАЛАН РЕЖИМ ТАЛОЖЕЊА МЕТАЛА ИЗ КУПАТИЛА ОГРАНИЧЕНЕ ЗАПРЕМИНЕ УЗ НЕРАСТВОРНЕ АНОДЕ

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ,
БРАНИСЛАВ Ж. НИКОЛИЋ и ВЈЕКОСЛАВ М. НАКИЋ*

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, њ. њр. 494,
11001 Београд и *Институт за електрохемију ИХТМ, њ. њр. 815, 11001 Београд*

Развијен је временски субоптимални режим таложења метала из ограничене запремине раствора уз нерастворне аноде, заснован на степенастом смањењу густине пулсирајуће струје. На примеру таложења бакра је показано да се талог истог квалитета може добити овим режимом за краће време него при таложењу константном струјом.

(Примљено 21. септембра 1982; ревидирано 28. јануара 1983)

REFERENCES

1. A. R. Despić, K. I. Popov, *Mod. Aspects Electrochem.* **7**, 199 (1972)
2. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *J. Appl. Electrochem.* **6**, 365 (1976)
3. K. I. Popov, M. D. Maksimović, B. M. Ocokoljić, B. J. Lazarević, *Surf. Technol.* **11**, 99 (1980)
4. J. O'M. Bockris, *Mod. Aspects Electrochem.* **1**, 260 (1954)
5. K. I. Popov, M. D. Maksimović, S. S. Djokić, *Surf. Technol.* **14** 323 (1981).

INVESTIGATION OF HYDROXYBENZENE — CALCIUM, STRONTIUM
AND BARIUM COMPLEX COMPOUNDS

DRAGAN S. VESELINOVIC

*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, Yugoslavia*

(Received 2 September 1982)

It has been found by using the ion exchange method that calcium, strontium and barium form with hydroxybenzene complex compounds of low stability. Determinations were performed at a constant ionic strength of the solution $\mu = 0.016$. Calcium and hydroxybenzene form a complex $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ with the stability constants $\log \beta_1 = 1.71, 1.35$ and 1.09 at $20, 30$ and 40°C , respectively. The following thermodynamic data have also been determined: $\Delta H = -59.8$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = -9.60$ kJ/mol, -7.84 kJ/mol and -6.53 kJ/mol at $20, 30$ and 40°C , respectively, and $\Delta S^\circ = -0.17$ kJ/mol·K. The strontium — hydroxybenzene complex $[\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ has the stability constant values, $\log \beta_2 = 3.63, 3.48$ and 3.32 at $20, 30$ and 40°C , respectively and the thermodynamic data $\Delta H = -29.0$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = -20.4$ kJ/mol, -20.2 kJ/mol and -19.9 kJ/mol at $20, 30$ and 40°C , respectively, and $\Delta S^\circ = -0.03$ kJ/mol·K. The barium — hydroxybenzene complex $[\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ whose stability constant is $\log \beta_2 = 3.88, 3.70$ and 3.57 at $20, 30$ and 40°C , respectively, has the following thermodynamic data $\Delta H = -29.1$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = -21.8$ kJ/mol, 21.5 kJ/mol and -21.4 kJ/mol at $20, 30$ and 40°C , respectively, and $\Delta S = -0.03$ kJ/mol·K.

No data on complex formation between hydroxybenzene and calcium, strontium and barium ions are to our knowledge found in the literature. Our previous investigations⁵ have shown that a $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ complex is formed in the reaction between calcium and hydroxybenzene.

EXPERIMENTAL

Calcium, strontium and barium concentrations were measured by using atomic absorption spectrometers Perkin-Elmer, models 370 and 403.

All the pH-metric measurements were performed on a pH-meter pHM 28 Radiometer, Copenhagen.

The reagents used in the work, all *p. a.* grades, were: hydroxybenzene, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and NaOH , Merck, cation exchanger Dowex 50 and potassium biphthalate, Fluka AG, as well as buffer solutions: S 1001 and S 1231, Radiometer, Copenhagen.

The method and technique described in our previous paper⁵ were used.

RESULTS

pH-Metric investigation of complex compounds

Formation of calcium, strontium and barium complexes with hydroxybenzene was studied by preparing metal salt and hydroxybenzene solutions of the same concentration (0.1 mol/dm^3)^{1,2} from which were then formed three types of mixtures: salt solution and hydroxybenzene, salt solution and water, and hydroxybenzene and water, by mixing equal volumes of component solutions or water. It is evident from Table I that the lowest pH values are obtained for salts and hydroxybenzene solutions mixtures.

TABLE I

Mixture	pH		
	Ca	Sr	Ba
Salt and $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	6.42	5.62	6.12
Salt and water	6.80	6.82	6.43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ and water		6.92	

The higher H^+ ion concentration in salt and hydroxybenzene solution mixtures as compared to the total concentration of the same ions in salt — water and hydroxybenzene — water solutions mixtures is ascribed to complex formation between metal ions and hydroxybenzene according to the reaction:



The composition of the formed complexes could not be determined by pH-metric or Job's method³ due to small differences in the pH values of solutions at different molar ratios of the components.

Determination of the composition and stability constants of the complexes by the ion exchange method

The investigation was performed by Schubert's method⁴ modified for these systems in our earlier work⁵. Also, the data obtained for the calcium and hydroxybenzene complex⁵ were corrected by the hydroxybenzene dissociation constant value determined earlier⁶.

Experiments were carried out at 20, 30 and 40° using 3 series of solutions, each containing 50 cm³ volumes of 3 solutions with 0.1 g of ion exchanger prepared according to Schubert's method. Each solution actually contained 0.002 mol/dm³ of strontium or barium nitrate and 0.01 mol/dm³ NaOH (purified to remove sodium carbonate, then standardized by using potassium biphthalate). Hydroxybenzene concentrations in the investigated Sr complex were 0.40, 0.30 and 0.20 mol/dm³ and those in the Ba complex 0.30, 0.26 and 0.13 mol/dm³. The ionic strength was first adjusted with NaOH to 0.016 at a pH = 8.60 and the solutions were then constantly shaken for 15 min. Solutions from the first series were thermostated at 20°, those from the second at 30° and from the third at 40 ± 0.5° for at least 30 min.

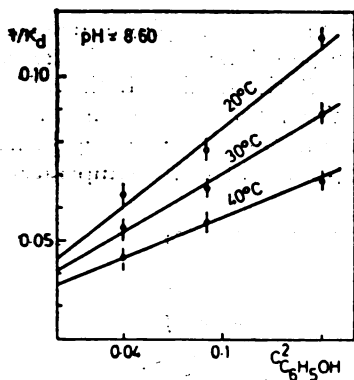


Fig. 1. Dependence of the distribution coefficient of strontium on the hydroxybenzene concentration square

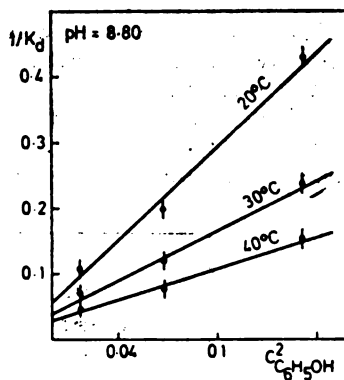


Fig. 2. Dependence of the distribution coefficient of barium on the hydroxybenzene concentration square

Determination of Sr and Ba in the 0.40 mol/dm³ hydroxybenzene solution has shown negligible contents of these elements.

By using the modified Schubert equation for determination of K_d^0 , diagrams were drawn for a $1/K_d$ dependence on the square of hydroxybenzene concentration in the investigated solutions, as shown in Figs 1 and 2.

Intercepts of the obtained straight lines represent $1/K_d^0$ values. As it is seen in the figure, deviation of the points from the straight lines is the highest for Sr and Ba at 20°. The deviation being lower than the standard deviation (± 0.003 $1/K_d$ for Sr, ± 0.016 $1/K_d$ for Ba, as shows by the vertical lines intersecting the points) the straight line is within the measurement error. The deviation was corrected by the least squares method and shown, for comparison with the previously obtained results, as K_d cor in Table II.

TABLE II. Values of the distribution coefficients of Sr and Ba at different temperatures and different hydroxybenzene concentrations

$t^\circ\text{C}$	$K_{d, \text{exp}}$			K_d^0	$K_{d, \text{cor}}$		
	1	2	3		1	2	3
20	8.93	12.8	15.7	22.2	9.17	12.3	16.4
30	11.2	14.9	18.5	24.4	11.2	14.7	18.9
40	14.5	17.9	22.1	27.0	14.3	18.0	22.0

1. 0.4000 mol/dm³, 2. 0.2600 mol/dm³, 3. 0.2000 mol/dm³ C₆H₅OH

Barium

$t^\circ\text{C}$	$K_{d, \text{exp}}$			K_d^0	$K_{d, \text{cor}}$		
	1	2	3		1	2	3
20	2.30	5.05	9.09	18.2	2.44	4.76	10.5
30	4.13	8.40	13.7	25.0	4.29	7.87	15.6
40	6.49	12.8	20.4	33.3	6.67	12.2	22.7

1. 0.3900 mol/dm³, 2. 0.2600 mol/dm³, 3. 0.1300 mol/dm³ C₆H₅OH

K_d^0 and K_d corr values from Table II were used for graphical determination of the relative stability constant of the complex. The slope of the straight lines on the diagram in Figs 3 and 4, $n = 2$, shows that both Sr and Ba form with hydroxybenzene complexes with the ratio 1:2, i.e. Sr: $C_6H_5O^- = 1:2$ and Ba: $C_6H_5O^- = 1:2$. Intercepts on the ordinate represent relative stability constants of the complex, $\log \beta'_2$, at different temperatures.

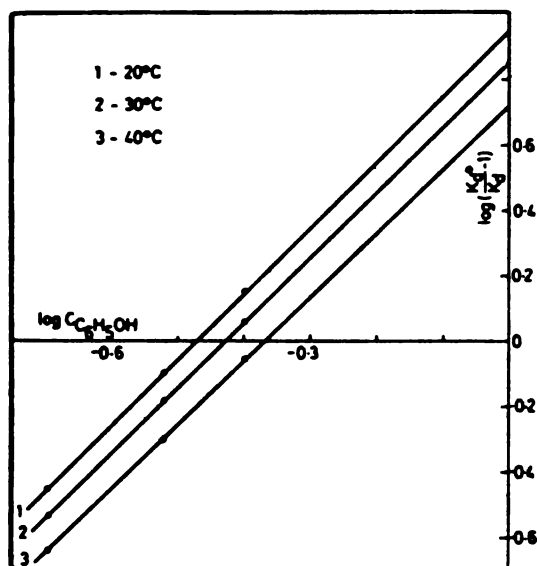


Fig. 3. Schubert's method for determination of the relative stability constant of the strontium-hydroxybenzene complex

The total concentration stability constant, β_2^t , of the complexes has been calculated from the expression given in the previous paper⁵ and the thermodynamic stability constant, β_2 , from the expression:

$$\beta_n = f_{2-n} / f_{2+} f_{-}^n,$$

where n is the number of hydroxybenzene ions in the complex, f_{2-n} is the activity factor of the complex, f_{2+} and f_{-} are, respectively, factors of Sr^{2+} and Ba^{2+} ions in hydroxybenzene. The results are presented in Table III.

The thermodynamic functions have been calculated from the stability constants of complexes at different temperatures. Enthalpy change has been determined graphically from the van't Hoff relation for the reaction isobar (Figs. 5 and 6). The change of the standard free energy at different temperatures and of standard entropy, has also been determined. The results obtained are shown in Table IV.

Calcium-hydroxybenzene complex

From the data for relative stability constants, β'_1 , of the calcium-hydroxybenzene complex⁵ at 20, 30 and 40° and hydroxybenzene dissociation con-

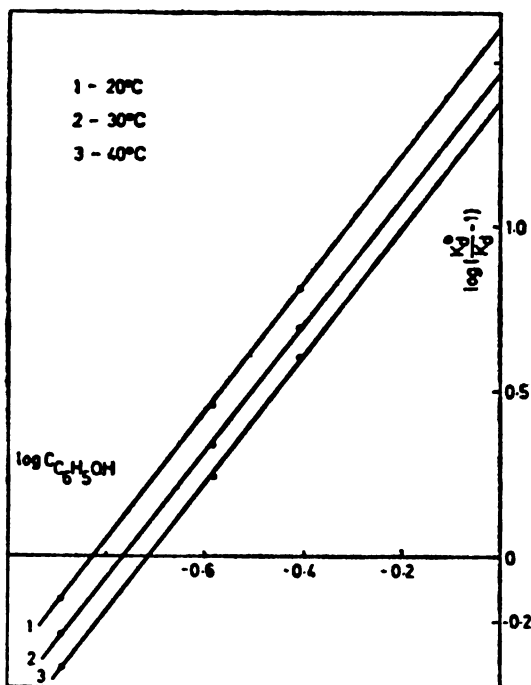


Fig. 4. Schubert's method for determination of the relative stability constant of the barium-hydroxybenzene complex

TABLE III. Values of the relative, concentration and thermodynamic stability constants of the complexes $[Sr(C_6H_5O)_2]$ and $[Ba(C_6H_5O)_2]$ at different temperatures

Strontium				
t°	β_2'	β_2^t	β_2	$\log \beta_2$
20	8.913	1784	4304	3.63
30	7.079	1222	2999	3.48
40	5.248	839.8	2098	3.32
Barium				
t°	β_2'	β_2^t	β_2	$\log \beta_2$
20	39.81	3175	7660	3.88
30	29.37	2018	4955	3.70
40	23.99	1526	3808	3.57

stant value⁶ we have calculated in the present work concentration and thermodynamic stability constants (Table V), as well as thermodynamic functions of the complex $[Ca(C_6H_5O)]^+$.

The dependence $\log \beta_1$ on $1/T$ is shown in Fig. 7 and the enthalpy, standard free energy and standard entropy change is given in Table VI.

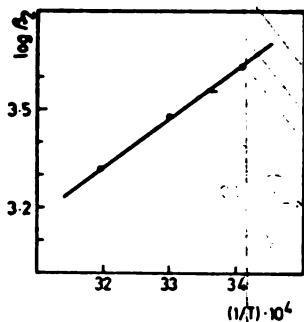


Fig. 5. Dependence of the thermodynamic stability constant of the strontium-hydroxybenzene complex on temperature

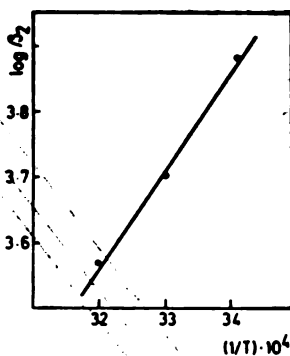


Fig. 6. Dependence of the thermodynamic stability constant of the barium-hydroxybenzene complex on temperature

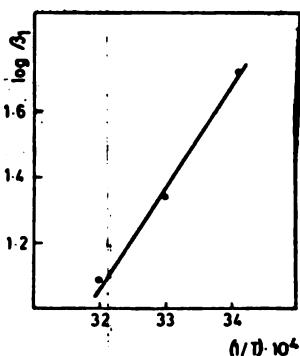


Fig. 7. Dependence of the thermodynamic stability constant of the calcium-hydroxybenzene complex on temperature

TABLE IV. Values of the standard entropy, enthalpy and standard free energy at different temperatures, for the complexes $[\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ and $[\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$

Strontium			
t°	ΔF° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol·K)
20	-20.4		
30	-20.2	-29.0	-0.03
40	-19.9		
Barium			
t°	ΔF° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol·K)
20	-21.8		
30	-21.5	-29.1	-0.03
40	-21.4		

TABLE V. Values of the relative, concentration and thermodynamic stability constants of the complex $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$, at different temperatures

t°	β_1'	β_1^c	β_1	$\log \beta_1$
20	1.062	28.6	51.4	1.71
30	0.569	12.4	22.6	1.35
40	0.507	6.71	12.3	1.09

TABLE VI. Values of the standard entropy, enthalpy and standard free energy at different temperatures, for the complex $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$

$t^\circ\text{C}$	ΔF° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol·K)
20	-9.60		
30	-7.84	-59.8	-0.17
40	-6.53		

DISCUSSION

Our investigations have shown that Ca(II), Sr(II) and Ba(II) form with hydroxybenzene complexes $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$, $[\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ and $[\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ which have relatively low stability constants.

Since no data on these complexes have been found in the literature, we have compared their stability constants with those of these metal complexes with other organic ligands⁷. The $\log \beta_1$ values of the calcium complexes vary in the interval 0.8–3.96, and $\log \beta_2$ values of the strontium complexes in the interval 1.89–2.85. Only the $\log \beta_2$ values for the barium complexes with acetylacetonate and its derivatives are relatively high: 9.0 and 8.0, but no similar data for these complexes have been found in the literature. However, the literature values for $\log \beta_1$ of barium complexes are low, and vary in the interval 0.08–3.60. Our results also vary within these limits.

The values of thermodynamic functions show that the complex formation reaction is a spontaneous exothermal process with lowered entropy of the final state of the system in the temperature range from 20 to 40°C.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА ХИДРОКСИБЕНЗЕНА СА ЈОНИМА КАЛЦИЈУМА, СТРОНЦИЈУМА И БАРИЈУМА

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДУШАН Л. МАЛЕШЕВ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Институт за физичку хемију, Фармацевтски факултет, Београд

Применом методе јонске измене нађено је да у базној средини хидроксибензен формира комплексе са јонима Ca(II), Sr(II) и Ba(II). Одређене су константе стабилности, састав и термодинамичке функције реакције образовања ових комплекса. Сва мерења су вршена на јонској јачини $\mu = 0,016$. Калцијум и хидроксибензен формирају комплекс $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ са константама стабилности $\log \beta_1$: 1,71 на 20°, 1,35 на 30° и 1,09 на 40°. Одређене су следеће термодинамичке величине: $\Delta H = -59,8$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = -9,60$ kJ/mol на 20°, $-7,84$ kJ/mol на 30° и $-6,53$ kJ/mol на 40°. $\Delta S^\circ = -0,17$ kJ/mol·K. Стронцијум и хидроксибензен формирају комплекс $[\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ са константама стабилности $\log \beta_2$: 3,63 на 20°, 3,48 на 30° и 3,32 на 40°. Термодинамичке величине су: $\Delta H = -29,0$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = -20,4$ kJ/mol на 20°, $-20,2$ kJ/mol на 30° и $-19,9$ kJ/mol на 40°. $\Delta S^\circ = -0,03$ kJ/mol·K. Баријум и хидроксибензен формирају комплекс $[\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ са константама стабилности $\log \beta_2$: 3,88 на 20°, 3,70 на 30° и 3,57 на 40°. Термодинамичке величине су: $\Delta H = -29,1$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = -21,8$ kJ/mol на 20°, $-21,5$ kJ/mol на 30° и $-21,4$ kJ/mol на 40°. $\Delta S^\circ = -0,03$ kJ/mol·K.

(Примљено 2. септембра 1982)

REFERENCES

1. S. K. Siddhanta, S. N. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.* **35**, 339 (1958)
2. D. Veselinović, M. Šušić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **30**, 79 (1965)
3. P. Job, *Ann. Chim.* **9**, 113 (1928)
4. J. Schubert, *J. Phys. Chem.* **56**, 113 (1952)
5. D. Veselinović, D. Malešev, Lj. Basarić—Dinić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 511 (1979)
6. D. Veselinović, D. Malešev, *Ibid.* **47**, 347 (1982)
7. A. E. Martell, „Stability Constants of Metal-Ion Complexes“, Sect. II, The Chem. Soc., Special Publication No 17, Burlington House, London 1964.

КИНЕТИЧКО-КАТАЛИТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ НАТРИЈУМТИОСУЛФАТА, ЦИСТЕИНА, АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ И КАЛИЈУМФЕРОЦИЈАНИДА ПРИМЈЕНОМ ГРАФИТНЕ РАДНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

РЕФИК М. ЗЕЈНИЛОВИЋ

Металуршки факултет Универзитета у Титограду, 81000 Титоград

МИРОСЛАВ Н. ТУРЧИЋ и НИКОЛА Ј. МАРЈАНОВИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

(Примљено 2. јуна 1982; ревидирано 27. децембра 1982)

Изложени су резултати испитивања кинетичко-каталитичких реакција оксидације у условима да се електродна реакција одиграва на брзо поларизованој радној електроди. Кинетичко-каталитичке реакције су проучаване амперометријом при брзој промјени потенцијала, са системом јод/јодид као каталитичким агенсом, док су као супстрати коришћени натријумтиосулфат, L(+)-цистеин, L(+)-аскорбинска киселина и калијумфероцијанид. На основу резултата испитивања показано је да се овим поступком наведени супстрати могу појединачно одређивати. Испитивани супстрати показују кинетичко-каталитичку активност на графитној електроди која се у свим случајевима може описати линеарном функцијом.

У основи овог рада је амперометрија при брзој промјени потенцијала или описно, електрохемијска или електроаналитичка метода код које се мјери струја у систему у зависности од потенцијала радне електроде, при чему се потенцијал линеарно или триангуларно мијења у функцији времена. Ова метода се у литератури означава на више начина. Према номенклатури Комисије за електроаналитичку хемију¹, предложени су називи Chronoamperometry with linear potential sweep или Potential chronoamperometry, скраћено PSCA (што користимо у даљем тексту). По мишљењу аутора, овој методи на нашем језику најбоље одговара назив „Амперометрија при брзој промјени потенцијала“.

У експерименталном дијелу овог рада испитивани су кинетичко-каталитички просеци у којима се као каталитички агенс користи систем јод/јодид, при чему се у електродној реакцији дешава оксидација јодида, а у хемијској реакцији — редукација јода.

За редукацију јода, насталог у хемијској реакцији, као редукујући супстрати коришћени су: натријумтиосулфат, L(+)-цистеин, L(+)-аскорбинска киселина и калијумфероцијанид.

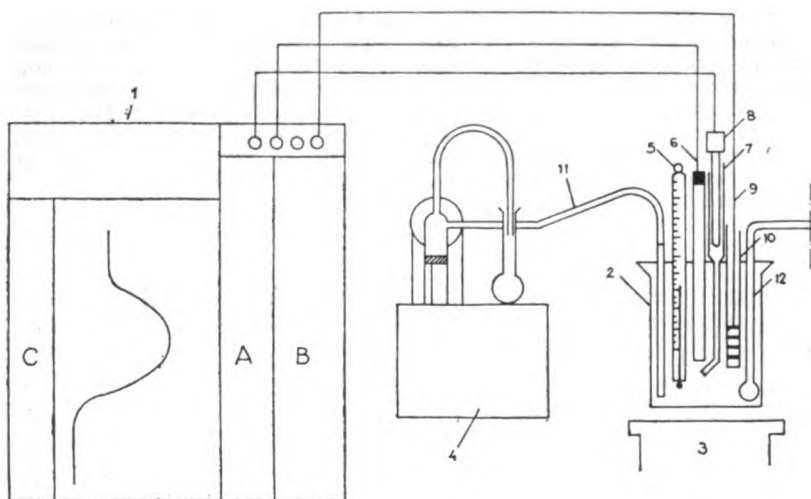
Редокс-систем јод/јодид одређиван је кулонометријски²⁻⁵, поларографски^{3,5} и помоћу PSCA⁷ на платинској електроди. Родокс систем тетратионат/тиосулфат одређиван је поларографски^{3,8} и помоћу PSCA⁷ на платинској електроди. Редокс систем L(+)-цистин/L(+)-цистеин одређиван је поларо-

графски³, волуметријски¹³ и помоћу PSCA⁷ на платинској електроди. Редокс-систем L(+)-деhidроаскорбинска киселина/L(+)-аскорбинска киселина одређиван је директном⁹ и индиректном⁵ кулонометријском титрацијом, поларографски³, PSCA¹⁰ примјеном стационарне електроде живине капи и PSCA⁷ примјеном платинске електроде. Редокс систем ферицијанид/фероцијанид одређиван је хронопотенциометријски¹¹, кулонометријски⁵ и PSCA^{7,12} на платинској електроди.

Кинетичко-каталитички процеси у анодној области потенцијала на електроди од чврстог графита до сада нијесу изучавани.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

Сва испитивања у овом раду изведена су са апаратуром у чијој основи је био универзални електроаналитички инструмент Electroskan TM-30, Beckman, док се електродни систем састојао из планарне диск-електроде од чврстог графита WM-40 Radelkis, zasiћене каломелове електроде Beckman и помоћне платинске спиралне електроде. Схема апаратуре на којој су вршена испитивања дата је на сл. 1. Као електроаналитичка ћелија служила



Слика 1 Figure

Функционална схема склопа апаратуре за PSCA мјерења. Schematic presentation of the PSCA measuring apparatus. 1. Beckman Electroskan, 2. Електроаналитичка ћелија (electroanalytical cell), 3. Магнетна мјешалица (magnetic stirrer), 4. Аутоматска бирета ABU 12, Radiometer (automatic burette), 5. Термометар (thermomater), 6. Радна електрода (working electrode), 7. Лугинова капилара и електролитички мост (Luggin capillary and electrolytic bridge), 8. Референтна електрода (reference electrode), 9. Помоћна електрода (auxiliary electrode), 10. Ahlin-ова цијев (Ahlin tube), 11. Тефлонска капилара за додавање раствора (Teflon capillary for solution feed), 12. Цијев за распршивање азота (nitrogen bubbling tube).

је стаклена посуда чији је горњи отвор затворен поклопцем у коме се налазе отвори за електроду. Помоћна електрода је раздвојена од основног дијела испитиваног раствора помоћу Ahlin-ове цијеви. Кисеоник је из испитиваних раствора уклоњен помоћу азота.

У раду су употребљаване сљедеће хемикалије: натријумтисулфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) р. а. Merck, L(+)-аскорбинска киселина р. а. Merck; калијумфероцијанид ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) р. а. Merck, L(+)-цистеин, за биохемију, Merck, калијумјодид, неутрални, р. а. Merck, сирћетна киселина, р. а. Merck и натријумхидроксид, р. а. Zaklady Chemiczne Oswiecim. Остале хемикалије које су у раду коришћене као помоћне, биле су аналитичке чистоте.

Сви раствори који су коришћени у овом раду справљани су у води која је прво де-стилована, затим дејонизована пропуштањем преко стуба катјонског и ајонског измјењивача јона.

Као помоћни (основни) електролит за сва одређивања коришћен је $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ацетатни пуфер, чији се рН кретао у границама 4,86 до 4,83. Раствор је прављен мијешањем једнаких запремина 2 mol/dm^3 раствора сирћетне киселине и 1 mol/dm^3 раствора натријумхидроксида.

Раствори калијумјодида (генераторског електролита) прављени су, непосредно прије анализе, растварањем чврстог осушеног калијумјодида у помоћном електролиту или у раствору одређиване супстанције. На овај начин су припремани раствори генераторског електролита концентрација 10 mmol/dm^3 . Раствори мањих концентрација добијани су разблаживањем. Раствори одређиваних супстанција припремани су у помоћном електролиту или уз додаток калијумјодида.

Основни раствори натријумтисулфата садржали су 100 mmol/dm^3 , а припремани су растварањем чврсте соли у помоћном електролиту, и уз додаток $0,1 \text{ g}$ натријумкарбоната ради стабилизације раствора. Ови раствори су чувани у тамним боцама у хладњаку. Раствори мањих концентрација припремани су, непосредно прије стандардизације и употребе, разблаживањем са чистим помоћним електролитом или уз додаток калијумјодида.

Раствори аскорбинске киселине концентрације 100 и 10 mmol/dm^3 припремани су, непосредно прије стандардизације и употребе, растварањем чврсте аскорбинске киселине у помоћном или генераторском електролиту и уз додаток комплексона III (1 mmol/dm^3) ради стабилизације раствора.

Раствори L(+)-цистеина концентрације 100 и 10 mmol/dm^3 припремани су, непосредно прије употребе, растварањем чврстог L(+)-цистеина у помоћном електролиту или уз додаток калијумјодида.

Раствори калијумфероцијанида 100 и 10 mmol/dm^3 припремани су, непосредно прије употребе, растварањем чврсте соли у помоћном електролиту или уз додаток калијумјодида.

Раствори прве три одређиване супстанције стандардизовани су индиректним кулонометријским одређивањем електрогенерисаним јодом. Кулонометријска одређивања су изведена при константној струји у генераторском електролиту (калијумјодиду) концентрације $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Завршна тачка кулонометријских одређивања индицирана је бимперометријски, паром индиферентних платинских електрода поларизованих разликом потенцијала од 150 mV .

Кулонометријски одређиване концентрације раствора натријумтисулфата биле су између $100,20$ до $100,35 \text{ mmol/dm}^3$ са коефицијентима варијације од $0,15$ до $0,20\%$, а раствора аскорбинске киселине показала су да се коришћена чврста аскорбинска киселина може сматрати примарним стандардом. Ова одређивања изведена су са репродуктивношћу од $0,15\%$, изражена као коефицијент варијације.

Кулонометријска стандардизација раствора L(+)-цистеина концентрације 100 и 10 mmol/dm^3 показала је да је вјероватно услјед издвајања сумпора раствор цистеина, изгледа као концентрованији 20 и $27,7\%$ због разградње цистеина. Како се постиже веома оштра завршна тачка у обје титрације може се констатовати да и ова распадна супстанција реагује довољно великом брзином са јодом а такође као и цистеин не реагује са електродом у PSCA одређивањима. Због тога су сва испитивања рачуната са кулонометријски одређеном концентрацијом цистеина (рачунато на L(+)-цистеин).

Раствори калијумфероцијанида нису стандардизовани (примарни стандард).

При одређивању криве струја-потенцијал, потенцијал је саопштан у опсегу од 0 до $+1 \text{ V(ЗКЕ)}$ у анодном смјеру. Брзина промјене потенцијала w је износила 100 mV/s .

Послијак: У електроаналитичку ћелију одмјери се 20 cm^3 генераторског електролита у који се из аутоматске бирете додаје раствор одређиваних супстанција направљен у помоћном електролиту уз додаток калијумјодида, тако је концентрација генераторског електролита тј. калијумјодида константна, јер се у испитиваном раствору и ћелији налазе исте концентрације генераторског електролита. Прва крива струја-потенцијал односи се на концентрацију генераторског електролита. Послије сваког додатка око $0,5 \text{ cm}^3$ испитиваног раствора снима се крива струја-потенцијал до укупне запремине $2,5 \text{ cm}^3$.

Послије сваког суцесивног додавања раствора супстрата, концентрације супстрата рачунају се из разблажења по формули:

$$C_s = C_0 \frac{V_s}{20 + V_s} \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$$

гдје је: C_s — концентрација испитиваног раствора супстрата (mmol/dm³), C_0 — концентрација основног раствора супстрата (mmol/dm³) и V_s — инкремент основног раствора супстрата (cm³).

Концентрација супстрата се мјенја у опсегу од 0 до 11,11 и 0 до 1,111 mmol/dm³, тј. пет тачака је коришћено за одређивање зависности између струје, мјерене на максимуму криве струја-потенцијал и концентрације супстрата.

По завршеном одређивању, непосредно прије следећег одређивања, изведена је регенерација графитне (радне) електроде, која се састоји у чисто механичком третману за разлику од припреме платинске електроде, која се састоји и у механичком и хемијском третману. Платинска електрода се до сада углавном користила као радна електрода у електроодним реакцијама оксидације.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА

На основу експерименталних података методом најмањих квадрата одређени су аналитички облици зависности између концентрације супстрата и струје мјерене на максимуму криве струја-потенцијал. Ови параметри су дати у облику коефицијената a , b и r из линеарне функције облика:

$$i_k = a_1 c + b_1$$

гдје је: i_k — струја мјерена на максимуму (μA), a_1 — коефицијент правца ($\mu\text{A} \cdot \text{dm}^3/\text{m mol}$), c — концентрација (mmol/dm³), b_1 — одсјечак на i осни (μA) и r — коефицијент корелације (1). Резултати су дати као средње вриједности из најмање три мјерења у табелици I.

У свим одређивањима квантитативни аналитички параметри су изаражани и као бездимензионална величина односа струје у систему (i_k) према струји генераторског електролита (i_g) и дати су као средње вриједности коефицијената a_0 , b_0 и r у функцији:

$$i_k/i_g = a_0 c_i + b_0.$$

Бездимензиона функција уведена је ради елиминисања неких експерименталних грешака и по аналогији у складу са литературним подацима.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултат PSCA кинетичко-каталитичког одређивања испитиваних супстрата и KJ.
Results of PSCA kinetic-catalytic determination of investigated substrates and KI.

Супстрат Substrate	Концентрација Concentration mmol/dm ³	Конц. KJ Conc. KI mmol/dm ³	a_1	b_1	r	a_0	b_0	r
Na ₂ S ₂ O ₈	0—11,11	10,0	70,94	1127	0,999	0,07	1,12	0,999
„	0—1,111	1,0	74,64	148,1	0,997	0,59	1,18	0,997
L(+)-AK	0—11,11	10	24,49	1208	0,998	0,02	1,01	0,998
„	0—1,111	1,0	18,32	97,93	0,996	0,18	0,97	0,996
KFC (II)	0—11,09	10,0	29,43	1040	0,999	0,03	1,02	0,999
„	0—1,113	1,0	37,83	153	0,991	0,26	1,02	0,991
L(+)-суз	0—9,255	10	78,76	1269	0,997	0,08	1,22	0,997
„	0—0,870	1,0	134	147	0,998	1,14	1,26	0,998

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

У PSCA одређивањима у оцјени резултата, као квантитативни параметри су коришћене вриједности струја на максимумима кривих PSCA (или њихови односи) и вриједности коефицијената у емпиријским функцијама. Као квалитативни параметри коришћене су вриједности потенцијала у карактеристичним тачкама кривих струја-потенцијал. У свим PSCA одређивањима, морамо нагласити да, вриједности струја имају много већи значај од вриједности потенцијала обзиром на тачност и репродуктивност са којима су ове величине одређиване. На примјер просјечна одступања струја у паралелним одступањима износила су око 4%, док су вриједности потенцијала одступала између 10 и 100 mV. Ове разлике потенцијала, посматране у оквиру PSCA, нијесу велике и неуобичајене, али су онсмогућиле сигурно поређење експерименталних и теоријских зависности изведених за кинетичко-каталиитичке процесе.

Утврђујући узроке нерепродуктивности мјерених и саопштаних потенцијала, закључили смо да потичу од неких експерименталних грешака нпр. неуједначене припреме графитне електроде, неједнаког отпора референтне електроде и електролитичке везе (Лугинове капиларе).

Кинетичко-каталиитички процес одређивања натријумтiosулфата електрогенерисаним јодом, који се одвија у условима PSCA, састоји се из сљедећих фаза: а) Електродна оксидација јодида до јода; б) Дифузија јодида ка радној електроди; с) Дифузија јода ка раствору; д) Реакција јода са натријумтiosулфатом у приелектродном слоју, при чему настају натријумтетратионат и јодид; е) Дифузија натријумтiosулфата (из раствора) ка електроди, односно приелектродном слоју; ф) Дифузија натријумтетратионата ка раствору; г) Поновна реакција јодида, насталог у фази; *h*) Са радном електродом. Ова фаза представља непосредан узрок настајања „додатне“ кинетичко-каталиитичке струје.

Вриједност потенцијала максимума који одговара реакцији натријумтiosулфата с јодом износи $E_{\max} = +0,640$ V према ЗКЕ (у литератури $+0,628$ V).

Тај процес се може описати системом од три парцијалне диференцијалне једначине које имају облик:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \cdot \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} + k C_Z C_0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \cdot \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} - k C_Z \cdot C_0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_Z}{\partial t} = D_Z \cdot \frac{\partial^2 C_Z}{\partial x^2} - k C_Z C_0 \quad (3)$$

гдје је: $C_R = C_{I^-}$, $C_0 = C_I$ и $C_Z = C_{Na_2S_2O_3}$ и $K = k_I C_Z^2$. Са D су означени одговарајући коефицијенти дифузије, а са k — константа брзине реакције.

Ако се у рјешење ових диференцијалних једначина према Savant-у и Vianelli-у¹⁵ и Rendles-у¹⁵ и Ševčík-у¹⁷:

$$i_k/i_g = K^{1/2}/0,446 a^{1/2}$$

уврсте вриједности за K добијају се вриједности које имају линеарну функцију.

Упоредњујући вриједност коефицијената правца из линеарних функција (таблица I) може се закључити да се опадањем апсолутне концентрације натријумтисулфата и калијумјодида вриједности коефицијената расту, што може да се образложи адсорпцијом супстрата на радној електроди при већим концентрацијама.

Према вриједностима за коефицијент корелације r , које су блиске јединици, постоји линеарна зависност између концентрације супстрата и кинетичко-каталитичке струје.

Процес кинетичко-каталитичког одређивања L(+)-аскорбинске киселине може се представити сљедећом схемом: i) Реакција аскорбинске киселине са позитивно поларизованом радном електродом, при чему настаје L-дехидроаскорбинска киселина; ii) Дифузија аскорбинске киселине ка радној електроди; iii) Дифузија дехидроаскорбинске киселине ка раствору.

Фазама i, ii, iii одговара крива приказана цртицама на сл. 2. a) Електродна оксидација јодида до јода; b) Дифузија јодида ка радној електроди; c) Дифузија јода ка раствору; d) Реакција јода са аскорбинском киселином, при чему настају јодид и дехидроаскорбинска киселина; e) Реакција јодида, насталог претходном реакцијом (d), са радном електродом. Ова реакција представља непосредан узрок настајања додатне кинетичко-каталитичке струје ($i_k - i_g$).

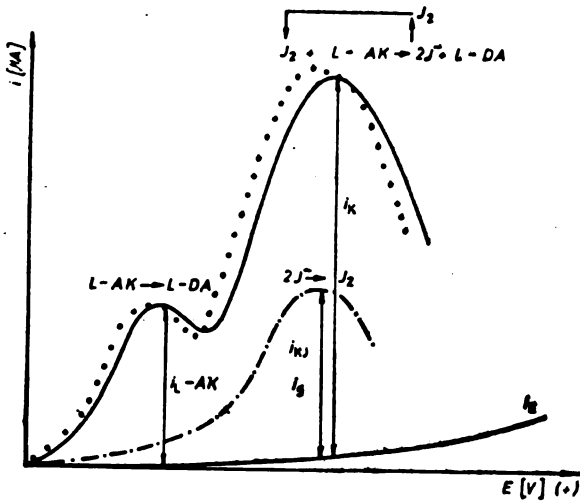
Оксидација јодида, без присуства аскорбинске киселине (фазе a, b, c) одговара крива приказана тачкама и цртама на сл. 2 а укупном кинетичко-каталитичком процесу — крива приказана пуном линијом. Крива приказана кружићима одговара кинетичко-каталитичкој реакцији овог система на платинској електроди, према подацима из литературе⁷.

За математичко дефинисање процеса кинетичко-каталитичког одређивања аскорбинске киселине у условима PSCA било би потребно ријешити систем од три диференцијалне једначине, који би имао облик као систем (1)–(3). При томе би трећа једначина описивала промјену концентрације аскорбинске киселине усљед електродне и хемијске реакције. Математички посматрано у овом случају проблем је далеко већи и за сада, овај се процес теоријски не може дефинисати, међутим, експериментални подаци показују линеарну функцију и у случају кинетичко-каталитичког одређивања натријумтисулфата.

Упоредњујући вриједности коефицијената правца из линеарних функција (таблица I) може се закључити да опадањем апсолутне концентрације аскорбинске киселине и калијумјодида вриједности коефицијената опадају што се може образложити да је адсорпција супстрата на радној електроди при већим концентрацијама мања него у случају кинетичко-каталитичког одређивања натријумтисулфата.

Према вриједностима за коефицијент корелације r које су блиске јединици, постоји линеарна зависност између концентрације супстрата и кинетичкокаталитичке струје.

Овдје се појављују два максимума криве струја-потенцијал. Први максимум одговара реакцији аскорбинске киселине с електродом и потенцијал максимума износи $E_{\max} = + 0,380 \text{ V}$ према ЗКЕ (у литератури $+ 0,440 \text{ V}$). Други максимум одговара реакцији аскорбинске киселине с јодом и потенцијал максимума износи $E_{\max} = + 0,620 \text{ V}$ према ЗКЕ (у литератури $+ 0,628 \text{ V}$).

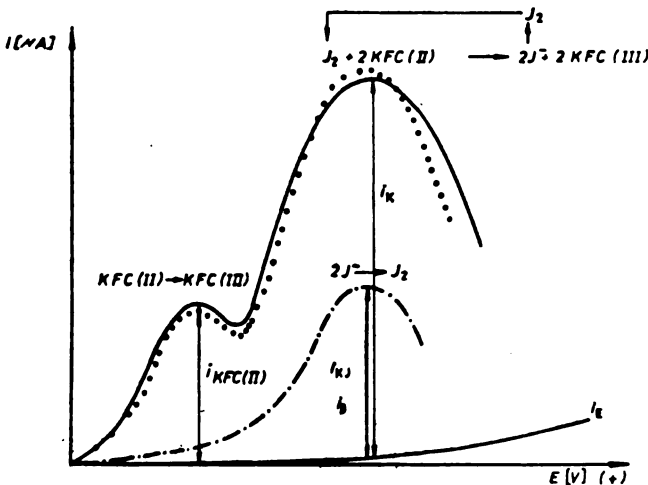


Слика 2 Figure
Изглед криве струја-потенцијал при PSCA кинетичко-каталитичком одређивању L-аскорбинске киселине (L-AK).

Процес кинетичко-каталитичког PSCA одређивања L(+)-цистеина може се приказати истом реакционом схемом као процес кинетичко-каталитичког одређивања натријумтисулфата, с тим што је продукт електродне и хемијске оксидације L-цистеина, L-цистин.

Вриједност потенцијала максимума који одговара реакцији цистеина с јодом износи $E_{max} = +0,660 \text{ V}$ према ЗКЕ (у литератури $+0,628 \text{ V}$).

Са смањењем концентрације обје компоненте, слично као у случају натријумтисулфата запажа се повећање релативних вриједности коефицијената правца. Релативне вриједности коефицијената правца веће су од аналогних величина у кинетичко-каталитичким одређивањима натријумтисулфата и аскорбинске киселине.



Слика 3 Figure
Изглед криве струја-потенцијал при PSCA кинетичко-каталитичком одређивању калијумфероцијанида (KFC II)

Процес кинетичко-каталитичког ПСА одређивања калијумфероцијанида може се описати идентичном реакционом схемом као процес кинетичко-каталитичког одређивања аскорбинске киселине. График струја-потенцијал, сл. 3, такође, има сличан облик као и график аскорбинске киселине. Крива приказана кружићима одговара кинетичко-каталитичкој реакцији овог система на платинској електроди, према подацима из литературе⁷.

Овдје се појављују два максимума криве струја-потенцијал. Први максимум одговара реакцији калијумфероцијанида с електродом и потенцијал максимума износи $E_{\max} = + 0,50 \text{ V}$ према ЗКЕ (у литератури $+ 0,466 \text{ V}$). Други максимум одговара реакцији калијумфероцијанида с јодом и потенцијал максимума износи $E_{\max} = + 0,608 \text{ V}$ (у литератури $+ 0,628 \text{ V}$).

Мањи коефицијенти правца при овим одређивањима могу се објаснити малом брзином хемијске реакције.

ЗАКЉУЧАК

Пошто се ради о малим концентрацијама испитиваног супстрата, а концентрација кинетичко-каталитичког агенса је константа, то се може сматрати да је хемијска реакција псевдомолекуларна, односно да је дебљина реакционог слоја мања од дебљине дифузионог слоја. Емпиријске функције су линеарне. За квантитативна одређивања овом методом може се примјенити апсолутна метода анализе.

S U M M A R Y

KINETIC-CATALYTIC DETERMINATION OF SODIUM THIOSULPHATE, CYSTEINE, ASCORBIC ACID AND POTASSIUM HEXACYANOFERRATE (II) USING P. S. C. A. AND A GRAPHITE WORKING ELECTRODE

REFIK M. ZEJNILOVIĆ, MIROSLAV N. TURČIĆ* and NIKOLA J. MARJANOVIĆ*

*Faculty of Metallurgy, University of Titograd, YU-81000 Titograd, and *Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

Results of an investigation of kinetic-catalytic oxidation reactions are described, where the electrode reactions take place on a fast polarized working electrode. The kinetic-catalytic reactions were followed by potential sweep chronoamperometry with iodine/iodide as the catalytic agent. The substrates were sodium thiosulphate, L(+)-cysteine, L(+)-ascorbic acid and potassium hexacyanoferrate(II). It is shown that by this procedure the mentioned substrates can be determined separately. The examined substrates show a kinetic-catalytic activity on the graphite electrode, which can be described by a linear function in all cases.

(Received 2 June 1982; revised 27 December 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Commission on Electroanalytical Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **45**, 81 (1976)
2. М. С. Јовановић, „Електроаналитичка хемија” Завод за издавање уџбеника СР Србија, Београд, 1967

3. G. W. Milner, „*The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes*“, Longmans, Green and Co., London-New York-Toronto, 1958
4. Г. Шарло, „*Методы аналитической химии*“, Изд-во Химия, Москва 1969
5. Н. Ј. Марјановић, „*Магистарски рад*,“ Технолошки факултет, Нови Сад, 1972
6. Т. Ј. Biegler, *Electroanal. Chem.* **6**, 373 (1963)
7. Н. Ј. Марјановић, *Докторска дисертација*, Технолошки факултет Нови Сад, 1979
8. C. C. Nyman, T. Salazar, *Anal. Chem.* **33**, 1467 (1961)
9. K. S. V. Santhanam, V. B. Krishnan, *Ibid.* **433**, 1943 (1961)
10. М. Н. Турчић, Н. Ј. Марјановић, М. С. Јовановић, *Зборник радова Технолошког факултета, Нови Сад* **6**, 167 (1975)
11. P. Delahay, C. C. Mattax, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 874 (1954)
12. A. Waser, E. Pungler, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **59**, 319 (1969)
13. J. P. Greenstein, M. Winitz, „*Chemistry of Amino Acids*“, John Wiley and Sons Inc. New York-London, 1961
14. Р. Зејнчловић, *Магистарски рад*, Технолошки факултет, Нови Сад 1978
15. J. Saveant, Coll. Vianelloe, in „*Advances in Polarography*“, ed. J. S. Langmuir, Pergamon Press, New York 1960
16. J. E. B. Rendles, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 327 (1948)
17. A. Ševčík, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **13**, 349 (1948)
18. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).

КИНЕТИЧКО-КАТАЛИТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ СМЈЕСА ОД ВИШЕ
 СУПСТРАТА

РЕФИК М. ЗЕЈНИЛОВИЋ

Металуршки факултет Универзитета у Титограду, 81000 Титоград

МИРОСЛАВ Н. ТУРЧИЋ и НИКОЛА Ј. МАРЈАНОВИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

(Примљено 2. јуна 1982; ревидирано 27. децембра 1982)

Дати су резултати испитивања кинетичко-каталитичких реакција оксидације смјеса од два, три и четири супстрата у условима да се електродна реакција одиграва на брзо поларизованој радиој електроди. Кинетичко-каталитичке реакције су проучаване амперометријом при брзој промјени потенцијала, са системом јод/јодид као каталитичким агенсом, док су као супстрати коришћени и натријумтисулфат, L(+)-цистеин, L(+)-аскорбинска киселина и калијумфероцијанид. На основу резултата испитивања показано је да се смјесе од два, три и четири испитивана супстрата истих концентрација могу одређивати овим поступком. Смјесе испитиваних супстрата показују кинетичко-каталитичку активност на графитној електроди која се у свим случајевима може описати линеарним функцијама. Супстрати у смјеси се понашају као да су сами и показују адитивне вриједности коефицијената правца у линеарној функцији.

У претходном раду¹ је дат уводни дио, опис апаратуре и услови испитивања.

У литератури до сада нијесу описане кинетичко-каталитичке реакције са два, три и четири супстрата у анодној области потенцијала на електроди од чврстог графита.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА

У раду I је дат начин обраде резултата испитивања.
 Резултати испитивања су приказани у табlici I—III.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати PSCA кинетичко-каталитичког одређивања смјесе од два супстрата и КЈ.
 Results of PSCA kinetic-catalytic determination of two substrates and KI mixture.

Супстрати Substrates	Појединачне конц. супстрата у смјеси mmol/dm ³	КЈ конц. mmol/dm ³	a_1	b_1	r	a_0	b_0	r
Na ₂ S ₂ O ₃ и KFC(II)	0—11,11	10,00	102.4	1120	0,998	0,101	1,114	0,998
„	0—1,111	1,00	91.06	137,5	0,998	0,864	1,104	0,998

Na ₂ S ₂ O ₃ и L(+) AK	0-11,12	10,00	103,5	1138	0,998	0,110	1,218	0,998
„	0-1,113	1,00	94,84	141,4	0,997	0,754	1,124	0,997
N ₂ S ₂ O ₃ и L(+) CYS	0-11,11	10,00	158,9	1357	0,998	0,145	1,241	0,998
„	0-1,111	1,00	148,0	148,0	0,999	1,203	1,203	0,999
L(+) CYS и L(+) AK	0-11,09	10,0	113,3	1394	0,997	0,096	1,186	0,997
„	0-1,111	1,00	166,7	168,6	0,999	1,325	1,340	0,999
L(+) CYS и KFC(II)	0-11,13	10,0	110,4	1356	0,998	0,094	1,148	0,998
„	0-1,111	1,00	178,6	169,4	0,999	1,484	1,408	0,999
KFC(II) и L(+) AK	0-11,11	10,00	56,01	1007	0,999	6,057	1,024	0,999
„	0-1,111	1,00	51,54	168,3	0,998	0,419	1,368	0,998

ТАБЛИЦА II TABLE

Резултати PSCA кинетичко-каталитичког одређивања смјесе од три супстрата и КП.
Results of PSCA kinetic-catalytic determination of three substrates and KI mixture.

Супстрати Substrates	Појединачне конц. суп- страта у смјеси mmol/dm ³	КЈ						
		конц. mmol/ dm ³	a ₁	b ₁	r	a ₀	b ₀	r
Na ₂ S ₂ O ₃ , L(+) AK, KFC(II)	0-1,114	1,00	118,1	118,1	0,999	1,167	1,160	0,999
KFC(II), L(+) AK, L(+) CYS	0-1,113	1,00	118,7	187,8	0,999	1,585	1,348	0,999
KFC(II), Na ₂ S ₂ O ₃ L(+) CYS	0-1,111	1,00	201,1	105,9	0,999	2,048	1,076	0,999
N ₂ S ₂ O ₃ , L(+) AK, L(+) CYS	0-1,111	1,00	200,9	98,52	0,999	2,043	1,001	0,999

ТАБЛИЦА III TABLE

Резултати PSCA кинетичко-каталитичког одређивања смјесе од четири супстрата и КЈ
Results of PSCA kinetic-catalytic determination of four substrates and KI mixture.

Супстрати Substrates	Појединачне конц. суп- страта у смјеси mmol/dm ³	КЈ						
		конц. mmol/ dm ³	a ₁	b ₁	r	a ₀	b ₀	r
Na ₂ S ₂ O ₃ , L(+) AK KFC(II), L(+) CYS	0-1,111	1,00	209,6	116,2	0,999	2,044	1,132	0,999

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Систем диференцијалних једначина који описује процесе за смјесу од четири супстрата према Rendles-y², Sevcik-y³, Nicholson-y и Shain-y³,

$$\frac{\delta C_0}{\delta t} = D_0 \frac{\delta^2 C_0}{\delta x^2} - K_1 C_0 - K_2 C_0 - K_3 C_0 - K_3 C_0$$

$$\frac{\delta C_0}{\delta t} = D_R \frac{\delta^2 C_R}{\delta x^2} + K_1 C_R + K_2 C_R + K_3 C_R + K_4 C_R$$

у којем су садржане једначине за три и два супстрата у смјеси, елиминисањем задњих чланова.

Вриједности коефицијената a_1 и a_0 смјеса супстрата приближно одговарају збиру појединачних вриједности a_1 и a_0 .

У дискусији (рад 1) је истакнуто да вриједности коефицијената a_1 и a_0 расту односно опадају са разблажењем супстрата. Одступања вриједности коефицијената a_1 и a_0 у смјесама може се тумачити тиме јер у смјесама имамо већу збирну концентрацију што у неким случајевима погодује повећању а у другим случајевима смањују кинетичко-каталитичке активности. Може се такође претпоставити да је и недовољна концентрација јода у раствору.

При односима концентрација супстрата 10 : 1 и 100 : 1 достиже се струја засићења која не зависи од концентрације супстрата у наведеним опсезима концентрација.

Највећи кинетичко-каталитички ефекат јавља се када су концентрације супстрата истог реда величине.

Криве струја-потенцијал независно од смјеса супстрата остају исте као и када се сам супстрат налази у испитиваном раствору.

Потенцијали максимума смјеса супстрата одговарају потенцијалима максимума супстрата који су дати у раду 1 и састав смјесе супстрата не мијења их.

S U M M A R Y

KINETIC-CATALYTIC DETERMINATION OF MIXTURES OF SUBSTRATES

REFIK M. ZEJNILOVIĆ, MIROSLAV N. TURČIĆ* and NIKOLA J. MARJANOVIĆ*

*Faculty of Metallurgy, University of Titograd, YU-81000 Titograd, and *Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

As a continuation of a previous work¹ on kinetic-catalytic determination of sodium thio-sulphate, L(+)-cysteine, L(+)-ascorbic acid and potassium hexacyanoferrate(II) by potential sweep chronoamperometry, it is shown that these substances can be reliably determined in solutions containing their binary, ternary and quaternary mixtures.

(Received 2 June 1982; revised 27 December 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Зејнјловић, М. Н. Турчић, Н. Ј. Марјановић, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 167 (1983)
2. J. E. B. Rendles, *Trans Faraday Soc.* **44**, 327 (1948)
3. A. Ševčík, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **13**, 349 (1948)
4. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).

NOTE-БЕЛЕШКА

HEMOLYSIS OF PIGEON ERYTHROCYTES BY DL-PROPRANOLOL

V. LESKOVAC, D. PERIĆIN and S. TRIVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia
(Received 15 October 1982)

Propranolol is an important pharmacological substance, serving as a potent β -adrenergic blocker; in addition to this, propranolol has a wide application in the field of receptor biochemistry. Therefore, our observation reported in this communication, that propranolol induces hemolysis of pigeon red blood cells, may be of a pharmacological importance.

Pigeon erythrocytes have been washed twice in the medium (in mM: sodium 150, potassium 1, magnesium 1, chloride 160, phosphate 1, Tris 10, glucose 10, pH 7.4) and then incubated in the medium for 90 min at 40°C. Subsequently, the rate of net K^+ -efflux from the 35% cells, in the presence of effectors, has been measured continuously by the F2312K potassium selectrode (Radiometer, Copenhagen), as previously described¹.

At the concentration of 1 mM, α -adrenergic effectors phenylephrine and tolazoline, and β -agonist isoproterenol have no influence on the rate of net efflux of K^+ from the cells. At the concentrations below 0.5 mM, propranolol is also ineffective; above 0.5 mM, propranolol rapidly increases the rate of net loss of K^+ and the loss of hemoglobin from the cells (Fig. 1). Propranolol induced hemolysis can not be prevented by isoproterenol, thus implying that propranolol hemolysis does not occur by its interaction with β -receptors. This is understandable, since propranolol hemolyzes red cells above 0.5 mM, and β -receptors are already saturated at much lower concentrations of effectors². Figure 2 shows that 2.8 mM propranolol has no influence on the fast step in the digitonine-induced loss of K^+ from the red cells, thus implying that propranolol hemolysis does not take place by an interaction

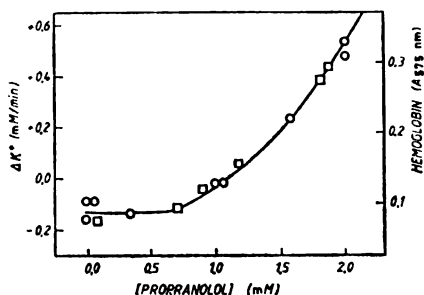


Fig. 1. Dose-response curve of pigeon erythrocyte hemolysis by dl-propranolol. Initial concentration of medium K^+ was 10—15 mM, temperature 40°C, efflux time 20 min. Abscissa (left) denotes the rate of the net change of K^+ -concentration in the medium, (right) the concentration of hemoglobin lost by the cells, estimated by an OD of cell-free hemoglobin solutions at 575 nm.

with cholesterol molecules on the red cell membrane³; hemolysis of red cells by digitonine is a very rapid process, compared to hemolysis by propranolol¹. Table I shows that ouabain has no influence on the rate of propranolol-induced hemolysis, thus implying that propranolol hemolysis does not take place at the digitalis receptor of red cells.

The mechanism of propranolol hemolysis is not yet clear. It is clear that propranolol hemolysis does not take place solely by an interaction of propranolol with β -receptors. Nor does propranolol hemolysis occur by its interaction with cholesterol molecules or with digitalis receptors of the red cell membrane. Since a noticeable hemolysis takes place at relatively high, millimolar concentrations of propranolol,

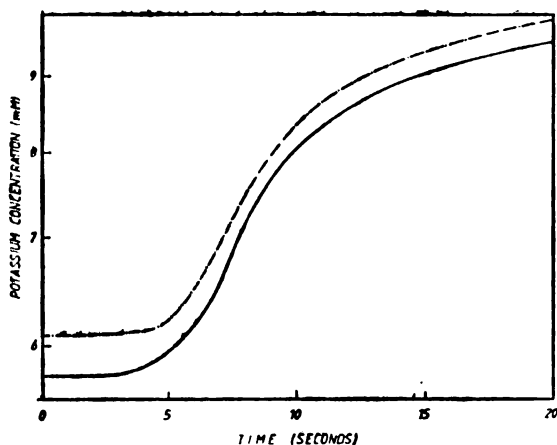


Fig. 2. Influence of dl-propranolol (2.8 mM) on digitonine (1.5 mM)-induced hemolysis of pigeon erythrocytes. Concentration of cells 10%, temperature 15°C. After the addition of digitonine (zero time), K⁺-concentration was recorded continuously by a K⁺-selective electrode, as described elsewhere¹.
 - - - denotes the presence and — the absence of propranolol.

TABLE I. Influence of ouabain on the propranolol-induced hemolysis of pigeon erythrocytes

Concentration of ouabain (mM)	The rate of the net change of K ⁺ -concentration in the medium (μM/min)		
	Without propranolol	With 2 mM propranolol	Difference
None	- 12.5		
0.12	+ 15.2	+ 75.9	60.3
0.6	+ 18.2	+ 80.0	61.8
3.0	+ 25.9	+ 94.0	68.1

Initial concentration of medium K⁺ was 3.9—6.5 mM, temperature 40°C.

it is likely that a hydrophobic naphthalene moiety of its molecule is inserted into the highly hydrophobic lipid phase of the membrane; insertion of a hydrophobic naphthalene moiety into the membrane causes distortion or disruption of the membrane and subsequently a loss of K⁺ and hemoglobin from the cells. The notion of a hydrophobic interaction of propranolol with the membrane is strengthened by a recent report of a highly specific insertion of the naphthalene moiety of propranolol into the hydrophobic pocket of the β-receptor on the red cell membrane of the frog⁴.

ИЗВОД

ХЕМОЛИЗА ЕРИТРОЦИТА ГОЛУБА DL-ПРОПАНОЛОЛОМ

В. ЛЕСКОВАЦ, Д. ПЕРИЧИН и С. ТРИВИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад

Пропанолол изазива хемолизу еритроцита голуба у концентрацијама вишим од 0.5 mM. Ефекат пропанолола не настаје због његовог везивања на β-рецепторе, дигиталис рецептор или холестерин хелијске

мембране, него вероватно због хидрофобне интеракције нафталинског дела његовог молекула са липидима мембране.

(Примљено 15. октобра 1982)

REFERENCES

1. D. Peričin, V. Leskovic, *Blut*, **41**, 41 (1980)
2. V. Leskovic, D. Peričin, S. Trivić, M. Stupar, Lj. Murgul, in press (1982)
3. J. Schmidt-Thomé, *Z. Physiol. Chemie*, **275**, 183 (1942)
4. B. D. Cherksey, in *Biophysical Aspects of Receptor Structure and Function*, International conference Portorož (1982)

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 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 Хемјског друштва Београд публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей прошим 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

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ,
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČE-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Д. А. Миљковић, Ј. А. Петровић и Б. Ј. Чанади: Хемијско понашање 5 α -хлоро-холестанских деривата. I	107
*А. М. Ел-Нагар, Ф. С. М. Ахмед, А. М. Абд Ел-Салам и М. А. Ел-Газар: Синтеза нових деривата хинолинских аминокиселина	113
*Р. М. Јанков, В. Шошкић и М. Стефановић: Микробиолошка трансформација стероида. IX. Ферментација 16,17-епоксандростана помоћу <i>Curvularia clavata</i> Jain	121
*И. Гујман и Х. Харјман: Хикелове молекулске орбитале хетероаналогних поливинилидена	127
*П. Савић: Нека питања физичке хемије фазних прелаза	135
*М. В. Власова, С. И. Горбачук, Н. Г. Каказеј, В. М. Мельник, М. Д. Смолин, С. М. Радић, Д. П. Ускоковић и М. М. Ристић: Утицај високих притисака на електро-тронску парамагнетну резонанцију јона Mn ²⁺ у литографском камену	143
*К. И. Појов, М. Д. Максимовић, Б. Ж. Николић и В. М. Накић: Један временски субоптималан режим таложења метала из купатила ограничене запремине уз нерастворне аноде	153
*Д. С. Веселиновић и Д. Л. Малешев: Испитивање комплексних једињења хидроксибензена са јонима калцијума, стронцијума и баријума	159
Р. М. Зејнловић, [М. Н. Турчић] и Н. Ј. Марјановић: Кинетичко-каталитичко одређивање натријумтхиосулата, цистеина, аскорбинске киселине и калијумфероцијанида примјеном графитне радне електроде	167
Р. М. Зејнловић, [М. Н. Турчић] и Н. Ј. Марјановић: Кинетичко-каталитичко одређивање смјеса од више супстрата	177
*В. Лесковац, Д. Перичин и С. Тривић: Хемолиза еритроцита голуба dl-пропанололом (Белешка)	181

* На страном језику

CONTENTS

D. A. Miljković, J. A. Petrović and B. J. Čanadi: Chemical behaviour of 5 α -chloro-cholestane derivatives. I	107
A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam and M. A. El-Gazzar: Synthesis of some new quinoline amino acid derivatives	113
R. M. Jankov, V. Šoškić and M. Stefanović: Microbiological transformation of steroids. IX. Fermentation of androstane 16,17-epoxides by <i>Curvularia clavata</i> Jain	121
I. Gutman and H. Hartmann: Hückel molecular orbitals of heteroanalogous polyvinylidenes	127
*P. Savić: Some questions dealing with physical chemistry of phase transitions	135
*M. V. Vlasova, S. I. Gorbachuk, N. G. Kakazei, V. M. Melnik, M. D. Smolin, S. M. Radić, D. P. Uskoković and M. M. Ristić: Influence of high pressure on electron paramagnetic resonance of Mn ²⁺ ions in lithographic stone	143
K. I. Popov, M. D. Maksimović, B. Ž. Nikolić and V. M. Nakić: A time optimal electrodeposition of metals from a bath with insoluble anode and limited volume of solution	153
D. S. Veselinović and D. L. Malešev: Investigation of hydroxybenzene - calcium, strontium and barium complex compounds	159
**R. M. Zejnlović, M. N. Turčić and N. J. Marjanović: Kinetic-catalytic determination of sodium thiosulphate, cysteine, ascorbic acid and potassium hexacyanoferrate(II) using P. S. C. A. and a graphite electrode	167
**R. M. Zejnlović, M. N. Turčić and N. J. Marjanović: Kinetic-catalytic determination of mixtures of substrates	177
V. Leskovač, D. Peričin and S. Trivić: Hemolysis of pigeon erythrocytes by dl-propanolol (Note)	181

* In Russian; ** In Serbo-Croatian

8.5a
7
UDC 54:66

GHDBAX 48 (5) 183—281 (1983)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 5 NO



БЕОГРАД
1983

PHYSICAL SCIENCE

DEC 01 1983

LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва, Хемијског друштва Војводине 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

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 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

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ЛЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,
Д. СУНКО, П. ТРИШИЊАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, 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. БЕЛАЦ, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШЕПАКОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШПР"О „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

REVUE — ПРЕГЛЕД

MODIFIED VERSIONS OF THE HOLLOW CATHODE*

ERZSEBET ANDRÁSI

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The Lorand Eötvös University, Budapest, Hungary

(Received 14 December 1982)

Introduction

- I. Processes in hollow cathode sources
 1. Cathodic sputter
 2. Processes in the plasma
- II. General considerations from the analytical aspect
- III. Modified versions of the hollow cathode sources
 1. Separation in time of atomization and excitation processes
 2. Spatial separation of atomization and separation processes
 3. Application of a magnetic field
 4. Coupling of a microwave field to a hollow cathode source
 5. Hollow cathode with a conical bottom
 6. Water-cooled hollow cathode source of thermal atomization

INTRODUCTION

In the last decade or so the inductively coupled plasma, microwave plasma, glow-discharge and hollow cathode sources have undergone a great development.

One of the special methods for gas discharges is the hollow cathode method developed by Paschen in 1916^{1,2}. The hollow cathode source has two advantages. One of them is the great current intensity at low voltage at optimal pressure and the other one is the negative glow range practically in the whole of the hollow providing favourable excitation parameters.

In contrast to the traditional arc and spark discharges, by using a hollow cathode source the excitation parameters (current intensity, voltage) and the pressure of the neutral gas can be effectively controlled.

The hollow cathode source is widely used in atomic absorption spectrometry and in laser research^{3,4}.

The problem is that the conditions for the application of hollow cathode sources for analytical purposes have not been worked out. One major area of research is related to technical improvements for increasing the hollow cathode emission intensity.

* Lecture given on the session of the Spectrochemical Section of the Serbian Chemical Society in Belgrade on December 8, 1982.

I. PROCESSES IN HOLLOW CATHODE SOURCES

Processes in hollow cathode discharge are generally classified into two main categories: processes on the cathodic wall and processes in the plasma.

1. *Cathodic sputter*

The hollow cathode source is one of the main sputtering sources.

The cathodic sputter is the process leading to the transfer of the cathode material (or sample on the surface of the cathode) into the plasma. This takes place due to the effect of high energy ions and neutral atoms bombarding the cathode. The rate of the cathodic sputter depends on the mass of the bombarding particle⁵, its energy^{6,7}, angle of incidence⁸, the smoothness as well as on the coverage of the surface by adsorbed gases^{9,10}.

The rate of cathodic sputter is determined on the basis of the decrease of the mass of the cathode^{11,12} and the optical density of deposited sputtered material on a cooled surface near the cathode¹³, or by the intensity of excited atoms of the sputtered material in the space in front of the cathode¹⁴.

In this connection two fundamental theories have been developed. According to the evaporation theory the energy delivered in the point of attack of the ion beam increases the temperature of the target. The local warming up depends on the energy of ions, the flux of the ion beam as well as on the specific heat and heat conductivity of the target material. If the delivered energy is greater than the loss caused by the latter two processes and by the work of atoms at the transfer, evaporation takes place. This theory is supported by experience according to which the maximum of the energy distribution of the sputtered particles appears at an energy of a few tenths of an electron volt¹⁵. However, the angular distribution of sputtered particles can not be explained on the basis of the energy distribution of the bombarding ions.

According to Kaminsky's impulse theory the sputtering is the result of the impulse between the bombarding particle and the target atom¹⁶.

In Henschke's double collision theory the bombarding particle clashes into a deeper lying atom, becomes reflected and knocks out an atom from the surface¹⁷.

During the cathodic sputter micro and macro changes take place on the cathode surface. A macro change is that the originally cylindrical hollow takes up a barrel or pear shape¹⁸. This can be explained by the hollow cathode current intensity distribution in depth¹⁹. A micro change is the formation of a cone (20—30 μm) which can be observed after 10—15 minutes of sputtering in case of an easily sputtering metal. In gas discharges the ionization of sputtered atoms, their acceleration as well as their redeposition on the cathode after recombination must be taken into account.

The cathodic sputter Q ²⁰ is given by the expression:

$$Q = kL^2t/hfp$$

where k is a constant depending on the gas and cathodic material, L is the power (W), f is the cathode upper rim surface area (cm^2), h is the depth of the hole (cm), t is the time (s), p is the pressure (mbar), Q is the amount of sputtered material (g).

Boumans²¹ has established a function between the cathodic sputter Q and the voltage U for Grimm discharge:

$$Q = k(U - U_0)$$

where U_0 is the sputtering threshold voltage. According to experimental results the $Q - U$ function is linear at the hollow cathode discharge too, for which the same formula can be applied. The values of Q and U depend on the cathodic material and the type of noble gas, but they do not depend neither on the current intensity nor on the gas pressure. In the case of hollow cathode discharge the Q values change according to a minimum curve with the increase of pressure.

2. Processes in the plasma

The processes in the plasma: the ionization, excitation, recombination and charge transfer are insufficiently known. Török and Zárny have measured the electron and gas temperature radial distribution in a deep-cooled hollow cathode source. The changes in the electron and gas temperatures are due to plasma processes. On the basis of their investigations it may be assumed that the processes at different excitation energies and ionization potentials are separated locally too. It has been found that the electron temperature is independent of the radius in the central zone, where its value is minimal (2—3 eV). The temperature sharply increases near the cathodic wall. In consequence of all this the central part is ideal for easily excitable elements. Less excitable elements can be more effectively excited far away from the centre²²⁻²⁵.

II. GENERAL CONSIDERATIONS FROM THE ANALYTICAL ASPECT

Three types of hollow cathode sources are used: deep-cooled, water-cooled and hot hollow cathodes. According to earlier experiments, in the liquid — air cooled hollow cathode source the particles of the sample are introduced into the hollow by the sputtering effect. Consequently the light emitted is weak, indicating that the number of particles in the plasma is small. In the transitional source, in addition to the sputtering effect, the thermal atomization has also a role. In the hot hollow cathode source practically only thermal atomization takes place, therefore this source is widely used for analytical purposes. In this case the problem is that the evaporation and excitation processes can not be controlled simultaneously. This disadvantage becomes very important when examining readily volatile elements, when the partial vapour pressure of the sample increases considerably in the hollow and the typical hollow cathode discharge transforms into an arc discharge, making the reproducibility of measurement and the analysis impossible.

On the basis of the experiments with hot hollow cathode sources it has been established that the atomization and excitation processes must be separated, so as to ensure the most advantageous conditions for both processes which are different.

The hollow cathodes are, in general, weak light emitters, because the rate of atomization by cathodic sputter is low. Beside this, the sputtering rate in the same carrier gas considerably differs for different elements. In addition, one part of the positive ions does not reach the negative glow range, and due to the elec-

trostatical attraction they return to the cathode wall. Finally, the sputtered cathode material step by step covers the surface of the sample during the excitation and, in consequence, the ratio of atomization decreases further.

For the above mentioned reasons, the tendency is to produce the sample vapour in a separated unit and to introduce it into the hollow by the streaming carrier gas. Evaporation may occur e. g. in a graphite furnace heated electrically or with the aid of spark and arc discharges. These methods have well known disadvantages, too. For example, carbide-forming elements can not be analysed in a graphite furnace. When using arc discharge for evaporation, fractionation must be taken into account. Atomization by spark discharge seems to be most suitable because of the absence of fractionation. Good results have been obtained with the combination of a Grimm discharge for atomization and a hollow cathode as excitation source²⁶.

III. MODIFIED VERSIONS OF THE HOLLOW CATHODE SOURCES

1. Separation in time of atomization and excitation processes

In the early experiments d. c. supply units have been used. They have the great advantage that, using the same current intensity at the measurement of the voltage, conclusions could be drawn for both the rate of sample atomization and the further change of the process in time. The voltage is high if the partial vapour pressure of the sample in the plasma is great.

In the recent time researchers generally do not use constant current intensity. Consequently, in their experiments a fractionated cathodic sputter sets in the water- and deep-cooled hollow cathode sources. The same can be said for the thermal atomization in the hot hollow cathode sources too. To prevent fractionation, the current intensity must be increased gradually from a certain minimum value up to a controlled upper level.

The separation in time of the atomization and excitation processes can be realized by an impulse-type operation²⁷⁻²⁹ (Fig. 1). The achieved signal to noise ratio is approximately 50 times greater than that in operations under direct current

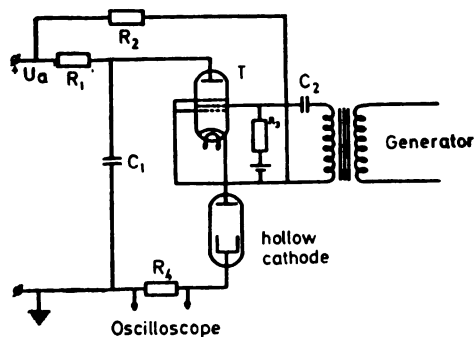


Fig. 1. Scheme of the impulse type hollow cathode source according to Dobrosavljević

at the same gas temperature. The use of an impulse-type operation hollow cathode gave a possibility to investigate the spectra of multiply ionized atoms. In this case the applied impulse current was 1000—1500 mA³⁰.

The impulse-type sources have two advantages. On the one hand, because of the inserted cooling periods, the peaks of current intensity are very high (1—2 A). Under such circumstances the thermal atomization and the luminous intensity of the source increase. On the other hand, it is possible to ensure the excitation with a gradually increasing current intensity.

The intensity of the copper resonance line was greater in consequence of the increase of Cu atoms in the plasma when the source operated under impulse conditions, probably because of a more favourable regime of temperature and reduction of self-absorption³¹. Injecting an RF signal into the lamp after the current impulse caused a better line intensity accompanied by optimal stability³². Fe and Cu were determined under pulsed and steady-state conditions³³.

2. *Spatial separation of atomization and excitation processes*

The separation of atomization and excitation processes in space significantly decreases the detection limit. Two hot hollow cathode sources are mounted perpendicularly to each other and are operated by two independent power sources of direct current. One of them serves for evaporation of atoms and the other for their excitation. The reduction of the detection limit is five times greater at this arrangement as compared with that when using traditional hot hollow cathode sources³⁴.

The application of a hot hollow cathode for the sample atomization and a water-cooled hollow cathode for the excitation have made it possible to decrease the detection limit for approximately one order of magnitude as compared to that achieved with a traditional water-cooled hollow cathode source³⁵. There have been attempts to apply an impulse operation for increasing the excitation of atom vapours. This method resulted in a significant increase of the intensity of the ion lines³⁶.

Sources have been designed in which direct current^{37,38} or a high frequency secondary discharge enhanced the better excitation of atom vapours originated by a hollow cathode discharge of direct current. In these cases the light intensity is increased for about one order of magnitude.

The task of a secondary discharge is to increase the excitation of sputtered sample atoms originated by negative glow discharge. The advantage of this construction is that the emission intensity of sputtered atoms increases and their spectra are simplified in consequence of smaller energy excitation conditions.

It is well known that the excitation in a hollow cathode source is brought about by high energy electron collisions and that in the preserving of the discharge the atoms of metastable states of noble gases play an important role. Atoms of a metastable state arise from first-order collisions. Their role is significant because of the high energy which they can transfer during the second-order collisions. Their effect is enhanced by the fact that the duration of life in metastable states is several orders longer than that in normal excited states. In consequence of this, the probability of collisions is great, and higher energy levels are excited which is favourable for the analysis of nonmetallic elements.

The secondary discharge results in a greater electron density, so it becomes possible to regulate the excitation process³⁹. Szilvássyné and Buzási⁴⁰ have de-

veloped a modified tube with secondary discharge (Fig. 2). The secondary discharge takes place perpendicularly to the axis of the water-cooled hollow cathode, and behaves as a hot hollow cathode. The secondary electron source was originally a cold tungsten plate (the cathode surface is larger in this case) but recently an incandescent thoriumized tungsten fibre has been used (the thermal electron

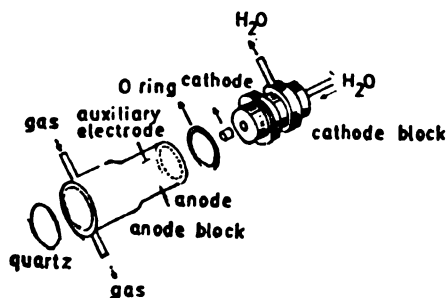


Fig. 2. Hollow cathode lamp with a secondary discharge according to Szilvássyné

emission increases). In both cases the current density is increased, therefore the number of fast electrons is smaller in consequence of the decrease of the free paths of the electrons. The decreased electron energy causes the increasing of the probability of smaller excitation energy transitions and more favourable conditions can be obtained for excitation of metals. In this way the contents of readily volatile elements of natural waters (As, Ga, Sn, Pb) have been determined.

3. Application of a magnetic field

The detection limit can also be lowered by the application of a magnetic field on the hollow cathode discharge, causing the decrease of the cathode drop, in consequence of which the electron temperature decreases. The latter phenomenon results in an increase of the intensity of atom lines and in the decrease of that of ion lines. At the application of an optimal magnetic field strength the detection limit decreases in He by about one order and in Ar by approximately two or three orders of magnitude as compared with results obtained without the the magnetic field⁴¹⁻⁴⁴.

The effect of the application of the magnetic field can be explained as follows: on the one hand, in the magnetic field the fast electrons form a narrow bundle which causes a large electron density in the carrier gas, and this promotes the cathode sputtering. On the other hand, the electrons in the magnetic field move on a spiral orbit and in consequence of this, the frequency of collisions between sputtered atoms and electrons resulting in excitation significantly increases.

Rudnevskii⁴⁵ reported on the behaviour of the emission from a copper hollow cathode as a function of the applied magnetic field. Under these conditions an enhancement of spectral emission for He, Ar, C, Fe, Cu, Mo, and Zn was observed⁴⁶ (Fig. 3). Further studies on the superposition of a magnetic field to a graphite hollow cathode containing Li, Na or K showed an increase in emission of one order of magnitude^{47,48}.

The intensity distribution of the lines (e. g. Na 330.2 I) along the diameter of the hollow cathode has been investigated at different magnetic field strengths. It has been found that the intensity of these lines is maximal in the centre of the plasma and decreases on passing to the crater walls.

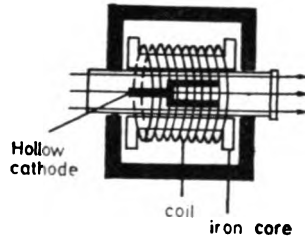


Fig. 3. Schematic representation of the magnetic field-coupled hollow cathode lamp according to Rudnevskii

4. Coupling a microwave field to a hollow cathode source

Caroli *et al.* have developed a hollow cathode source coupled with a microwave of 2450 MHz⁴⁹ (Fig. 4). The source was basically of a Grimm glow discharge type modified for use as a hollow cathode source. The microwave radiation was transferred to the hollow cathode lamp by an antenna with a metallic reflector for concentrating and directing the microwave beam. The position of the antenna was perpendicular to the plasma axis placed approximately at the centre of the

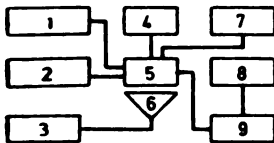


Fig. 4. Schematic diagram of the microwave-coupled hollow cathode lamp according to Caroli

- | | |
|---------------------------------------|------------------|
| 1. Pressure gauge | 5. HCD lamp |
| 2. Current stabilized electric source | 6. Tuned antenna |
| 3. MW generator | 7. Argon supply |
| 4. Voltmeter | 8. Spectrograph |
| | 9. Vacuum pumps |

hollow cathode tube. This position was the most suitable for an effective transfer of microwave radiation to the hollow cathode lamp, and it provided the greatest efficiency when using a resonant cavity. The authors investigated the effect of microwave radiation for a copper hollow cathode, because this metal has a rather high sputtering ability.

On the basis of high-frequency (electrodeless) discharge features it was thought that the superposition of a microwave field on a hollow cathode discharge would lead to a significant increase in spectral line intensity. The investigations supported this assumption, showing that the material sputtered from the cathode is effectively excited by the energy supplied by the microwave radiation. On the basis of experiments it can be concluded that the increased emission from the cathodic material is independent of its physical state and the carrier gas (Ar) spectrum is less intense and, in consequence, less interfering. Presumably an increased population of Ar metastable atoms is responsible for this effect. In the improving of the detection limit, this phenomenon is the main factor.

It has been established that the differences in the copper spectral lines with and without the application of a microwave radiation increase with the increasing

pressure of the carrier gas and with the decreasing of the current. The suitability of this method for improving the detection limit has been verified by investigations with aqueous solutions of gold and silver ions.

5. Hollow cathode with a conical bottom

The development of hollow cathodes applied for emission spectral analysis was accelerated by its application for atomic absorption spectrometry. Dyulgerova and Zechev have developed a conical bottom of the hollow cathode^{50,51} (Fig. 5). It became evident that the material of the cone plays an important role in volatilization and excitation, i. e. in the high intensity. At this construction a noticeable increase in emission was obtained and the emission from the inert gas remained unaltered. This can be explained partly by a larger surface being available for sputtering, partly as a consequence of better excitation as well as by the atoms entering the plasma more efficiently.

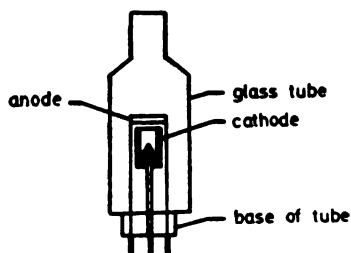


Fig. 5. Hollow cathode of a conical bottom according to Dyulgerova

Papp and Rácz⁵² have investigated the line intensity at different heights of copper cones inserted into an aluminium hollow. If the height is sufficient, the copper line intensity reaches the same value as if the cathode material were copper. It means that in this case practically only the cone material takes part in originating the emission. It has been established that the cone material suffered from an intensive sputtering. The peak of the cone is the place of the maximum current intensity. The upper part of the cone glows at a given current intensity brought about by the intensive Ar^+ ion bombardment because of the great electron density. If the cone material was aluminium in a copper cylinder, copper contamination could be observed especially on the lower and colder part of the cone. It means that the cathode material takes also part in the evaporation. These investigations suggest that the peak of the cone is the best place for the sample to be examined. If proved, this may open a new perspective for analytical application of hollow cathode sources.

6. Water-cooled hollow cathode source of thermal atomization

In order to preserve the advantages of the hot hollow cathode with keeping at the same time the thermal atomization under control, Török and András⁵³ have developed a new type of water-cooled hollow cathode source. In this source the traditional anode is replaced by an electrically heated tungsten spiral, the construction of which can be seen in Fig. 6.

They have investigated the effect of different material rod anodes inserted into the hole. From the current intensity — voltage characteristic curves it could be concluded that the hollow cathode effect itself remains undisturbed if the rod-anode is pushed into the geometrical axis of the cathode. The voltage values are not influenced by the material of the anode at the same pressure and the same current intensity. The pushing of the anode into the hole of the cathode results in the increase of emitted light intensity.

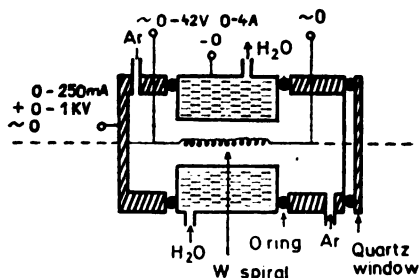


Fig. 6. Water-cooled hollow cathode of thermal atomization according to Török

Later the rod-anode was replaced by an electrically heated tungsten spiral. The characteristic curves showed that no important changes took place as compared with the curves of the tungsten rod-anode. The tungsten spiral was heated electrically till a maximum current of 1.5 A.

In the conventional hollow cathode excitation the sample is put to the bottom of the hollow. This method has a disadvantage, because the cathodic sputter starts at the mouth of the hollow and the sputtered cathodic material covers the sample, the bottom being colder than the mouth. In our source this problem is eliminated. The water solution of the substances to be examined is transferred by a micro-pipette to the spiral and then it is dried. A great advantage of this method is that the substance is introduced directly into the negative glow, and so the analytical sensitivity may be expected to increase. On the basis of preliminary studies it can be assumed that the heat developing on the anode will suffice for the thermal atomization of the sample. The heat developing on the anode is only about one tenth of the whole heat developing on the cathode, nevertheless, the thermal atomization on the anode will introduce a greater amount of the substance into the plasma for excitation than the cathodic sputter.

SUMMARY

The main features of hollow cathode sources are the stability of discharge, the reproducibility of intensity measurements, the sharp profile of emitted spectral lines, reduced self-absorption, negligible background and low matrix effects. However, the intensity of spectra emitted by cathodic sputter is generally lower than that obtainable with conventional excitation sources. In consequence of this, the applicability of hollow cathode discharge for the determination of trace elements is not completely satisfactory. Various modifications of this source have been proposed in order to increase the emission intensity. The author has briefly summarized the main criteria of the cathodic sputter as well as the generally used modifications of this sputtering source which are very promising for analytical purposes. 53 references.

ИЗВОД

МОДИФИКОВАНЕ ВЕРЗИЈЕ ШУПЉЕ КАТОДЕ

ЕРЖЕБЕТ АНДРАШИ

Индустријски за неорганску и аналитичку хемију Универзитетa „Лоранд Ејвеш“, Будимпешта, Мађарска

Главне особности спектралних извора заснованих на шупљој катоди су стабилност пражњења, репродуктивност мерења интензитета, оштар профил емитованих спектралних линија, смањена самоапсорпција, занемарљива позадина и ниски матрични ефекти. Интензитет емитованих спектра је ипак, у општем случају, мањи но што се то добива обичним спектралним изворима побуђивања. Као последица овога, применљивост шупље катодe за одређивање елемената у траговима није сасвим задовољавајућа. Предложене су разне модификације овог извора ради повећања интензитета емисије. Аутор је укратко дао преглед главних критеријума катодног распршења као и примењиваних модификација овог извора које имају знатне перспективе за аналитичку примену.

(Примљено 14. децембра 1982)

REFERENCES

1. F. Paschen, *Ann. Physik* **50**, 901 (1916)
2. F. Paschen, *Ibid.* **71**, 142 (1923)
3. H. Massman, *Spectrochim. Acta* **25B**, 393 (1970)
4. L. Csillag, Czo Zong Nam, M. Jánossy, K. Rózsa, *Opt. Commun.* **21**, 39 (1973)
5. A. W. Czanderna, „*Methods of Surface Analysis*”, Elsevier, Amsterdam 1975
6. M. Koedam, *Physica* **28**, 351 (1960)
7. G. K. Wehner, General Mills Research Department, Minneapolis 13, *Minnesota Annual Report* No. 2136 (1960)
8. G. K. Wehner, *Phys. Rev.* **102**, 690 (1956)
9. G. K. Wehner, G. Medicus, *J. Appl. Phys.* **25**, 698 (1954)
10. G. K. Wehner, *Ibid.* **30**, 1762 (1959)
11. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.* **44**, 1219 (1972)
12. M. E. Waitleverth, J. K. Hurwitz, *Appl. Spectry.* **30**, 510 (1976)
13. B. J. Stocker, *J. Appl. Phys.* **12**, 465 (1961)
14. R. V. Stuart, G. K. Wehner, VII National Sympson on Vacuum Technology Transaction, 1960
15. M. W. Thompson, R. S. Nelson, *Philos. Mag.* **7**, 2015 (1962)
16. M. Kaminsky, „*Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surface*” Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965
17. E. B. Henschke, *Phys. Rev.* **106**, 737 (1957)
18. E. H. Daughtrey, D. L. Donohue Jr., P. J. Slevin, W. W. Harrison, *Anal. Chem.* **47**, 6 (1975)
19. A. G. Zhiglinskii, T. N. Khlopina, *Opt. Spektroskopiya* **32**, 645 (1972)
20. G. Knerr, J. Maierhofer, A. Reis, *Z. Anal. Chem.* **229**, 241 (1967)
21. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.* **44**, 1219 (1972)
22. T. Török, Gy. Záráy, *Spectrochim. Acta* **30B**, 157 (1975)
23. T. Török, A. Buzási, Gy. Záráy, *Ibid.* **31B**, 501 (1976)
24. T. Török, Gy. Záráy, *Ibid.* **33B**, 101 (1978)
25. T. Török, Gy. Záráy, *Ibid.* **33B**, 115 (1978)
26. R. M. Lowe, *Ibid.* **31B**, 257 (1976)
27. B. M. Bosnyak, E. C. Dobrosavljević, A. G. Zhiglinskii, T. H. Khlopina, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **10**, 554 (1969)
28. E. C. Dobrosavljević, A. G. Zsiglinski, T. H. Hlopina, *Bull. Boris Kidrič Inst. of Nuclear Sciences* **19**, 416 (1968)

29. H. Prugger, R. Grosskopf, R. Rorge, *Spectrochim. Acta* **27**, 191 (1971)
30. J. F. Kielkopf, *Ibid.* **27**, 371 (1971)
31. R. B. Dyulgerova, D. Z. Zechev, N. Krasnobaeva, *Ibid.* **35B**, 521 (1980)
32. Ts. Araki, J. P. Walters, Sh. Minami, *Appl. Spectry.* **34**, 1 (1980)
33. N. K. Rudnevskii, N. G. Pichugin, D. E. Maksimov, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **19**, 5 (1973)
34. Yu. B. Atanashev, V. N. Muzgin, F. F. Gavrilov, *Ibid.* **18**, 5 (1973)
35. Yu. B. Atanashev, V. N. Muzgin, F. F. Gavrilov, *Ibid.* **18**, 183 (1973)
36. Yu. B. Atanashev, V. N. Muzgin, *Ibid.* **21**, 414 (1974)
37. R. M. Lowe, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 371 (1971)
38. J. V. Sullivan, A. Walsh, *Ibid.* **21**, 721 (1965)
39. S. N. Khovorostovsky, *Zh. Techn.* **9**, 50 (1980)
40. V. Zs. Szilvássyné, B. A. Györfiné, *XXIV MSZV előadásai*, Miskolc 1981, p. 35
41. H. V. Buyanov, B. P. Zamaraev, A. K. Tumanov, *Zavod. Lab.* **10**, 87 (1970)
42. I. H. Paceva, D. Z. Zechev, *Dokl. Bolgar, Akad. Nauk.* **24**, 12 (1971)
43. N. K. Rudnevskii, D. E. Maksimov, L. P. Lazareva, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **29**, 916 (1978)
44. Vámos Zs. Szilvássyne, *Kandidátusi értekezés*, Veszprem 1975
45. N. K. Rudnevskii, D. E. Maksimov, T. M. Shabanova, L. P. Lazareva, *Zavod. Lab.* **38**, 1338 (1961)
46. N. K. Rudnevskii, D. E. Maksimov, T. M. Shabanova, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **13**, 199 (1970)
47. N. K. Rudnevskii, D. E. Maksimov, L. P. Lazareva, *Ibid.* **24**, 136 (1976)
48. N. K. Rudnevskii, D. E. Maksimov, L. P. Lazareva, *Zh. Analit. Khim.* **29**, 1422 (1974)
49. S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, *Anal. Chim. Acta* **136**, 269 (1982)
50. R. B. Dyulgerova, D. Z. Zechev, *Spectrosc. Lett.* **12**, 615 (1979)
51. D. Z. Zechev, *Ibid.* **14**, 293 (1981)
52. L. Papp, L. Rácz, *XXIV MSZV Előadásai*, Miskolc 1981, p. 91
53. E. Andrásí, T. Török, Gy. Baktay, *XXV Hungarian Annual Conference on Spectral Analysis, 7th CANAS*, Sopron 1982, Abstracts of papers, p. 167.

ПРЕГЛЕД – REVUE

О ПРОЦЕСУ НУКЛЕАЦИЈЕ

ЉИЉАНА КОЛАР-АНИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, Студентски
брз 16, 11000 Београд*

(Примљено 3. новембра 1982)

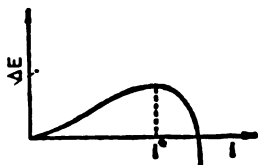
1. Увод
2. Хомогена нуклеација
3. Кинетика хомогене нуклеације
4. Константа кондензације
5. Равнотежна концентрација гроздова
6. Алтернативни изрази за брзину нуклеације
7. Завршни коментар

1. УВОД

Прелазак гаса у течно или чврсто стање, кондензација, представља свакодневну и на први поглед веома јасну појаву. Зна се, на пример, да вода под притиском од једне атмосфере кључа на 100° . Међутим, експериментално је нађено да потпуно чиста вода, изолована од утицаја површина, кључа на $279,5^{\circ}$. Даље, примећено је да течност може веома дуго постојати у прегрејаном или прехлађеном стању, односно на температури нешто вишој од њене тачке кључања или нешто нижој од њене тачке мржњења. Исто тако када притисак посматраног гаса на константној температури постане већи од напона паре засићене течности, кондензат се не мора појавити. Илустрације ради узмимо чисту воду на 0° на притиску два пута већем од одговарајућег напона паре засићене течности. Могуће је показати да би у том случају требало чекати око 10^{83} с до појаве прве капи течности. Ово време је око 10^{66} пута веће од старости Земље, те се мирно може рећи да је кондензација под тим условима невероватна². Међутим, када је посматрани однос притисака 4:1, време чекања се своди на око 0,2 с. Очигледно да процес кондензације не може бити објашњен преко искључиво равнотежних термодинамичких параметара полазне фазе, гаса и крајње фазе, кондензата. Постоји природно „кочење” процеса као последица појаве познате под називом *нуклеација*, чију ћемо суштину анализирати у овом чланку, при преласку гаса у течно стање.

2. ХОМОГЕНА НУКЛЕАЦИЈА

Подизањем притиска гаса на константној температури он прелази у кондензат пролазећи претходно кроз парно стање у коме поред мономолекула (мономера) садржи и скупине од више молекула (полимере). Последњи се обично називају гроздовима*. У систему под утицајем спољашњих параметара потребним за кондензацију, поменути полимери, односно гроздови, показују различите особине у зависности од њихове величине. Тако је вероватније да се, спонтано, они мањи распадају до мономолекула, а већи даље увећавају пролазећи у кондензат. Објашњење лежи у чињеници да груписани молекули чине неку врсту течне капи одређених димензија**. Промена енергије система која прати настајање ове капи — грозда, садржи у себи два члана супротних знакова. Први, негативног знака, одговоран је за стварање течне масе грозда, а други, позитивног, за истовремено оформљвање његове површине. Мале капи поседују релативно велику површину по јединици запремине, те им је позитивни енергетски члан већи од негативног чиме се и објашњава њихова нестабилност. Са порастом капи однос се мења у корист запремине, укупна промена енергије постаје негативна, а стабилност грозда све већа са његовим даљим увећањем. Зависност енергије формирања грозда од броја молекула у њему схематски је представљена на слици 1.



Сл. 1. Схематски приказ енергије формирања грозда у зависности од броја молекула у њему.

Максимум ове криве одговара критичном грозду, односно оном грозду чије даље увећање представља спонтан процес. Оцигледно је у посматраном систему довољан и један једини критичан грозд да би започео спонтани процес. Зато се он још назива и нуклеус, а теорија формирања критичних гроздова, *нуклеација*. Другим речима, теорија нуклеације описује процес у систему до почетка спонтане кондензације.

У следећем поглављу ћемо анализирати овај процес у случају када на њега не делују зидови суда, механичке нечистоће или друге присутне супстанције, односно посматраћемо кинетику *хомогене* нуклеације.

3. КИНЕТИКА ХОМОГЕНЕ НУКЛЕАЦИЈЕ

Како је нуклеација процес који претходи кондензацији, онда је величина од примарног интереса управо *брзина нуклеације*, односно број критичних гроздова који настају у јединици времена и јединици запремине посматраног система. Она одређује основне параметре кондензације као што су нпр. њена брзина, време чекања до појаве кондензата или натпритисак кога треба довести да би брзина кондензације била у жељеним оквирина.

* Реч *грозд* је потекла од енглеске речи cluster (грозд). Код нас је одомаћен израз „кластер“ [који би требало избегавати (*ирим. ред.*)]

** Гроздови се не могу идентификовати са течним капима, поготово ако садрже свега неколико молекула. Детаљније о овоме се може наћи у литератури (нпр. у монографији под редакцијом А. С. Zettlmoeyer-a³).

У систему под утицајем спољашњих параметара потребним за кондензацију, настајање и нестајање гроздова се описује скупом ланчаних реакција типа:



где је са A_i означен грозд од i молекула. Очигледно су дозвољене само бимолекулске реакције у којима се по један молекул кондензује на грозд или испарава са њега. Реакције између два грозда се не узимају у обзир због њихове мале вероватноће^{4,5}. Чињеница је да је сума концентрација гроздова свих величина у почетку кондензације (у току нуклеационог процеса) далеко мања од концентрације мономера⁶. Зато се ова друга узима константном и једнаком полазној равнотежној концентрацији мономолекула, n_1^{5-7} . То уједно представља први гранични услов при тражењу конкретне вредности за брзину нуклеације. Ако са f_1 обележимо концентрацију мономолекула у времену t , може се формално написати

$$f_1 = n_1 = \text{const.} \quad (2)$$

У посматраном случају зависност концентрације гроздова од времена се описује следећим системом диференцијалних једначина:

$$df_i/dt = C_{i-1}f_{i-1} - E_i f_i - C_i f_i + E_{i+1} f_{i+1}, \text{ за свако } i \geq 2 \quad (3)$$

у коме су са C_i и E_i означене одговарајуће константе кондензације и испаравања, редом. Концентрација мономолекула је укључена у константу кондензације. Тако се, захваљујући првом граничном услову [јед. (2)], ланац бимолекулских реакција (1) описује системом диференцијалних једначина *првог* реда.

Број ових једначина може бити, у принципу, онолики колики је полазни број мономолекула у систему. На срећу, постојање веома великих гроздова је мало вероватно, јер гроздови већи од критичног показују спонтану тенденцију даљег увећања и прелажења у течну фазу. Зато се узима да је концентрација гроздова који садрже више од G молекула једнака нули, где је $G \geq i^*$. (О величини броја G ће бити речи касније). Тиме је уведен други гранични услов⁸.

Сада број диференцијалних једначина постаје далеко мањи, али, пошто критични грозд најчешће садржи око 100 молекула, још увек превелик за њихово аналитичко решавање⁶. С друге стране, експериментална мерења, теоријска као и нумеричка рачунања на рачунарима, указују да се брзина формирања критичних гроздова у систему прво повећава да би већ после неколико микросекунди досегла константну вредност^{5,9-16}. За исто време константну вредност поприме и концентрације гроздова свих величина. Систем је тада у *усталеном стању* (steady state), стању које се не мења са временом. Како се оно може достићи искључиво у отвореним системима¹⁶⁻¹⁹, ми морамо ланац реакција (1) формално допунити уводећи два „резервоара“

чија је улога да обезбеде константно утицање мономолекула из гасне фазе и константно истицање гроздова од G молекула у течну фазу⁸. Обележивши ове резервоаре са A_1^{rez} и A_G^{rez} ланац реакција (1) можемо написати у потпунијем облику:



Очигледно, константна брзина истицања гроздова од G молекула из горњег ланца реакција захтева константну вредност њихове концентрације, тј.

$$f_G = \text{const.} \quad (5)$$

Затим се види да константа истицања гроздова од G молекула, k_G , и f_G могу имати различите вредности које зависе од тога у коме се од могућих устаљених стања систем налази. Другим речима, ове величине одређују удаљеност посматраног устаљеног стања од равнотежног. С друге стране равнотежно стање може бити остварено само у затвореним системима и тада k_G мора имати вредност нула.

Брзина нуклеације се обично изводи на начин кога је дао McDonald² елегантно средивши већ постојећа рачунања. Уводећи величину I_t која описује разлику брзине кондензације и брзине испаравања одговарајуће карике ланца (4):

$$I_t = C_1 f_t - E_{t+1} f_{t+1}, \quad (6)$$

могуће је написати зависност концентрације гроздова од i молекула са временом у облику

$$\frac{df_t}{dt} = I_{t-1} - I_t. \quad (7)$$

У устаљеном стању, када су концентрације гроздова свих величина константне, а њихове промене у времену једнаке нули, сви I_t морају бити једнаки и независни од времена, еквивалентни општој брзини процеса нуклеације I , тј.

$$I_1 = I_2 = \dots = I_t = \dots = I. \quad (8)$$

За сваку карику ланца (4) може се написати по један израз (6) и тако добити следећи систем једначина:

$$\begin{aligned} I &= C_1 f_1 - E_2 f_2 \\ I &= C_2 f_2 - E_3 f_3 \\ &\dots \\ I &= C_{G-1} f_{G-1} - E_G f_G. \end{aligned} \quad (9)$$

Користећи чињеницу да је у равнотежном стању $I_i=0$ за свако i , константа испаравања се може дефинисати преко константе кондензације и вредности равнотежних концентрација гроздова⁷

$$E_i = C_{i-1} n_{i-1} / n_i, \quad (10)$$

означавајући при томе f_i равнотежно са n_i .

Замењујући ове вредности за константе испаравања у систем једначина (9) и делећи сваку од њих одговарајућим $C_i n_i$ добијамо да је

$$\frac{I}{C_1 n_1} = \frac{f_1}{n_1} - \frac{f_2}{n_2}$$

$$\frac{I}{C_2 n_2} = \frac{f_2}{n_2} - \frac{f_3}{n_3} \quad (11)$$

...

$$\frac{I}{C_{G-1} n_{G-1}} = \frac{f_{G-1}}{n_{G-1}} - \frac{f_G}{n_G}$$

Сумирањем овог система једначина при чему се са десне стране крате сви чланови осим првог и последњег, а први сабирак је једнак јединици на основу услова дефинисаног изразом (2), лако се може извести израз за брзину нуклеације у облику

$$I = \left(1 - \frac{f_G}{n_G} \right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j} \right)^{-1}. \quad (12)$$

До израза за брзину нуклеације можемо доћи и на други начин²⁰. Анализирајући систем диференцијалних једначина за описивање ланца реакција (4):

$$df_i/dt = C_{i-1} f_{i-1} - E_i f_i - C_i f_i + E_{i+1} f_{i+1} = I_{i-1} - I_i, \quad \text{за } 2 \leq i \leq G-1,$$

$$df_G/dt = C_{G-1} f_{G-1} - E_G f_G - k_G f_G = I_{G-1} - k_G f_G, \quad (13)$$

уз већ уведenu претпоставку да се систем налази у усталеном стању те да је $f_G = \text{const.}$ а $I_i = I$ за свако i , одмах видимо на основу последње релације да је

$$I = k_G f_G. \quad (14)$$

Изведени изрази за брзину нуклеације (12) и (14), иако формално различити, међусобно су еквивалентни. То се директно види при паралелном рачунању концентрације гроздова различитих величина.

У првом случају^{2,7} концентрацију гроздова добијамо парцијалним сумирањем система једначина (11) из чега директно следи да је

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + I \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{G_j n_j}. \quad (15)$$

У другом случају²⁰ ћемо поново посматрати систем диференцијалних једначина (13). У устаљеном стању њихове леве стране су једнаке нули. Тада на основу израза (6) и (14) свака од једначина може бити написана у облику

$$C_i f_i - E_{i+1} f_{i+1} = k_G f_G. \quad (16)$$

Коришћењем израза за брзину испаравања (10), налазимо да је

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_{i+1}}{n_{i+1}} + \frac{k_G f_G}{C_i n_i}. \quad (17)$$

Пошто је f_{i+1}/n_{i+1} аналога функција од f_{i+2}/n_{i+2} и тако редом, онда сукцесивним замењивањем ових израза у једначини (17) добијамо да је

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + k_G f_G \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}. \quad (18)$$

У овом случају смо имали да је $k_G f_G$ управо једнако брзини нуклеације I [једи.(14)], те се последња једначина своди на ону већ израчунату McDonald-овом процедуром (15). Еквивалентност управо изведених израза за концентрацију гроздова од i молекула захтева и еквивалентност одговарајућих брзина нуклеације те је

$$I = k_G f_G = \left(1 - \frac{f_G}{n_G}\right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\right)^{-1}. \quad (19)$$

Очигледно, када је систем затворен, тј. када је брзина истицања гроздова од G молекула из ланца реакција (4), k_G , једнака нули и брзина нуклеације је једнака нули, а концентрација гроздова од G молекула досеже своју равнотежну вредност.

Када је систем отворен, k_G је различито од нуле и $f_G < n_G$, а брзина нуклеације I има вредност карактеристичну за дато устаљено стање. Различита устаљена стања система ће бити дефинисана одговарајућим скупом параметара I , k_G и f_G .

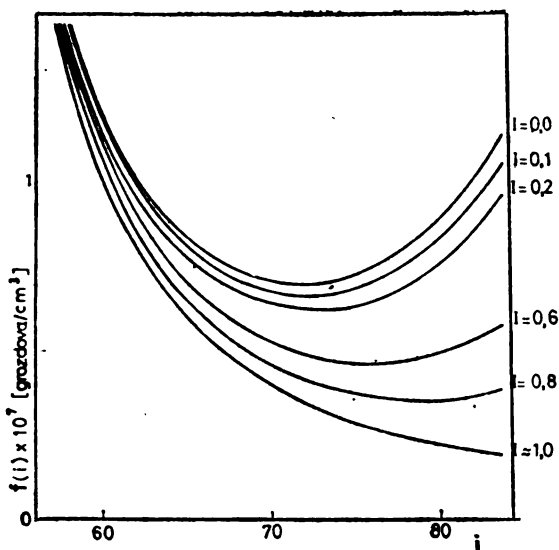
Овде би требало подвући да је израз за брзину нуклеације (19) математички доследан за свако G . Међутим, физички гледано, свако $f_G > f_i$ директно зависи од f_i , јер је у питању систем сукцесивних реакција код којих најспорији ступањ, односно онај са највећом енергетском баријером, одређује брзину целог процеса^{21,22}. И у овом случају то мора бити тако. Реакција са највишом енергетском баријером одговара формирању критичног грозда што смо показали на слици 1.

Брзина нуклеације се експериментално одређује, али најчешће индиректно, мерењем натпритиска кога би систем требало да има при формирању једног критичног грозда у јединици времена и јединици запремине²³⁻⁴¹. Затим се за жељени натпритисак врши рачунање брзине нуклеације по једначини (19).

Осим овога могу се израчунати концентрације гроздова у функцији од њихових величина при различитим брзинама нуклеације I . У том циљу преуредичемо израз (15) додавајући му и одузимајући од њега члан $I \sum_{j=1}^{i-1} 1/C_j n_j$. Имајући у виду једначину (12) можемо написати да је

$$\frac{f_i}{n_i} = 1 - I \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{C_j n_j}. \quad (20)$$

Последњи израз не зависи од G . На основу њега израчунате вредности за концентрацију гроздова у устаљеном стању при разним брзинама нуклеације I су дате на слици 2. Крива без минимума одговара највећој брзини нуклеације, односно оној када $f_G/n_G \rightarrow 0$.



Сл. 2. Концентрација гроздова у различитим устаљеним стањима у зависности од броја молекула у гроздовима, рачуната по једначини (20) за воду при $T = 263,2 \text{ K}$ и $S = 4,91$.

4. КОНСТАНТА КОНДЕНЗАЦИЈЕ

У досадашњим рачунањима како брзине нуклеације тако и концентрације гроздова у устаљеном стању, користили смо константу кондензације као познату величину. Међутим, нисмо је дали у експлицитном облику, па ћемо то учинити у овом одељку.

У првој апроксимацији се узима да је грозд од i молекула сфера полупречника I_i^7 . На основу кинетичке теорије гасова, број удара мономолекула о његову површину је једнак $n_1 \bar{v}_1 / 4$, где је \bar{v}_1 средња брзина мономолекула

маса m_1 дата општим изразом^{43,43}: $\dot{v}_1 = (8kT/\pi m_1)^{1/2}$. Ако са α_i обележимо вероватноћу да молекула који удари о грозд буде и апсорбован, онда је константа кондензације C_i једнака:

$$C_i = \alpha_i \pi r_i^2 n_1 (8kT/\pi m_1)^{1/2} = \alpha_i 4\pi r_i^2 P (\pi m_1 kT)^{-1/2}. \quad (21)$$

Овде P означава притисак гаса који је, због претпоставке да су мономолекули у великом вишку, приближно једнак њиховом парцијалном притиску, тј.

$$P \approx P_1 = n_1 kT. \quad (22)$$

Овако постављена константа кондензације носи у себи низ проблема. Први је свакако везан за вредност коефицијента ефикасности судара α_i за кога се сматра да је приближно једнак јединици. Ако је нпр. његова вредност 0,01, константа кондензације је 100 пута мања, а исто толико и брзина нуклеације I [једн. (12)]^{3,6}.

Други озбиљан проблем лежи у облику грозда, који никако није сфера. Поготово када су у питању веома мали гроздови^{3,6,7,44}.

Међутим, разлике у резултатима за брзину нуклеације и концентрације гроздова у устаљеном стању, настале услед ових апроксимација, нису ни приближно онолике колике су оне настале као последица различитих прилаза у дефинисању равнотежне концентрације гроздова.

5. РАВНОТЕЖНА КОНЦЕНТРАЦИЈА ГРОЗДОВА

Осим константе кондензације у изведеним изразима за рачунање основних величина процеса нуклеације фигурише (директно или индиректно) још и *равнотежна концентрација гроздова*. Њена дефиниција представља најосетљивију тачку теорије хомогене нуклеације. Ми овде не можемо ући у све детаље овог проблема, али га можемо у основи сагледати.

Први израз за равнотежну концентрацију гроздова потиче из радова објављених почетком овог века^{4,45-48}. Сматрало се да је концентрација гроздова величине i пропорционална вероватноћи њихових појављивања помноженој концентрацијом присутних мономолекула:

$$n_i = n_1 \exp [-\Delta G(i)/kT]. \quad (23)$$

Овде $\Delta G(i)$ представља промену Gibbs-ове слободне енергије при формирању грозда од i молекула у односу на чисто гасно стање када се систем налази на константној температури и константном притиску. Њена вредност је дата изразом:

$$\Delta G(i) = -ikT \ln S + \sigma A(i), \quad (24)$$

где је $-ikT \ln S$ опадање слободне енергије услед кондензовања i молекула из презасићене паре, а $\sigma A(i)$ слободна енергија површине настале при формирању овог грозда (σ представља јединични површински напон, а $A(i)$ површину грозда од i молекула). Мера презасићености паре је дата односом реалног притиска P и напона паре засићене течности на истој температури P_0 , тј.:

$$P/P_0 = S. \quad (25)$$

Са развојем статистичко-термодинамичког прилаза теорији нуклеације уочени су недостаци горњег израза за равнотежну концентрацију гроздова⁴⁹. Тако је примећено да у њему не фигуришу енергетски чланови одговорни за транслацију и ротацију уоченог грозда. Затим је рачунски показано да је у изразу (23) концентрација гроздова од i молекула пропорционална са n_i^{i+1} што није у складу са законом дејства маса који захтева да n_i буде пропорционално са n_i . Уведен је нови израз за промену слободне енергије при формирању грозда из гасне фазе у облику:

$$\Delta G(i)_{\text{tot}} = -ikT \ln S + \sigma A(i) - kT \ln Z_{\text{trans.}} - kT \ln Z_{\text{rot.}} + kT \ln n_i. \quad (26)$$

Прва два члана једначине су иста као и у класичној теорији. Трећи члан представља слободну енергију транслације. У њему фигурише одговарајућа статистичка сума дата изразом⁵⁰:

$$Z_{\text{trans.}} = (2\pi im_1 kT/h^2)^{3/2}, \quad (27)$$

где је im_1 маса грозда од i молекула, а h Планк-ова константа.

Слободна енергија ротације је обухваћена четвртим чланом. Добија се преко ротационе статистичке суме сферног полимолекула⁵⁰:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\eta} \pi^{1/2} (8\pi^2 JkT/h^2)^{3/2} \quad (28)$$

у којој η представља број симетрије, а J момент инерције дат релацијом

$$J = \frac{2}{5} im_1 r_i^2. \quad (29)$$

Пети члан је само формално уведен са циљем да исправи грешку у изразу (23) те поништи концентрацију мономолекула испред експоненцијалног члана.

У изразу за промену слободне енергије при формирању гроздова јављају се и неки додатни чланови који би требало да воде рачуна о корекцији броја степени слободе при преласку i гасних молекула у одговарајући грозд. Они се разликују од аутора до аутора и ми их зато нећемо наводити. Детаљније информације читалац може наћи у постојећим радовима^{3, 51-54}.

У општем случају, равнотежна концентрација гроздова израчуната преко израза за слободну енергију (26) је око 10^{17} пута већа од оне израчунате класичном теоријом! Исто толико се разликују и одговарајуће брзине нуклеације. Експериментална мерења се у неким случајевима приближавају резултатима класичне теорије, а у неким резултатима ове друге (Lothe-Pound-ове) теорије. Овде морамо напоменути да су експериментална мерења брзине хомогене нуклеације такође апроксимативне природе, те је тешко извршити тачно поређење.

С друге стране, теоријски доследно статистички термодинамичко рачунање концентрације гроздова није могуће јер још увек нису познати тачни аналитички изрази за осцилаторне статистичке суме честица насталих спајањем већег броја молекула.

У овом случају изобилујуће равнотеже кондензације гроздова у систему који одликује кратким виталима и претпоставља веома сложен проблем који мора бити решен или из теоријског гледишта или из експерименталног угла. Резултат теоријске студије ове проблеме неће издржати.

6. АЛТЕРНАТИВНИ ИЗРАЗИ ЗА БРЗИНУ НУКЛЕАЦИЈЕ

На крају без проблема напоменути да се израз за брзину нуклеације среће у литератури и у другим објектима који на први поглед изгледају потпуно различити од онега даног изразом (30). Тиме се остварује и са изразом:

$$I = \left(\sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{C_i n_i} \right)^{-1} \quad (30)$$

у који од израза максимално брзину нуклеације рачунамо по једначини (12) при $f_0 = 0$. Међутим, брзина нуклеације може бити посматрана само у граничном случају када $f_0 = 0$. Јер, када је $f_0 = 0$, из последње од система диференцијалних једначина (13) следи да је и $f_{0-1} = 0$, пошто је C_{0-1} константно. Заменом $f_{0-1} = 0$ у претходњој једначини, добијамо да је $f_{0-2} = 0$ и тако редом. Услед $f_0 = 0$ захтева да концентрације свих гроздова, па чак и моно-молекула, буду једнаке нули! Израз (30) ипак постоји у литератури изведен Матхисон-овим поступком при чему се овај проблем тешко примећује²⁻⁷.

Затим, последњи израз за брзину нуклеације директно зависи од броја C_0 , те се и дискусија везана за њега нешто разликује од оне дате у овом чланку.

Брзина нуклеације се такође среће у облику

$$I \approx C_0 \cdot n_0 \quad (31)$$

који представља грубу апроксимацију једначине (30)⁷. Односно, пошто су две величине које фигуришу у њој, C_0 и n_0 функције од броја молекула у грозду, с тим што се ова друга далеко брже мења од прве, због свог експоненцијалног облика, онда се види да је највећи сабирак у изразу (30) онај са најмањом равнотежном концентрацијом гроздова. Та концентрација одликује грозду чија је слободна енергија формирања највећа (слика 1). Зато је мање у изразу (30), задржати само сабирак у коме фигуришу параметри критичног грозда.

У литератури се често јавља још један израз за брзину нуклеације, *иако* као резултат нешто боље апроксимације од претходне при чему је *нека* сума замењена интегралом. На крају овог приближног рачунања се *може* показати да је¹⁷

$$\left(\sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{C_i n_i} \right)^{-1} \approx Z_0 \cdot C_0 \cdot n_0 \quad (32)$$

Корекциони
фактор

Z_0 , познат под називом Зельдовичев фактор, износи око

у

, последњи изрази за брзину нуклеације представљају облике онога датог једначином (19).

7. ЗАВРШНИ КОМЕНТАР

На крају морамо рећи да пригодном процесу кондензације претходи хетерогена нуклеација, односно она која се одвија уз помоћ других материја као што су то увек присутне нечистоће, молекули или агрегати молекула других супстанција, површине зидова суда, итд. У сваком случају поменута „страна тела“ утичу каталитички на сам процес смањујући његову енергију активације. Основне законитости каталитичких процеса могу се наћи у хемијским кинетикама^{21,22}. Као резултат овог ефекта вода ипак кључа на око 100°, а киша пада на притиску од око 1 atm или чак нешто мањем.

Међутим, релативни односи параметара хомогене нуклеације важе и под тим условима. Зато се данас интензивно ради на њиховом дефинисању као и експерименталном одређивању.

ИЗВОД

У раду је описана хомогена нуклеација као почетни процес кондензације гаса. При томе је дат њен реакциони механизам и изведена основна кинетичка величина, брзина нуклеације. Дискутовани су и други параметри потребни за квантитативно описивање овог процеса као што су то нпр. концентрације гроздова и константа кондензације. Директно су подвучени најважнији проблеми везани за теорију нуклеације.

SUMMARY

ON THE PROCESS OF NUCLEATION

LJILJANA KOLAR-ANIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001
Belgrade, Yugoslavia*

The homogeneous nucleation as a pretransition stage of the condensation process is presented. For the assumed kinetic scheme the rate of nucleation is developed. Also, the concentrations of the clusters are calculated. The most important problems in the theory of nucleation are emphasized. 54 references

(Received 3 November 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Apfel, *Nature Phys. Sci.* **238**, 63 (1972)
2. J. E. McDonald, *Am. J. Phys.* **31**, 31 (1963)
3. A. C. Zettlemoyer ed., „*Nucleation Phenomena*” Elsevier, Amsterdam 1977
4. L. Farkas, *Z. Phys. Chem.* **125**, 236 (1927)
5. J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe, G. M. Pound, *Advan. Phys.* **15**, 111 (1966)
6. J. J. Burton in: „*Statistical Mechanics*”, Part A: „*Equilibrium Techniques*”, ed. B. J. Be Plenum Press, New York 1977
7. F. F. Abraham, „*Homogeneous Nucleation Theory*” Academic Press, New York 1974
8. Lj. Kolar-Anić, R. Balescu, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 281 (1980)
9. R. Probstein, *J. Chem. Phys.* **19**, 61 (1951)
10. A. Kantrowitz, *Ibid.* **19**, 1097 (1951)
11. H. Wakeshima, *Ibid.* **22** 1614 (1954); *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 400 (1954); **10**, 374 (1955)
12. F. C. Collins, *Z. Elektrochem.* **59**, 404 (1955)
13. R. P. Andres, M. Boudart, *J. Chem. Phys.* **42**, 2057 (1965)
14. W. G. Courtney, *Ibid.* **36**, 2009 (1962)
15. F. F. Abraham, *Ibid.* **51**, 1632 (1969)
16. I. Prigogine, „*Non-Equilibrium Statistical Mechanics*” Interscience-Wiley, New York 1962
17. S. De Groot, P. Mazur, „*Nonequilibrium Thermodynamics*” North-Holland, Amsterdam 1962
18. R. Balescu, „*Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*” Wiley-Interscience New York 1975
19. G. Nicolis, I. Prigogine, „*Self-Organization in Nonequilibrium Systems*” John Wiley and Sons, New York 1977
20. Lj. Kolar-Anić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 595 (1982)
21. S. W. Benson, „*The Foundations Of Chemical Kinetics*” McGraw-Hill, New York 1960
22. S. Veljković, „*Hemijška kinetika*”, Građevinska knjiga, Beograd 1969
23. C. T. R. Wilson, *Trans. Roy. Soc. London*, **A 180**, 265 (1897); *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **182**, 403 (1899); **183**, 289 (1899)
24. C. F. Powell, *Proc. Roy. Soc. London*, **A110**, 553 (1928)
25. M. Volmer, H. Flood, *Z. Physik. Chem.* **A170**, 273 (1934)
26. I. Scharrer, *Ann. Physik* **38**, 619 (1939)
27. J. L. Kassner, Jr., R. J. Schmitt, *J. Chem. Phys.* **44**, 4166 (1966)
28. J. P. Franck, H. G. Hertz, *Z. Physik* **143**, 559 (1956)
29. H. G. Hertz, *Z. Elektrochem.* **60**, 1196 (1956)
30. J. L. Katz, B. J. Ostermier, *J. Chem. Phys.* **47**, 478 (1967)
31. J. L. Katz, *Ibid.* **52**, 4733 (1970)
32. P. P. Wegener, L. M. Mack, *Advan. Appl. Mech.* **5**, 307 (1958)
33. P. P. Wegener, A. A. Pouring, *Phys. Fluids* **7**, 352 (1964)
34. G. Gyarmathy, H. Meyer, *Spontane Kondensation*, *VDI Forsch.* **508**, 1 (1965)
35. H. L. Jaeger, E. J. Willson, P. G. Hill, K. C. Russel, *J. Chem. Phys.* **51**, 5380 (1969)
36. P. P. Wegener, J.-V. Parlange, *Naturwiss.* **57**, 525 (1970)
37. P. P. Wegener, J. A. Clumpner, B. J. C. Wu, *Phys. Fluids* **15**, 1869 (1972)
38. D. B. Dawson, E. J. Willson, P. G. Hill, K. C. Russell, *J. Chem. Phys.* **51**, 5389 (1969)
39. P. G. Hill, *J. Fluid Mech.* **25**, 593 (1966)
40. G. D. Stein, P. P. Wegener, *J. Chem. Phys.* **40**, 3685 (1967)
41. G. M. Pound, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 119 (1972)
42. B. Milić, „*Statistička fizika*” Naučna knjiga, Beograd 1970
43. W. J. Moore, „*Fizička hemija*”, Naučna knjiga, Beograd 1967
44. J. K. Lee, J. A. Barker, F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.* **58**, 3166 (1973)
45. M. Volmer, A. Weber, *Z. Physik. Chem.* **119**, 277 (1926)
46. R. Becker, W. Doring, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935)
47. Ya. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. (U.R.S.S.)* **18**, 1 (1943)
48. J. Frenkel, „*Kinetic Theory of Liquids*” Dover, New York 1946
49. J. Lothe, G. M. Pound, *J. Chem. Phys.* **36**, 2086 (1962)
50. J. E. Mayer, M. G. Mayer, „*Statistical Mechanics*” Wiley, New York 1940
51. F. F. Abraham, G. M. Pound *J. Chem. Phys.* **48**, 732 (1968)
52. H. Reiss, J. L. Katz, *Ibid.* **46**, 2496 (1967)
53. H. Reiss, J. L. Katz, E. R. Cohen, *Ibid.* **48**, 5553 (1968)
54. R. Kikuchi, *J. Statist. Phys.* **1**, 351 (1969).

THE CORRELATIONS BETWEEN ALIPHATIC „DOUBLE” BONDS AND MOBILE AROMATIC DOUBLE BONDS

E. CLAR

*Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow W2, Scotland**

(Received 18 February 1983)

The extrapolation of the annellation series of polycyclic aromatic hydrocarbons leads to reasonable values for the UV spectra of the aliphatic „double” bond.

Already in 1936 it was found¹ that symmetric annellation of benzo rings to an aromatic hydrocarbon shifts the wavelengths of the α -bands (λ_α) in the UV spectra to higher values, the shifts being constant in $\sqrt{\lambda_\alpha}$. An example is provided by the annellation series benzene, phenanthrene, pentaphene and heptaphene (Fig. 1); here the square root of the shift is roughly constant at $6.75 \sqrt{\text{Å}}$. This appears amazing since wavelength is not an energy scale but rather an inverse energy scale.

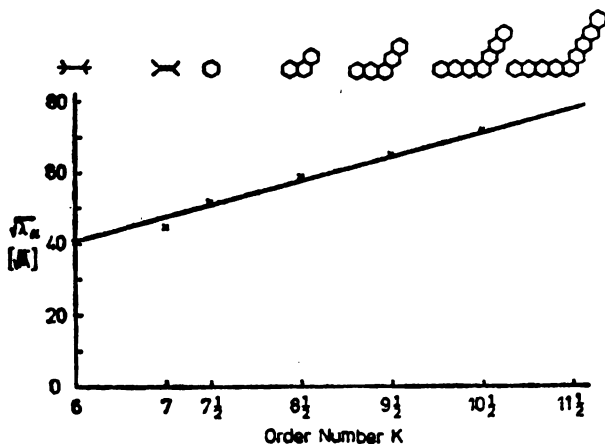


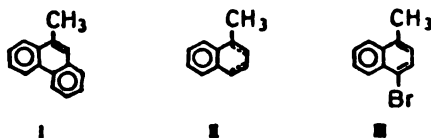
Figure 1. Square root of the wavelengths of the α -bands, $\sqrt{\lambda_\alpha}$, vs. order numbers K for ethane, ethylene, benzene, phenanthrene, pentaphene and heptaphene. For numerical values of λ_α see refs. 1 and 2.

* Private address: Punta Chullera, Km. 144, Prov. Malaga, Espana.

Extrapolation of the above series to lower values gives the first band of ethylene and then the first band of ethane or other aliphatics. However, it must be considered that this comparison is not quite correct. Ethylene has two more hydrogen atoms and ethane four more hydrogen atoms attached to each carbon atom. However, this does not undermine the principle which is quite remarkable. An order number K can be given to the α -bands of each hydrocarbon: benzene $7\frac{1}{2}$, phenanthrene $8\frac{1}{2}$, pentaphene $9\frac{1}{2}$, heptaphene $10\frac{1}{2}$, nonaphene $11\frac{1}{2}$, the difference in $\sqrt{\lambda_\alpha}$ always being approximately $6.75\sqrt{\text{\AA}}$. Ethylene can be replaced by cyclohexene, and ethane by any other paraffin. Admittedly, this comparison has little value because the determination of the α -bands is difficult if not impossible due to the diffuseness of the UV spectra.

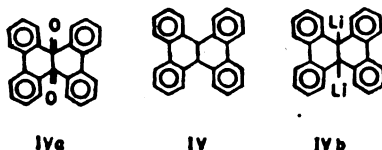
In going from ethane to ethylene, two σ -electrons must be transformed into π -electrons. Based on the α -band energies, this amounts to 11200 cm^{-1} , a value which compares well with the estimate derived from conventional C-H, C-C and C=C bond energies (10040 cm^{-1}). Whether the order number 6 has anything to do with the nuclear charge of the carbon atom will be considered below.

There are more indications that there is only one double bond formed from the 6 π -electrons in a benzene ring. The benzylic coupling constant between the methyl group and the adjacent hydrogen atom in 9-methylphenanthrene (I) is 1 Hz.



The coupling between the methyl protons and the aromatic protons in 1-methylnaphthalene (II) is rather complex and becomes simple in 1-methyl-4-bromonaphthalene (III)³.

There are numerous examples of this type. On the other hand, there is no single reaction known in which the 9, 10 double bond in naphthalene enters an addition reaction. This is only the case in tetrabenzonaphthalene (IV) where the four external rings deactivate the inner formal double bond:



As a consequence, addition products are obtained with Li_2 , OsO_4 and phenanthrene quinone/hv.⁴ (IVa), (IVb).

Summarizing only these few results must produce the impression that Hückel's $(4n+2)$ rule is explained by 4 π -electrons localized in each linear hy-

drocarbon, and the other 2 produce a sextet as in an otherwise empty ring, viz. phenanthrene:



Figure 2 presents the results for the p-bands of the acene series. Each additional ring with 2 migrating π -electrons shifts the p-band further to the red. The shift amounts here to approximately $7.5\sqrt{\text{Å}}$ which is $\sqrt{1.2}$ times the shift for the α -bands in the phenes series. It is obvious that some σ -electrons must be excited in order to form p-bands in the p-state.

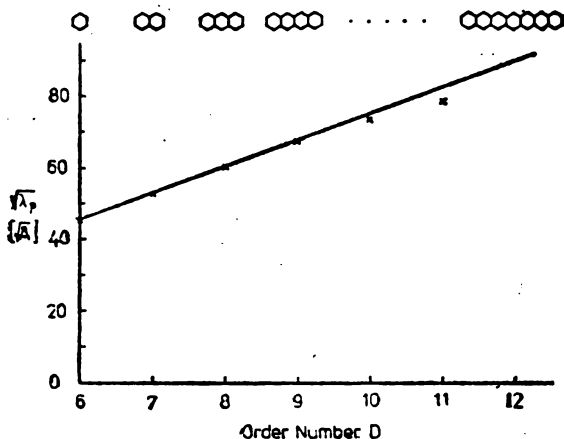


Figure 2. Square root of the wavelengths of the p-bands, λ_p , vs. order numbers D for the acene series. Numerical values of λ_p for benzene through pentacene from ref. 4, for hexacene from ref. 5.

In the above series the first member cannot be ethylene or ethane but must be benzene, and the absorption must be related to a p- π -bond. This explains the difference between the shifts, namely 6.75 vs. $7.5\sqrt{\text{Å}}$.

The above relations can be tentatively written as $\lambda_\alpha = K^2/20 R$ for the α -bands of the phenes, and as $\lambda_p = D^2/16 R$ for the p-bands of the acenes, where R is the Rydberg constant. The order number K starts with 6 for ethane in the α -series, whereas D starts with 6 for benzene in the p-series. A connection with the nuclear charge of the carbon atom can possibly be obtained by the equation:

$$v_\alpha = \frac{2 \cdot 6 R}{K^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Table I

Order Number	Compound	α -band in $\sqrt{\lambda}$	Diff.
6		40.06 (cal)	
6 1/2		43.06 (cal)	3.00
7 1/2		50.63	5.75
8 1/2		57.30	6.75
9 1/2		64.13	6.75
10 1/2		70.86	6.74
11 1/2		77.63	

Table II

Order Number	Compound	β -band $\sqrt{\lambda}$	Diff.
6		45.20	7.54
7		52.82	2.96
8		60.07	7.05
9		67.92	7.56
10		75.47	7.56
11		83.02	7.54
12		90.56	

ИЗВОД

КОРЕЛАЦИЈЕ ИЗМЕЂУ АЛИФАТИЧНИХ „ДВОГУБИХ“ ВЕЗА И ПОКРЕТНИХ АРОМАТИЧНИХ ДВОГУБИХ ВЕЗА

Е. КЛАР

Хемијски одсек, Универзитет у Глазгову, Глазгов W2, Шкотска

Екстраполација аналитичног низа полициклических ароматичних угљоводоника даје прихватљиве вредности за ултраљубичасте спектре алифатичке „двогубе“ везе.

(Примљено 18. фебруара 1983)

REFERENCES

1. E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 607 (1936)
2. G. Scheibe, H. Greeneisen, *Z. phys. Chem. (B)* **25**, 52 (1934). The first band of ethylene is at 1975 Å, corresp. $44.44\sqrt{\text{Å}}$. The first maximum of cyclohexene is at 182.1 nm, corresp. $42.67\sqrt{\text{Å}}$. L. W. Pickett, M. Muntz, E. M. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4884 (1951)
3. E. Clar, „*The Aromatic Sextet*”, John Wiley and Sons, New York 1972, p. 52
4. G. Wittig, E. Barendt. W. Schoch, *Ann.*, **24** (1971).

SYNTHESIS AND CHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME 2,5-ANHYDRO-D-ALDOPENTOSEs. I.

DUŠAN A. MILJKOVIĆ, VELIMIR J. POPSAVIN and JOVAN T. HRANISAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

(Received 27 December 1982)

Dimethyl acetals of 2,5-anhydro-D-xylose and 2,5-anhydro-D-ribose (4—9) were prepared as key-intermediates in a planned synthesis of d-oxybiotin. Acid catalysed methanolysis of *p*-toluenesulphonic or methanesulphonic esters of 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (2 and 3) has afforded the corresponding dimethyl acetals of 2,5-anhydro-3-O-*p*-toluenesulphonyl-D-xylose (4) and 2,5-anhydro-3-O-methanesulphonyl-D-xylose (5) in good yields. Analogously, by acid catalysed alcoholysis of 2 and 3 in ethylene glycol the corresponding dioxolane acetals 6 and 7 were prepared. Sulphonyloxy groups at C-3 in the synthesized acetals have shown a considerable chemical reactivity in respect to their treatment with strong, or even weak bases (NaOMe, *t*-BuOK, and NaHCO₃) whereby the corresponding epoxide derivatives (8 and 9) were formed. A kinetic study of the mentioned epoxide formation has shown that *p*-toluenesulphonic esters 4 and 6 react 2.5 to 3 times faster than their methanesulphonyl analogues 5 and 7, most probably due to a greater steric hindrance in the ground states of the compounds 4 and 6 which accelerates the formation of the corresponding oxirane rings.

The formation of 2,5-anhydro-sugars was observed, for the first time, in reactions of some amino-sugars with nitrous acid¹. At that time, this reaction was mainly used for structure correlations and determinations of the starting amino-sugars. However, since recently, certain 2,5-anhydro-sugars have been used as starting compounds for various syntheses of some important chiral, biologically active, molecules²⁻⁵. In the chemical literature, the alcoholysis of 5-O-*p*-toluenesulphonic esters of 1,2-O-isopropylidene-derivatives of aldoses has been recommended as the method of choice for the preparation of 2,5-anhydro-sugars⁶⁻⁹.

The main goal of our investigations was to find a suitable method of preparation of acetal derivatives of 2,5-anhydro-D-xylose (4—7), starting from the corresponding 1,2-O-cyclohexylidene-3,5-di-O-tosyl (or mesyl)- α -D-xylofuranoses (2 and 3), in order to prepare the key intermediates for the synthesis of d-oxybiotin. In addition, we planned to study the reactivity of the leaving groups from C-3 under the influence of the neighbouring acetal functions from C-1.

By using rather standard methods (*p*-toluenesulphonyl chloride¹⁰, or methanesulphonyl chloride in absolute pyridine), 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (1) was converted to the corresponding 3,5-di-O-sulphonate esters 2 and 3 in high yields.

Further, by methanolysis of the compounds 2 and 3, in the presence of catalytic amounts of *p*-toluenesulphonic acid, the corresponding 3-O-sulphonate esters of dimethylacetals of 2,5-anhydro-D-xylose (4 and 5) were obtained in good yields. In an analogous way, disulphonates 2 and 3 in ethylene glycol afforded the corresponding dioxolane derivatives 6 and 7, as the only reaction products.

The compounds 4 and 5 were converted to dimethylacetal of 2,5:3,4-dianhydro-D-ribose (8) by treatment with potassium *tert*-butoxide in anhydrous dioxane, in order to prove the *trans*-configuration of the substituents at C-3 and C-4. It is interesting to mention that the compound 8, for preparative purposes, can be obtained directly from the compound 2, without isolating the intermediate 4. In this case the epoxide formation is induced by treatment with aqueous methanolic NaHCO₃. In analogous way, compounds 6 and 7 afforded the corresponding ethylene acetal of 2,5:3,4-dianhydro-D-ribose (9). All described chemical transformations are presented in Figure 1.

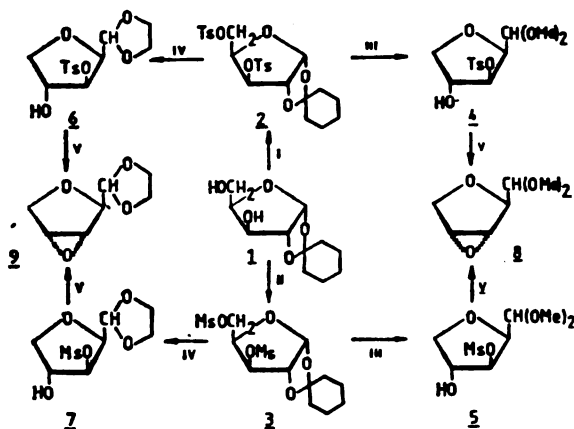


Fig. 1. I TsCl, Py, RT; II MsCl, Py, RT; III MeOH, TsOH reflux; IV ethylene glycol, TsOH, 100°C, *t*-BuOK, *t*-BuOH dioxane, RT.

The smooth conversion of compounds 4–7 to the corresponding epoxides 8 and 9 can be explained as follows: in addition to the necessary *trans*-arrangement of the reacting groups from C-3 and C-4 in the compounds 4–7, the formation of the epoxides 8 and 9 is particularly favoured by repulsive steric interactions between bulky acetal groups from C-1 and sulphonyloxy groups from C-3. Namely, by studying molecular models, one can see that these interactions considerably hinder free rotation of the acetal function around the C₁–C₂ bond. This assumption is supported by NMR spectra of compounds 4 and 5, where two singlets are observed, each corresponding to 3H, from the acetal methyl groups. We suppose that larger difference in chemical shift of the mentioned methyl groups in compound 4 (16 Hz), in respect to compound 5 (4 Hz), besides an anisotropic effect of the C-3 tosyloxy group, is due to a greater steric strain existing in the ground state of compound 4.

In order to support experimentally this assumption, we have studied the kinetics of the epoxide formation from the corresponding 2,5-anhydrides (4–7) induced by an action of sodium methoxide in anhydrous dioxane at +10°. The course of the reaction was followed by determination of the concentration of unreacted

sodium methoxide by retitration of the excess of hydrochloric acid previously added to stop further reaction. The results of these investigations are summarized in Diagrams 1 and 2.

It is obvious from diagrams that the nature of the acetal function at C-1 does not essentially influence the course of the reaction. Namely, 2,5-anhydrides 4 and 6, as well as 5 and 7, react by comparable rates under the mentioned reaction conditions.

However, from Diagrams 1 and 2 one can see that the rate of the epoxide formation depends to a greatest extent upon the nature of the leaving group from C-3.

Taking into account that the reaction of the epoxide formation follows the second order kinetics (in our case the reactant concentrations are approximately the same), the equation for the rate of the examined reactions has the following form:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{S_t} - \frac{1}{S_0} \right) \quad (1)$$

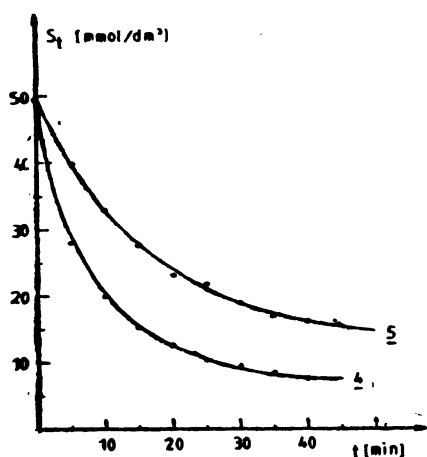


DIAGRAM 1: Concentration changes of compounds 4 and 5 as a function of the reaction time

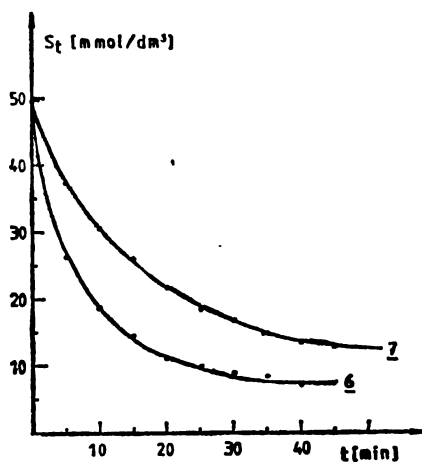


DIAGRAM 2: Concentration changes of compounds 6 and 7 as a function of the reaction time

where k is the rate constant, t the reaction time in seconds, S_t the substrate concentration at time t , and S_0 the starting substrate concentration.

Equation (1) can be expressed in another form:

$$S^{-1} = kt + S_0^{-1} \quad (2)$$

Equation (2) represents a linear relationship with k corresponding to the slope, so that k can be simply and graphically determined (Diagrams 3 and 4).

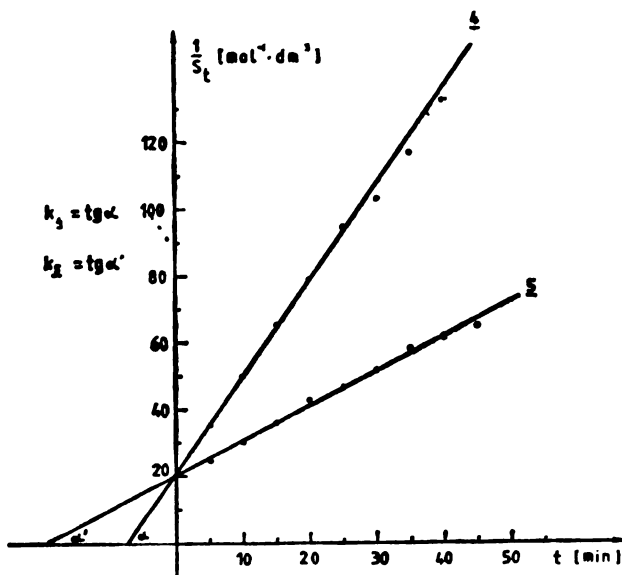


DIAGRAM 3: Graphical determination of the rate constants for the epoxide formation reaction from compounds 4 and 5

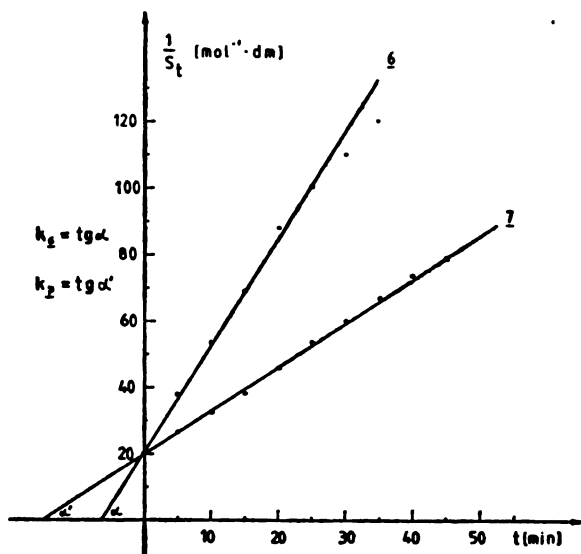


DIAGRAM 4: Graphical determination of the rate constants for the epoxide formation reaction from compounds 6 and 7

From Diagrams 3 and 4 the following values for the rate constants ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) of epoxide formations from compounds 4—7 were obtained: $k(4) = 4.8 \times 10^{-2}$, $k(5) = 1.7 \times 10^{-2}$, $k(6) = 5.6 \times 10^{-2}$ and $k(7) = 2.2 \times 10^{-2}$. From the obtained rate constants it can be seen that *p*-toluenesulphonic ester 4 reacts 2.8 times faster than its methanesulphonate analogue 5, whereas in the dioxolane series, tosylate 6 reacts circa 2.5 times faster than its corresponding mesylate 7.

Differences in reactivity of 2,5-anhydrides 4—7 are in accordance with an existence of repulsive nonbonding interactions in their ground states, arising from steric proximity of bulky C-3 sulphonyloxy groups and acetal functions at C-1.

In transition states leading to the epoxide formation, starting molecules release a part of their steric strain, thus the activation energy is decreased and the process of the oxirane formation is favoured. Therefore, the compounds 4 and 6 react faster due to a greater steric strain in their ground states induced by bulkier tosyloxy groups.

EXPERIMENTAL

IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer and band positions (ν_{max}) are given in cm^{-1} . NMR spectra were recorded with a Varian 60A instrument using tetramethylsilane as the internal standard. Chemical shifts (δ) are given in ppm values, while symbols s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet, respectively. Mass spectra were taken with a Varian CH-5 spectrometer (first number denotes the *m/e* value, while ion abundances are given in parentheses). Melting points were determined with a Büchi SMP-20 apparatus and are not corrected.

1,2-O-Cyclohexylidene-3,5-di-O-*p*-toluenesulphonyl- α -D-xylofuranose (2)¹⁰

1,2-O-Cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (1)^{10,11} (7.70 g, 33.5 mmol) and *p*-toluenesulphonylchloride (22.0 g, 115.5 mmol) were dissolved in dry pyridine (180 cm^3) and the resulting solution was left at room temperature for 48 h. The reaction mixture was then poured into cold diluted HCl (1:1, 600 cm^3), and the resulting suspension was extracted with CHCl_3 . Combined extracts were washed with water (pH 6—7) and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After removal of CHCl_3 in vacuum, the oily residue was crystallized from MeOH affording the pure compound 2 (14.41 g, 80%), m.p. 134° (lit.¹⁰ m.p. 134°). IR spectrum (KBr): 3000—2860, 1600, 1370, 1190—1180, 1020—960, 775. NMR spectrum (CDCl_3): 1.30—1.53 (broad signal, 10H), 2.38 (s, 6H), 3.85—4.10 (several signals, 2H), 4.12—4.45 (m, 1H), 4.56 (d, $J=3.5$ Hz, 1H), 4.72 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 5.75 (d, $J=3.5$ Hz, 1H), 7.16—7.82 (several signals; 8H). Mass spectrum: 538(34; M^+), 509(4), 495(25), 155(34), 151(100), 139(8), 99(7), 98(11), 97(30), 91(93). Anal. Found: C, 56.07; H, 5.76; S, 12.00. Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{S}_2$: C, 55.76; H, 5.58; S, 11.90.

1,2-O-Cyclohexylidene-3,5-di-O-methanesulphonyl- α -D-xylofuranose (3)

A solution of the compound 1 (17.84 g, 77.56 mmol) and methanesulphonylchloride (14.5 cm^3 ; 186.2 mmol) in dry pyridine (70 cm^3) was left at room temp. for 24 h. The reaction mixture was then poured into diluted HCl (1:1; 120 cm^3) and ice (100 g). The resulting suspension was extracted with CHCl_3 and the combined extract was washed with water (pH 6—7) and dried over anhydrous Na_2CO_3 . After removal of CHCl_3 in vacuum a yellowish oil remained. Upon double recrystallization from methanol colourless crystals of the pure compound 3 were obtained (27.34 g; 91%), m.p. 135°. IR spectrum (KBr): 3060—2840, 1360—1340, 1175, 1100—1050. NMR spectrum (CDCl_3): 1.30—1.80 (broad signal, 10H), 3.08 (s, 3H), 4.33—4.66 (several signals; 3H), 4.82 (d, $J=3.5$ Hz, 1H), 5.12 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.02 (d, $J=3.5$ Hz). Mass spectrum: 386(18; M^+), 357(14), 343(11), 151(100), 139(11), 99(29), 98(21), 97(50). Anal. Found: C, 40.64; H, 5.72; S, 16.50. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$: C, 40.41; H, 5.69; S, 16.57.

2,5-Anhydro-3-O-*p*-toluenesulphonyl-D-xylose dimethylacetal (4)

A solution of the compound 2 (8.00 g, 14.9 mmol) and *p*-toluenesulphonic acid (monohydrate; 0.80 g, 4.2 mmol) in dry methanol (100 cm³) was refluxed with stirring for 18 h. The reaction mixture was then poured into aq. NaHCO₃ (1%, 150 cm³) and the obtained solution was saturated with NaCl. The resulting suspension was extracted with CHCl₃ and the combined extract was dried over anhyd. Na₂SO₄. After removal of drying agent (by filtration) and CHCl₃ (in vacuum) the crude product 4 was obtained as a yellow oil. Upon double recrystallization from benzene-hexane the pure compound 4 was obtained (3.06 g, 62%), m.p. 85–88° (lit.⁶ m.p. 79°). IR spectrum (KBr): 3480, 3010–3000, 3000–2840, 1600, 1370–1350, 1190–1170, 1100–1060. NMR spectrum (CDCl₃): 2.45 (s, 3H), 2.80–3.00 (m, 1H), 3.12 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.80–4.50 (5H), 4.85 (q, 1H), 7.30–7.90 (several signals, 4H). Mass spectrum: 301(5), 155(30), 129(63), 91(64), 75(100). Anal. Found: C, 50.58; H, 5.91; S, 9.55. Calc. for C₁₄H₁₆O₇S: C, 50.60; H, 6.02; S, 9.63.

2,5-Anhydro-3-O-methanesulphonyl-D-xylose dimethylacetal (5)

A solution of the compound 3 (3.93 g, 15.35 mmol) and *p*-toluenesulphonic acid (monohydrate; 0.02 g, 0.12 mmol) in dry methanol (30 cm³) was refluxed with stirring for 17 h. The reaction mixture was then poured into aq. NaHCO₃ (1%, 100 cm³) and the obtained solution was saturated with NaCl. The resulting suspension was extracted with CHCl₃ and the combined extract was dried over anhyd. Na₂SO₄. After removal of solvent (in vacuum) the crude residue was chromatographed on a column of silica gel (50 g; benzene-acetone 4:1). Upon recrystallization from benzene, the pure compound 5 was obtained (1.91 g; 73%), m.p. 100–102°. IR spectrum (KBr): 3390, 3040–2840, 1370–1350, 1200–1180, 1100–1065. NMR spectrum (CDCl₃): 3.12 (s, 3H); 3.43 (s, 3H); 3.47 (s, 3H), 3.60–4.70 (several signals, 6H), 4.48 (q, 1H). Mass spectrum: 225 (6), 129(47), 87(12), 79(10); 75(100). Anal. Found: C, 37.73; H, 6.23; S, 12.27. Calc. for C₈H₁₀O₇S: C, 37.50; H, 6.29; S, 12.50.

2,5-Anhydro-3-O-*p*-toluenesulphonyl-D-xylose ethylenacetal (6)

The compound 2 (2.00 g, 3.72 mmol), *p*-toluenesulphonic acid (monohydrate; 0.05 g, 0.26 mmol) and ethylene glycol (10 cm³) were heated with stirring at 100° for 5 h. The reaction mixture was then poured into aq. NaHCO₃ (1%, 50 cm³). The crude product was filtered, washed thoroughly with water and dried in air for 24 h. The yield of the crude product 6 was 0.80 g. After double recrystallization from EtOH colourless crystals of the pure compound 6 were obtained, m.p. 150–151° (0.69 g, 60%). IR spectrum (KBr): 3445; 3100–3000, 3000–2820, 1600, 1365, 1190–1160, 1100–1000. NMR spectrum (acetone-d₆): 2.45 (s, 3H), 3.55–3.81 (several signals, 6H), 4.02–4.30 (q, 1H), 4.38–4.43 (m, 1H), 4.73–4.80 (several signals, 2H), 7.42–7.87 (several signals, 4H). Mass spectrum: 330 (1; M⁺), 172(10), 155(9), 91(17), 85(7), 73(100). Anal. Found: C, 51.12; H, 5.30; S, 9.75. Calc. for C₁₄H₁₆O₇S: C, 50.91; H, 5.45; S, 9.70.

2,5-Anhydro-3-O-methanesulphonyl-D-xylose ethylenacetal (7)

The compound 3 (2.00 g, 5.18 mmol), *p*-toluenesulphonic acid (monohydrate, 0.05 g, 0.26 mmol) and ethylene glycol (17 cm³) were heated with stirring at 100° for 2 h. The reaction mixture was then poured into aq. NaHCO₃ (0.5%, 100 cm³) and the resulting solution was extracted with AcOEt. After drying the extract over anhyd. Na₂SO₄ and removal of solvent in vacuum, the crude product 7 was recrystallized from AcOEt-hexane, affording the pure compound 7, m.p. 158–159° (0.77 g, 59%). IR spectrum (KBr): 3405, 3040–2900, 1360–1340, 1170, 1100–925. NMR spectrum (acetone-d₆): 3.15 (s, 3H), 3.67–3.78 (q, 1H); 3.85–4.02 (several signals, 5H), 4.06–4.43 (q; 1H), 4.44–4.48 (m, 1H), 4.86–4.90 (q, 1H). Mass spectrum: 254(2, M⁺), 181(2), 86(31), 85(62), 79(45), 73(100). Anal. Found: C, 37.74; H, 5.70; S, 12.68. Calc. for C₈H₁₄O₇S: C, 37.79; H, 5.51; S, 12.60.

2,5:3,4-Dianhydro-D-ribose dimethylacetal (8)

Procedure A. The compound 4 (1.44 g, 4.34 mmol) was dissolved in dry dioxane (30 cm³) and to this obtained solution was added *K-tert*-butoxide in *tert*-butanol (0.64M, 8.5 cm³). The resulting suspension was stirred in an atmosphere of nitrogen at room temperature for 1 h. The reaction mixture was then poured into water and to the obtained solution several drops of HCl (1:1) were added to neutralize an excess of base. Finally, the reaction product was extracted with ether. After drying the extract over anhyd. Na₂SO₄, and removal of ether in vacuum, the crude product 8 was obtained in a form of yellow oil. Distillation of the crude product in vacuum (b.p. 50–54°/800–933 Pa), afforded the pure compound 8 as a colourless liquid (0.54 g, 78%).

Procedure B. From the compound 8 (0.37 g, 1.45 mmol), under analogous experimental conditions as described in the procedure A, the compound 8 (b.p. 50–56°/800–933 Pa) was obtained (0.12 g, 52%).

Procedure C. A solution of the compound 2 (12.00 g, 22.30 mmol) and *p*-toluenesulphonic acid (monohydrate; 1.00 g, 5.26 mmol) in dry methanol (200 cm³) was refluxed with stirring for 18 h. To the reaction mixture a saturated aq. NaHCO₃ (200 cm³) was then added and the resulting suspension was heated with stirring at 80° for 1.5 h. Finally, methanol was removed in vacuum and the remaining aq. solution was extracted with CHCl₃. After drying the extract over anhyd. Na₂SO₄ and removal of solvent (in vacuum), the crude product 8 was obtained. Distillation of the crude product in vacuum (b. p. 50–54°/800–933 Pa), afforded the pure compound 8 (2.60 g, 73%, based on 2). IR spectrum (film): 3040, 3000–2830, 1200–1190, 1130–1065, 855. NMR spectrum (CDCl₃): 3.42 (s, 6H), 3.60–3.86 (several signals, 4H), 4.10 (A–B quartet, 2H), Mass spectrum: 129(15), 85(5), 75(100). Anal. Found: C, 52.68; H, 7.74. Calc. for C₇H₁₂O₄: C, 52.50; H, 7.50.

2,5:3,4-Dianhydro-D-ribose ethylenacetal (9)

Procedure A. The compound 6 (0.525 g, 1.59 mmol) was dissolved in dry dioxane (20 cm³) and to the obtained solution was added *K-tert*-butoxide in *tert*-butanol (1M, 3.2 cm³). The resulting suspension was stirred in an atmosphere of nitrogen at room temperature for 1 h. The reaction mixture was then poured into water (20 cm³) and to the obtained solution several drops of HCl (1:1) were added to neutralize an excess of base. Finally, the reaction product was extracted with ether. After drying the extract over anhyd. Na₂SO₄ and removal of ether in vacuum, the crude compound 9 was obtained as a yellow oil. Distillation of the crude product in vacuum (b. p. 78–81°/800–933 Pa) afforded the pure compound 9 as a colourless oil (0.1065 g, 43%).

Procedure B. From the compound 7 (0.3253 g, 1.28 mmol), under analogous experimental conditions as described in the procedure A, the compound 9 (b. p. 76–80°/800–933 Pa) was obtained (0.0726 g, 36%). IR spectrum (film): 3040, 3000–2880, 1205, 1080–1030, 855. NMR spectrum (CDCl₃): 3.25–4.00 (several signals, 7H), 4.05 (d, 1H), 4.10–4.40 (m, 1H), 4.85 (d, 1H). Anal. Found: C, 53.13; H, 6.76. Calc. for C₇H₁₀O₄: C, 53.16; H, 6.33.

Kinetic study of the formation of epoxides 8 and 9 from 2,5-anhydrides 4–7

a) Preparation of the examined solutions

The following starting solutions of 2,5-anhydrides 4–7 in anhyd. dioxane have been prepared:

Compound	Weight of the sample (g/50 cm ³)	Concentration (mol/dm ³)
4	1.6640	0.1002
5	1.2813	0.1001
6	1.6491	0.0999
7	1.2695	0.0999

Remark: the compounds 6 and 7 are dissolved slowly in dioxane at room temperature; therefore, dissolving has been carried out at somewhat higher temperature (40–45°), whereupon the given amounts of these substances are dissolved in 10–15 min, but upon cooling the solutions remain clear.

b) Preparation and standardization of the sodium methoxide in methanol solution

In a volumetric flask (250 cm³) metallic sodium (0.6263 g; 28.08 mmol) is dissolved in anhyd. methanol (100 cm³), and then the flask is filled up with rest of anhyd. methanol (150 cm³). The exact concentration of the prepared solution ($c_{\text{NaOMe}} = 0.1120$ mol/dm³) has been determined as follows: an aliquot part of the sodium methoxide in methanol solution (1 cm³) is diluted with water (10 cm³) and then titrated with a standard HCl solution (from burette of 25 cm³; $c_{\text{HCl}} = 0.0106$ mol/dm³), against methyl orange as an indicator.

c) Procedure for following the epoxide formation kinetics

The solutions of the compounds 4–7, kept in a cooling bath at +10°, is added the sodium methoxide solution ($c_{\text{NaOMe}} = 0.1120$ mol/dm³; 10 cm³), also precooled at +10°. Reaction mixtures (three parallel experiments with each mentioned compound) are stirred at +10°, and aliquots (1 cm³) are taken for analysis each five minutes. These aliquots are immediately diluted with HCl (10 cm³; $c_{\text{HCl}} = 0.0106$ mol/dm³). The excess of HCl is then titrated with the standard sodium hydroxide solution (burette of 10 cm³; $c_{\text{NaOH}} = 0.0143$ mol/dm³), against methyl red

as an indicator. Parallely, under the same conditions, the blank sample, containing HCl (10 cm^3 ; $c_{\text{HCl}} = 0.0106 \text{ mol/dm}^3$), the solution of the corresponding compound in dioxane (0.5 cm^3) and anh. methanol (0.5 cm^3) is titrated with standard NaOH. The concentration of the unreacted substrate (S_t) is calculated according to the following formula:

$$S_t = 0.5 C_s + \Delta V C_{\text{NaOH}} - 0.5 C_{\text{NaOMe}}$$

where the used symbols denote: S_t , the concentration of the unreacted substrate at time t , C_s the starting substrate concentration, $\Delta V = V_{b_s} - V_t$, the mean value of the difference of the titration agent consumption for blank sample (V_{b_s}) and real sample (V_t), C_{NaOH} the concentration of the titrating agent, and C_{NaOMe} the starting concentration of the sodium methoxide solution.

*

The authors are grateful to the Regional Scientific Found of SAP Vojvodina for supporting this work.

ИЗВОД

СИНТЕЗЕ И ОСОБИНЕ НЕКИХ 2,5-АНХИДРО-D-АЛДОПЕНТОЗА. I.

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ, ВЕЛИМИР Ј. ПОПСАВИН и ЈОВАН Т. ХРАНИСАВЉЕВИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Велка Влаховића 2, 21000 Нови Сад

У овом раду разрађени су препаративни поступци за добијање диметилацеталних деривата 2,5-анхидро-D-ксилозе и 2,5-анхидро-D-рибозе 4—9, кључних интермедијера у планираној синтези d-оксибиотина. Кисело-катализованом метанолизом *p*-толуолсулфонатних, односно метансулфонатних естара 1,2-О-циклохексилиден- α -D-ксилофуранозе (2 и 3) добијени су одговарајући диметилацетали 2,5-анхидро-3-О-*p*-толуолсулфонил-D-ксилозе (4) и 2,5-анхидро-3-О-метансулфонил-D-ксилозе (5) у добрим приносима. Аналогно, кисело-катализованом алкохолизом 2 и 3 у етиленгликолу, добијени су одговарајући диоксилански ацетали 6 и 7. Сулфонилокси групе на С-3 у синтетизованим ацеталима су веома реактивне при дејству јаких, па чак и слабих база (NaOMe , $t\text{-BuOK}$ и NaHCO_3), при чему лако настају одговарајући епоксидни деривати (8 и 9). Испитивање кинетике процеса формирања епоксида 8 и 9 показало је да *p*-толуолсулфонатни естри 4 и 6 реагују 2,5-3 пута брже од њихових метансулфонатних аналога 5 и 7, што указује да је у основним стањима једињења 4 и 6 присутан знатнији стерни напон, који убрзава формирање оксиранских прстенова.

(Примљено 27. децембра 1982)

REFERENCES

1. F. Shafizadeh, *Advan. Carbohydr. Chem.* **13**, 9 (1958)
2. S. Wilkinson, *Quart. Rev.* **15**, 153 (1961)
3. T. Ogawa, M. Matsui, H. Ohruji, H. Kuzuhara, S. Emoto, *Agr. Biol. Chem. (Japan)* **36** 1449, 1655 (1972)
4. A. Gateau-Olesker, I. Castellanos, F. Panne-Jacolot, J. Cleophax, S. D. Gero, *Tetrahedron* **37**, 1685 (1981)
5. L. Castellanos, A. Gateau-Olesker, F. Panne-Jacolot, J. Cleophax, S. D. Gero, *Ibid.* **37**, 1691 (1981)
6. J. Defaye, J. Hildesheim, *Tetrahedron Lett.* 313 (1968)
7. J. Defaye, *Advan. Carbohydr. Chem.* **25**, 181 (1970)
8. J. Defaye, V. Ratovelomanana, *Carbohydr. Res.* **17**, 57 (1971)
9. J. Defaye, D. Horton, M. Muesser, *Ibid.* **20**, 305 (1971).
10. V. F. Kazimirova, K. V. Levitskaya, *Zhur. Obshchei Khim.* **30**, 723 (1960)
11. K. Heyns, J. Lenz, *Ber.*, **94**, 348 (1961).

SYNTHESIS AND CHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME 2,5-ANHYDRO-D-ALDOPENTOSE. II.

DUŠAN A. MILJKOVIĆ, VELIMIR J. POPSAVIN and BRANKO
S. SLAVICA

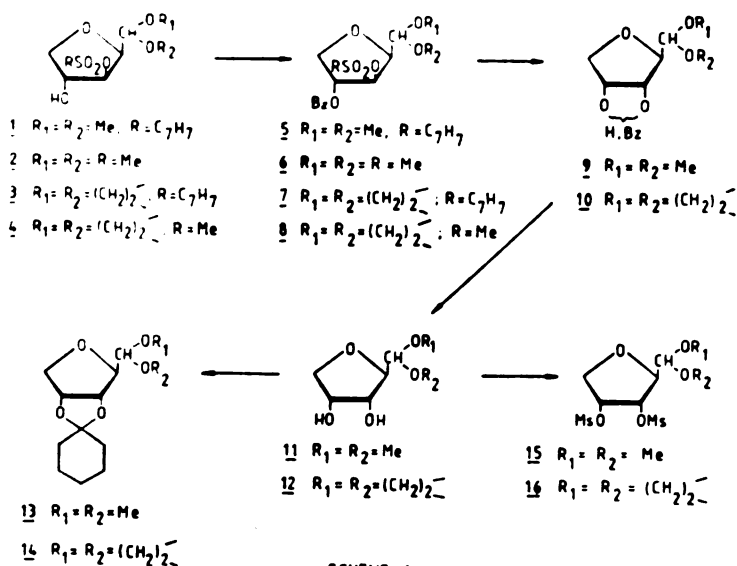
Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

(Received 26 January 1983)

Two multistep syntheses of acetal derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose (15 and 16), the key-intermediates in a planned synthesis of d-oxybiotin, are described. By an action of benzoyl chloride in pyridine 3-O-sulphonate esters of acetal derivatives of 2,5-anhydro-D-xylose¹ (1—4) were converted into corresponding 4-O-benzoyl derivatives (5—8), which were further epimerized at C-3 affording the isomeric benzoyl derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose (9 and 10). The compounds 9 and 10 were firstly debenzoylated by sodium methoxyde in methanol and the obtained acetal derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose (11 and 12) were subsequently converted into 3,4-di-O-methanesulphonic esters of 2,5-anhydro-D-ribose (15 and 16) by an action of methanesulphonyl chloride in pyridine. Investigations of the solvolysis kinetics for the compounds 5—8 in 95% N,N-dimethylformamide have shown that there exists a considerable steric strain in the ground states of 5—8, causing a greater reactivity of *p*-toluenesulphonate esters 5 and 7 compared with their methanesulphonate analogues 6 and 8. These findings are in accordance with our previous studies¹.

In our previous work¹, starting from D-xylose, we achieved a synthesis of acetal derivatives of 3-O-*p*-toluenesulphonic and methanesulphonic esters of 2,5-anhydro-D-xylose (1—4, Scheme 1), the important intermediates in a planned synthesis of d-oxybiotin. The next step in this multistage stereospecific synthesis of d-oxybiotin was a further chemical transformation of the mentioned 2,5-anhydrides of D-xylose (1—4) into the corresponding acetal derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose (15 and 16). We assume that these compounds (15 and 16) can be converted into d-oxybiotin in a straightforward manner, by introducing two amine functions at position C-3 and C-4, involving Walden inversion at both centres, and by a proper lengthening of the side chain starting from the C-1 acetal group. All chemical transformations carried out in this work are summarized in Scheme 1.

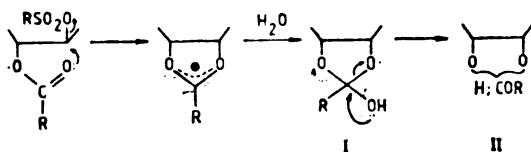
By using standard synthetic procedures (benzoyl chloride in pyridine at room temperature), the compounds 1 to 4 were converted into the corresponding 4-O-benzoyl derivatives 5—8 in satisfactory yields ranging from 60 to 90%.



SCHEME 1

The next, strategically important step, was the C-3 epimerization of the D-xylose derivatives (5—8) in order to obtain stereospecifically, in high yields, necessary D-ribose derivatives (15 and 16). This aim was achieved by solvolysis of benzoate esters (5—8) in *N,N*-dimethylformamide (5% of water), at reflux temperature in the presence of calcium carbonate as a proton acceptor.

The basic idea for this stereospecific solvolytic transformation came from the chemical literature²⁻⁴. Namely, it was shown that solvolytic reactions of *trans*- α -acyloxy sulphonates, in wet aprotic solvents, proceed with a participation of the neighbouring acyloxy group, whereupon the ortho-ester derivatives of type I are formed (Scheme 2), as reactive intermediates. In subsequent steps the ortho-ester I is spontaneously decomposed into two isomeric benzoates (II), as a consequence of the configuration inversion at the electrophilic centre.



SCHEME 2

By performing the solvolytic reactions with compounds 5—8, we qualitatively noticed different rates of formation of D-ribose benzoate derivatives (9 and 10) in varying yields as well. A similar observation was made in our previous work¹, where it was established that *p*-toluenesulphonic esters 1 and 3 had been

converted into the corresponding epoxides 2.5—3 times faster than their methanesulphonic analogues (2 and 4). Namely, it is obvious that in both previous and present cases there exists a serious steric strain in the ground states of the starting molecules (1—8) due to nonbonding repulsive interactions between the proximate and bulky substituents at C-1 and C-3. These interactions are obviously stronger in the cases of C-3 tosylate derivatives compared with C-3 mesylate analogues. As in transition states, leading to the products formation, molecules 5—8 release a part of their steric strain, tosylates 5 and 7 react faster than corresponding mesylates 6 and 8 due to bulkier tosyloxy groups.

To confirm these findings quantitatively, we decided to follow the kinetics of the solvolytic reactions of the compounds 5—8, performed in 95% N,N-dimethylformamide at 140—142°C, in the presence of calcium carbonate. The quantitative course of the solvolytic reactions was followed by high pressure liquid chromatography (HPLC), using reverse phases and an external standard. The results of these investigations are summarized in diagrams 1 and 2. As it can be seen from these diagrams the nature of the acetal function at C-1 does not influence to a greater extent the rate of the solvolytic reactions (namely, tosylates 5 and 7, as well as mesylates 6 and 8 react by approximately the same rates). Indeed, the solvolytic rates depend solely on the nature of the leaving group from C-3.

Taking into account that solvolysis reactions of the compounds 5—8 follow first order kinetics, under the stated reaction conditions, the following equation can be applied:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S_t} \quad (1)$$

where k is the rate constant (s^{-1}), t the time (s), S_0 the starting substrate concentration (mol/dm^3) and S_t the substrate concentration at time t (mol/dm^3). Equation (1) can be further transformed as follows:

$$\ln S_t = -kt + \ln S_0 \quad (2)$$

As equation (2) represents a linear relationship, the rate constant can be simply determined graphically (from the corresponding slope) or numerically (by the least squares method).

By numerical extrapolation of the experimental results, following values for the rate constants (s^{-1}) were obtained: $k(5) = 2.44 \times 10^{-4}$, $k(6) = 9.84 \times 10^{-5}$, $k(7) = 2.63 \times 10^{-4}$ and $k(8) = 9.30 \times 10^{-5}$.

Based on kinetic measurements, one can conclude that *p*-toluenesulphonic ester 5 reacts approximately 2.5 times faster than its methanesulphonic analogue 6, while under the same reaction conditions, dioxolane tosylate 7 reacts circa 2.5 times faster than the corresponding mesylate 8.

In the subsequent step leading toward d-oxybiotin, isomeric benzoates 9 and 10 were debenzoylated by sodium methoxide in methanol at room temperature, whereupon dimethyl acetal of 2,5-anhydro-D-ribose (11)⁵ was obtained in 77% yield, while ethylene acetal of 2,5-anhydro-D-ribose (12) was prepared in 95% yield.

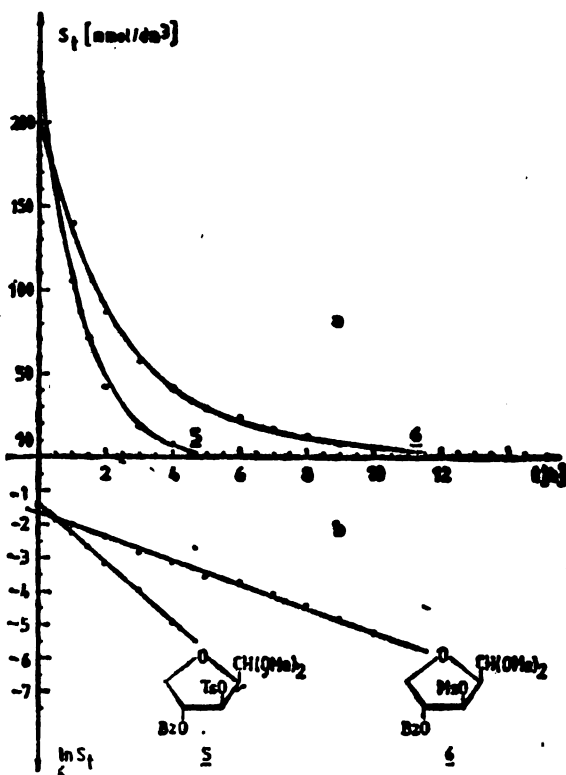


DIAGRAM 1: Concentration changes of the compound 5 and 6 as a function of the reaction time (a); graphical determination of the rate constants for the solvolytic reactions of the compounds 5 and 6 (b)

In order to confirm the structure and configuration of the products 11 and 12, they were subjected to a condensation reaction with cyclohexanone in presence of conc. sulphuric acid as a catalyst, whereby the corresponding 3,4-O-cyclohexylidene derivatives (13 and 14) were formed in high yields. This fact proves the *cis*- (*ribo*-) configuration of the solvolytic products, pointing out, in addition, that the solvolysis of benzoyl derivatives 5—8 proceeds with the inversion of the C-3 configuration.

Finally, the compounds 11 and 12 were converted, with methanesulphonyl chloride in pyridine, into the corresponding 3,4-O-methanesulphonic esters 15 (72% yield) and 16 (83% yield), which are expected to serve as useful intermediates in future synthesis of d-xybiotin.

The structures of all prepared compounds (5—16) were deduced by standard spectroscopic methods and by satisfactory elemental microanalyses (see experimental part of this work).

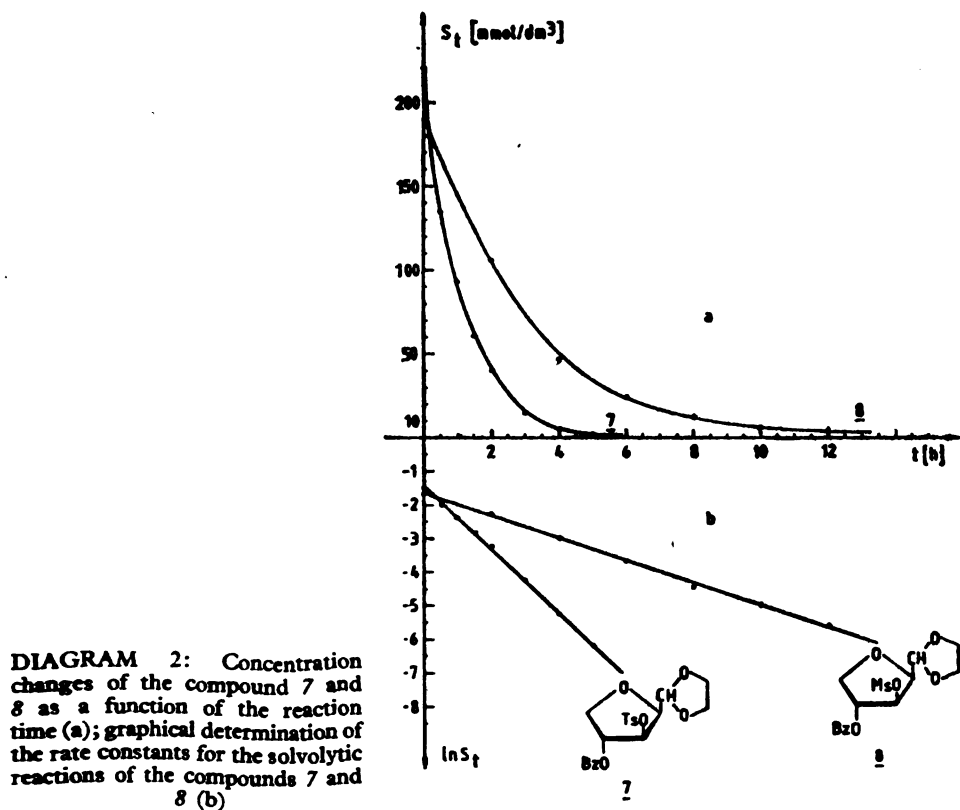


DIAGRAM 2: Concentration changes of the compound 7 and 8 as a function of the reaction time (a); graphical determination of the rate constants for the solvolytic reactions of the compounds 7 and 8 (b)

EXPERIMENTAL

IR spectra have been recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer and band positions (ν_{\max}) are given in cm^{-1} . NMR spectra have been recorded with a Varian 60A instrument using tetramethylsilane as the internal standard. Chemical shifts (δ) are given in ppm values; symbols s, d, t, q, q_i and m denote singlet, doublet, triplet, quartet, quintet and multiplet, respectively. Mass spectra were taken with a Varian CH-5 spectrometer (first number denotes the m/e value, while ion abundances are given in parentheses). Melting points were determined with a Büchi SMP-20 apparatus and are not corrected. Chromatograms were obtained with Waters Liquid Chromatograph, model 244, by applying a Micropak MCH-5 column (Varian). As a mobile phase, acetonitrile-water (58:42) was used, with a flow rate of 1 cm^3/min and at the pressure of 17.0 MPa. A UV detector was used (254 nm) with a sensitivity of 0.5 (AUFS). All determinations were performed by applying an external standard and Waters Data Module M 730.

2,5-Anhydro-3-O-*p*-toluenesulphonyl-4-O-benzoyl-D-xylose dimethylacetal (5)

A solution of the compound 1¹ (1.20 g, 3.64 mmol) and benzoyl chloride (1.20 g, 7.92 mmol) in dry pyridine (20 cm^3) was left at room temperature for 24 h. The reaction mixture was then poured on ice (40 g), acidified with diluted HCl (4:1, 100 cm^3), and the resulting suspension was extracted with CHCl_3 . Combined extracts were washed with water (pH 6–7), then with saturated NaHCO_3 ($3 \times 30 \text{ cm}^3$) and dried over anhydrous Na_2CO_3 . After removal of drying agent (by filtration) and CHCl_3 (in vacuum), the crude product 5 was obtained as a yellow oil. After chromatography on a column of silica gel (100 g, benzene-acetone 9:1), the pure compound 5 was obtained as a colourless oil (1.50 g, 95%). IR spectrum (film): 3080–3030, 3000–2840, 1725, 1600, 1370, 1270, 1190–1180, 1100–1070, 850, 715, 670. NMR spectrum (C_6D_6): 1.17

(s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.82—3.04 (m, 1H), 3.36—3.70 (several signals, 2H), 4.05 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.68—4.83 (several signals, 2H), 6.00—7.23 (several signals, 9H). Mass spectrum: 405(5), 233(3), 155(5), 105(20), 87(13), 83(100), 75(98). Anal. Found: C, 57.49; H, 5.68; S, 7.29. Calc. for $C_{21}H_{24}O_8S$: C, 57.80; H, 5.50; S, 7.34.

2,5-Anhydro-3-O-methanesulphonyl-4-O-benzoyl-D-xylose dimethylacetal (6)

From the compound 2¹ (1.00 g, 3.91 mmol), by an action of benzoyl chloride (0.78 g, 5.17 mmol) in dry pyridine (10 cm³), under analogous experimental conditions given in the previous procedure or obtaining the compound 5, the crude compound 6 was isolated in a form of yellow oil. After double chromatography on a column of silica gel (100 g, benzene-acetone 9:1), the pure compound 6 was obtained (1.30 g, 93%) as a colourless oil. Crystallization from diisopropyl ether afforded colourless crystals, m. p. 54—57° (0.81 g, 58%). IR spectrum (KBr): 3070—3030, 3030—2740, 1725, 1600, 1370, 1270, 1180, 1100—1070, 720. NMR spectrum (CDCl₃): 3.22 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.90—4.48 (several signals, 3H), 4.65 (m, 1H), 5.25 (q, 1H), 5.60 (m, 1H), 7.35—8.15 (several signals, 5H). Mass spectrum: 329(3), 233(5), 105(86), 87(6), 83(52), 75(100). Anal. Found: C, 50.13; H, 5.51; S, 8.60. Calc. for $C_{15}H_{20}O_8S$: C, 50.00; H, 5.55; S, 8.89.

2,5-Anhydro-3-O-*p*-toluenesulphonyl-4-O-benzoyl-D-xylose ethylenacetal (7)

From the compound 3¹ (1.00 g, 3.03 mmol) and benzoyl chloride (1.30 g, 8.61 mmol) in dry pyridine (15 cm³), using the procedure for obtaining compound 5, the crude compound 7 was obtained as a yellow solid. On recrystallization from MeOH colourless crystals of pure compound 7 were obtained (1.07 g, 81%), m. p. 131—132°. IR spectrum (KBr): 3030—3000, 2980—2860, 1715, 1600, 1370, 1280—1260, 1190—1180, 1120—950, 860, 720, 670. NMR spectrum (CDCl₃): 2.40 (s, 3H), 3.78—4.13 (several signals, 6H), 4.30—4.56 (q, 1H), 5.05 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 5.15—5.27 (q, 1H), 5.42—5.56 (qi, 1H), 7.25—8.02 (several signals, 9H). Mass spectrum: 361(3), 245(21), 228(16), 190(7), 155(7), 105(47), 91(24), 77(19), 73(100). Anal. Found: C, 57.84; H, 5.15; S, 7.00. Calc. for $C_{21}H_{22}O_8S$: C, 58.06; H, 5.07; S, 7.37.

2,5-Anhydro-3-O-methanesulphonyl-4-O-benzoyl-D-xylose ethylenacetal (8)

From compound 4¹ (0.52 g, 2.05 mmol) and benzoyl chloride (0.39 g, 2.58 mmol) in dry pyridine (10 cm³), under analogous experimental conditions as described in the procedure for obtaining compound 5, the crude compound 8 was obtained. After chromatographic purification on a column of silica gel (100 g, benzene-acetone 9:1) and crystallization from EtOH, pure compound 8 was obtained (0.49 g, 68%), m. p. 87—89°. IR spectrum (KBr): 3070—3030, 3000—2900, 1725, 1600, 1370—1340, 1270, 1190, 1120—985, 720. NMR spectrum (CDCl₃): 3.16 (s, 3H), 4.02—4.22 (several signals, 6H), 4.45—4.72 (q, 1H), 5.23 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 5.30—5.40 (q, 1H), 5.62—5.78 (m, 1H), 7.45—8.35 (several signals, 5H). Mass spectrum: 217(2), 190(5), 169(4), 105(45), 85(7), 79(7), 73(100). Anal. Found: C, 50.32; H, 5.04; S, 8.85. Calc. for $C_{15}H_{18}O_8S$: C, 50.28; H, 5.03; S, 8.94.

Isomeric benzoyl derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose dimethylacetal (9)

Procedure A: A suspension of the compound 5 (0.84 g, 1.90 mmol) and calcium carbonate (0.50 g, 5.0 mmol) in 95% N,N-dimethylformamide (5% water, 10 cm³) was refluxed with stirring for 2 h. After removal of solvent in vacuum (oil pump), dry residue was extracted with hot CHCl₃ (3 × 30 cm³) and the combined extracts were dried over anhyd. Na₂SO₄. After removal of drying agent (by filtration) and CHCl₃ (in vacuum), the crude residue was chromatographed on a column of silica gel (50 g, benzene-acetone 4:1). The mixture of the isomeric benzoyl derivatives 9 was obtained as a colourless oil (0.47 g, 87%).

Procedure B: A suspension of the compound 6 (0.77 g, 2.14 mmol) and calcium carbonate (0.50 g, 5.0 mmol) in 95% DMF (10 cm³) was refluxed with stirring for 4 h. Reaction mixture was then worked up according to procedure A, affording the same product 9 as a colourless oil (0.44 g, 73%). IR spectrum (film): 3450, 3060—3000, 3000—2840, 1720, 1600, 1280, 1120—1070.

Isomeric benzoyl derivatives of 2,5-anhydro-D-ribose ethylenacetal (10)

Procedure A: The compound 7 (0.53 g; 1.22 mmol), calcium carbonate (0.50 g; 5 mmol) and 95% DMF (20 cm³) were refluxed with stirring for 4 h. The reaction mixture was worked up according to procedure A for the preparation of the product 9, and after crystallization from AcOEt-hexane benzoyl derivatives 10 were obtained (0.19 g, 55%), m. p. 80—98°.

Procedure B: The compound *8* (0.22 g, 0.61 mmol), calcium carbonate (0.10 g, 1.0 mmol) and 95% DMF were refluxed with stirring for 6 h. The reaction mixture was worked up as already described (see procedure A for obtaining *9*) and upon crystallization from AcOEt-hexane, the same mixture of benzoates (*10*) was obtained (0.12 g, 70%), m. p. 81—100°. IR spectrum (KBr): 3380, 3060—3000, 2980—2880, 1740, 1600, 1280, 1170—985. NMR spectrum (CDCl₃): 2.66 (broad signal, 1H), 3.84—4.25 (several signals, 7H), 4.32—4.58 (q, 1H), 5.05 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 5.35—5.57 (m, 1H), 7.25—8.14 (several signals, 5H). Mass spectrum: 207(4), 190(19), 105(66), 91(6), 86(7), 85(7), 77(43), 73(100). Anal. Found: C, 60.23; H, 5.54. Calc. for C₁₄H₁₈O₆: C, 60.00; H, 5.71.

2,5-Anhydro-D-ribose dimethylacetal (*11*)

The mixture of isomeric benzoates *9* (0.47 g, 1.67 mmol) was dissolved in a sodium methoxide in MeOH solution (0.01 M, 10 cm³) and reaction mixture was left at room temp. for 30 min. After neutralization with AcOH in MeOH(1:1, pH 6—7), solvent was removed in vacuum and the crude compound *11* was chromatographed on a column of silica gel (50 g, benzene-acetone 3:2). The pure compound *11* was obtained as a colourless oil (0.23 g, 77%). IR spectrum (film): 3400, 3000—2830, 1450, 1150—1050.

2,5-Anhydro-D-ribose ethylenacetal (*12*)

From the mixture of isomeric benzoates *10* (1.05 g, 3.75 mmol), under analogous experimental conditions as described in the procedure for obtaining compound *11*, the compound *12* was obtained in a form of colourless oil (0.63 g, 95%). IR spectrum (film): 3365, 3000—2880, 1160—950.

2,5-Anhydro-3,4-O-cyclohexylidene-D-ribose dimethylacetal (*13*)

A solution of the compound *11* (0.43 g, 2.42 mmol) in cyclohexanone (10 cm³), after adding conc. H₂SO₄ (2 drops), was stirred at room temp. for 2 h. The reaction mixture was then mixed with CHCl₃ (10 cm³) and the resulting solution was washed with aqueous saturated NaHCO₃ (3 × 10 cm³) and dried over anh. Na₂CO₃. After removal of drying agent (by filtration) and solvent (in vacuum; oil pump), the crude product was chromatographed on a column of silica gel (100 g, benzene-ethyl acetate 9:1). The pure compound *13* was obtained in a form of colourless oil (0.59 g, 95%). IR spectrum (film): 3000—2820, 1450, 1370, 1170—1040. NMR spectrum (CDCl₃): 1.50—1.83 (broad signals, 10H), 3.53 (s; 6H), 4.08 (several signals, 2H), 4.04—4.42 (AB quartet, 2H), 4.84 (several signals, 2H). Mass spectrum: 258 (M⁺, 6), 229(3), 227(3), 215 (16), 99(2), 98(4), 97(3), 75(100). Anal. Found: C, 60.55; H, 8.41. Calc. for C₁₃H₂₂O₅: C, 60.47; H, 8.53.

2,5-Anhydro-3,4-O-cyclohexylidene-D-ribose ethylenacetal (*14*)

From the compound *12* (0.41 g, 2.33 mmol), under analogous experimental conditions as described in the procedure for obtaining compound *13*, compound *14* was obtained in a form of colourless oil (0.53 g, 89%). IR spectrum (film): 3000—2860, 1450, 1370, 1170—1140. NMR spectrum (CDCl₃): 1.35—1.83 (broad signals, 10H); 3.82—4.48 (several signals; 7H), 4.62 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 4.98 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H). Mass spectrum: 256 (M⁺, 10), 227 (4), 213(19), 99(3), 98 (3), 97 (3), 73 (100). Anal. Found: C, 60.60; H, 7.87. Calc. for C₁₃H₂₀O₅: C, 60.94; H, 7.81.

2,5-Anhydro-3,4-di-O-methanesulphonyl-D-ribose dimethylacetal (*15*)

A solution of compound *11* (0.10 g; 0.56 mmol) and methanesulphonyl chloride (0.20 cm³, 2.58 mmol) in dry pyridine (2 cm³) was left at room temp. for 3 h. The reaction mixture was then poured into diluted HCl (4:1; 7 cm³) and ice (5 g). The resulting suspension was extracted with CHCl₃ and the combined extract was washed with water (pH 6—7) and dried over anh. Na₂SO₄. After removal of drying agent (by filtration) and CHCl₃ (in vacuum) a yellow oil remained. Upon double recrystallization from EtOH, colourless crystals of the pure compound *15* were obtained (0.13 g, 72%), m. p. 92°. IR spectrum (KBr): 3020—2840, 1350—1335, 1180; 1090—890. NMR spectrum (CDCl₃): 3.17 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 4.12—4.31 (several signals, 3H), 4.51 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 5.23—5.36 (several signals, 2H). Mass spectrum: 206(11), 87(11), 79(30), 75(100), 69(14). Anal. Found: C, 32.33; H, 5.38; S, 19.06. Calc. for C₉H₁₈O₉S₂: C, 32.33; H, 5.39; S, 19.16.

2,5-Anhydro-3,4-di-O-methanesulphonyl-D-ribose ethylenacetal (16)

From the compound 12 (0.62 g, 0.78 mmol) by an action of methanesulphonyl chloride (0.83 cm³, 10.52 mmol) in dry pyridine (10 cm³), under analogous experimental conditions as described in the procedure for obtaining compound 15, the crude compound 16 was obtained as a yellow solid. After chromatography on a column of silica gel (20 g, benzene-acetone 3:2 and crystallization from EtOH, colourless crystals of the pure compound 16 were obtained (0.9 g, 83%), m. p. 107–108°. IR spectrum (KBr): 3020–2900, 1365–1335, 1180–1170, 1095–930 NMR spectrum (CDCl₃): 3.11 (s, 3H), 4.01 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.90–4.32 (several signals 6H), 5.05 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.16–5.28 (several signals, 2H). Mass spectrum: 332 (M⁺, 3), 169(14), 85(31), 79(36), 73(100), 69(50). Anal. Found: C, 32.81; H, 4.84; S, 19.43. Calc. for C₈H₁₀O₈S₂: C, 32.53; H, 4.82; S, 19.28.

Solvolysis kinetics for compounds 5–8 in 95% N,N-dimethylformamide

a) *Preparation of starting substrate solutions (5–8)*. Approximately 0.2 molar solutions of 2,5-anhydrides 5–8 in 95% N,N-dimethylformamide (5% water) were prepared according to Table I:

TABLE I

Substrate	Amount of substrate g/10 cm ³	Concentration mol/dm ³
5	1.0030	0.230
6	0.7180	0.199
7	0.8920	0.205
8	0.6832	0.191

b) *Preparation of reference (standard) solutions*. The following reference solutions of each mentioned substrate (5–8) and the corresponding solvolysis product (9 and 10) in 95% DMF were prepared (mg of substrate in 1 cm³); Solution A: 10.43 5 + 9.77 9, Solution B: 7.67 6 + 6.25 9, Solution C: 10.23 7 + 7.43 10 and Solution D: 7.84 8 + 5.91 10.

These solutions were applied as external standards for the quantitative determination of compositions of reaction mixtures, obtained upon solvolysis of 5–8, by means of HPLC (see page 223). For reference purposes samples of 3 μl of standard solutions were used. The measurements for reference purposes are summarized in Table II:

TABLE II

Solution	Reten. time (mn)		Amount (mg/3 μl)		Deviation (%)	
	Product	Substrate	Product	Substrate	Product	Substrate
A	4.00	13.50	0.0293	0.0313	0.47	0.29
B	3.98	5.71	0.0189	0.0231	0.69	0.39
C	3.71	11.15	0.0223	0.0309	0.22	0.72
D	3.74	5.20	0.0178	0.0235	0.39	0.08

c) *Procedure for following the solvolysis kinetics*. To substrate solutions (10 cm³; Table I) 0.5 g of calcium carbonate is added and resulting suspensions are stirred in a thermostat at 140–142°. At definite time intervals, samples (0.5 cm³) are taken out and diluted to the total volume of 5 cm³ (with 95% DMF). The obtained solutions are firstly filtered through millipore filters (0.45 μm), and then analysed by means of HPLC (see page 223). For analysis a sample of 3 μl is used. The results of these investigations are summarized in Diagrams 1 and 2.

★

The authors are grateful to the Regional Scientific Found of SAP Vojvodina for supporting this work.

ИЗВОД

СИНТЕЗЕ И ОСОБИНЕ НЕКИХ 2,5-АНХИДРО-D-АЛДОПЕНТОЗА. II.

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ, ВЕЛИМИР Ј. ПОПСАВИН и БРАНКО С. СЛАВИЦА

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Велка Влаховића 2, 21000 Нови Сад

Описане су две вишефазне синтезе ацеталних деривата 2,5-анхидро-D-рибозе (15 и 16), кључних интермедијера у планираној синтези d-оксибиотина. 3-O-Сулфонатни естри ацеталних деривата 2,5-анхидро-D-ксилозе (1—4)¹ су, дејством бензоилхлорида у пиридину, преведени у одговарајуће 4-O-бензоил деривате (5—8), који су затим у солволитичким условима епимеризовани на C-3, при чему су добијени изомерни бензоилдеривати 2,5-анхидро-D-рибозе (9 и 10). Једињења 9 и 10 су прво дебензоилована, дејством натријум-метоксида у метанолу, а добијени ацетални деривати 2,5-анхидро-D-рибозе (11 и 12) су затим, дејством метансулфонилхлорида у пиридину, преведени у 3,4-ди-O-метансулфонатне естре 2,5-анхидро-D-рибозе 15 и 16). Резултати испитивања кинетике реакција солволлизе 2,5-анхидрида 5—8 у 95% N, N-диметилформамиду, указују на присуство знатног стерног напона у основним стањима 5—8. Овим се може објаснити већа реактивност *p*-толуолсулфонатних естера 5 и 7 у односу на њихове метансулфонатне аналоге 6 и 8, што е у складу са резултатима наших ранијих истраживања¹.

(Примљено 26. јануара 1983)

REFERENCES

1. D. A. Miljković, V. J. Popsavin, J. T. Hranisavljević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 211 (1983)
2. L. Goldmann, *Advan. Carbohydr. Chem.* **22**, 116 (1967)
3. J. Hildesheim, J. Cleophax, S. D. Gero, *Compt. Rend.* **267C**, 1070 (1968)
4. T. Ogawa, M. Matsui, H. Ohruji, H. Kuzuhara, S. Emoto, *Agr. Biol. Chem. (Japan)* **36**, 1655 (1972)
5. J. Defaye, D. Horton, M. Muesser, *Carbohydr. Res.* **20**, 305 (1971).

TEMPERATURE EFFECT IN THE PHOTOCATALYTIC EVOLUTION
 OF HYDROGEN FROM AQUEOUS SOLUTION OF PROFLAVINE

MIROSLAV M. KOSANIĆ, RAJKA P. ĐAJIĆ-JOVANOVIĆ* and ALEKSANDAR D. NIKOLIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, and *Institute of Applied Basic Disciplines, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 20 December 1982)

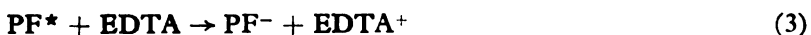
Photoredox processes induced by visible light ($\lambda > 400$ nm) in aqueous solution of proflavine, EDTA and methyl viologen lead to the reduction of methyl viologen. In the presence of redox catalysts (platinum, palladium, zinc(II) oxide, titanium(IV) oxide and nickel) the reduction of water by the reduced form of methyl viologen (MV^+) is accompanied by evolution of hydrogen. The temperature effect on the formation of MV^+ and hydrogen evolution was investigated. It was found that the evolution of hydrogen was enhanced at higher temperatures (66°C), and the reduction of MV^+ was hindered. At the same temperature the hydrogen yield increased with the pressure decrease.

Decomposition of water into hydrogen and oxygen by the photochemical reaction

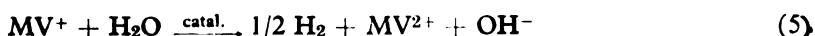


represents a convenient method for the conversion and storage of solar energy. Direct photolysis of water by visible light is not possible, but catalytic photodissociation has already given noticeable results, and intensive investigations are in progress to examine the possibilities of increasing the efficiency of certain systems.

The organic dyes (proflavine, PF or acridine yellow, AY) —EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid)—methyl viologen (N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridine, MV^{2+}) system coupled to a redox catalyst appears to be suitable for production of hydrogen, using solar energy¹⁻⁴. The kinetics and mechanism of these systems have been studied in detail and the following reactions have been found to take place⁵⁻⁸:



The resulting one-electron acceptor couple MV^{2+}/MV^+ has a sufficiently low redox potential ($E^\circ = -0.44$ V) to reduce water in presence of a suitable catalyst:



In this work we observed the conditions for improving the efficiency of hydrogen evolution by investigating temperature and pressure effects on the hydrogen yield.

EXPERIMENTAL*

All the reagents used were commercial products of the highest purity available. Solutions were prepared with triply distilled water. Oxygen was removed by bubbling with argon. The acidity of the solution was adjusted by sulphuric acid; the pH of the solution was 4.7.

The catalysts chosen for the reduction of water were Pd (10%) on Al_2O_3 (BDH), Ni (98%) on Cr_2O_3 , TiO_2 (anatase, Merck), ZnO (Merck) and colloidal platinum prepared as poly(vinyl alcohol) stabilized water suspensions¹⁰.

The illumination was performed with an Osram XBO 150 lamp at room temperature ($18 \pm 1^\circ$) and at a higher temperature ($66 \pm 1^\circ$). A 400 nm cut-off filter was placed in the beam to eliminate UV wavelengths. Each irradiation was carried out on a 9 cm^2 sample of an argon saturated solution at a constant temperature. The actinometry, carried out with potassium ferrioxalate, gave a value of 1.6×10^{-7} einstein/min for the sample position. For quantum yield studies, the light intensity was restricted to wavelengths of 420–480 nm by means of a K-45 Balzer interference filter.

The gas chromatographic method was employed for hydrogen determination with a 154 D Perkin-Elmer instrument, on a column with silica gel, at 50° ¹¹.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to investigate the temperature effect of the formation of MV^+ , we illuminated aqueous solutions of $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ of proflavine, containing $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA and $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ MV^{2+} . Figure 1 presents the MV^+ absorbance as a function of irradiation time for different temperatures.

The formation of MV^+ is not linear and extensive photolysis leads to a gradual disappearance of MV^+ , probably due to MV^+ reducing to MV^0 . This step of reduction of MV^+ to MV^0 either occurs via direct photolysis of MV^+ , or involves some doubly reduced form of proflavine. However, it can be seen that at higher temperatures MV^+ is formed effectively.

The initial quantum yield of MV^+ (the ratio of the number of molecules of MV^+ formed to the number of photons) increases from 0.67 to 1.0 with the temperature increasing from 18° to 66° . Since reactions (2) — (4) in which MV^+ is formed are very fast, the temperature affects most likely only the reduction of MV^+ to MV^0 .

In the presence of a catalyst the hydrogen evolution occurs according to reaction (5). It was noticed that the hydrogen yield depends to a great extent on the pH of the solution, as well as on the concentration of the catalyst⁶. Using Pt hydrosols as a catalyst, optimum conditions for hydrogen production were found to be $(1 - 5) \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ Pt at pH 4 — 5. In a solution of proflavine ($5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), EDTA ($2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), MV^{2+} ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and Pt hydrosol ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), at pH 5, the quantum yield of hydrogen formation is 0.18 ± 0.03 . The evolution of hydrogen has a constant value up

* All experiments have been performed at the Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences on Chemistry Department.

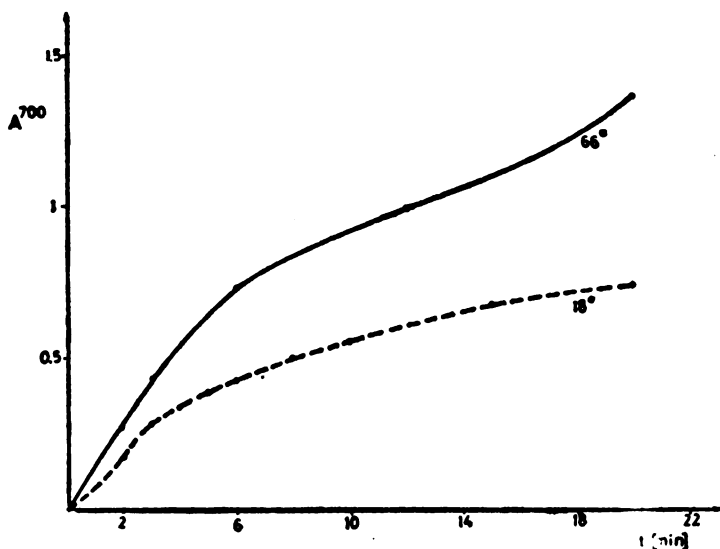
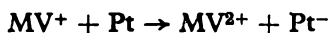


Fig. 1. Photoreduction of methyl viologen. Absorbance of MV⁺ as a function of irradiation time for different temperatures measured at 600 nm.

to one hour of illumination. As the initial quantum yield of MV⁺ in absence of Pt is 0.67, under the same condition, means that MV⁺ does not lead completely to the stoichiometric formation of H₂. At the higher temperature (66°) the quantum yield of hydrogen formation increases to the value of 0.30 ± 0.03 . The same results, $\Phi(\text{H}_2) = 0.33$, at 66° has been found for centrifugated colloidal platinum stabilized by poly(vinyl alcohol). Hydrogen formation increases by a factor 1.66 with increasing temperature from 18° to 66°. However, even at 66° only 60% of the MV⁺ ions produce hydrogen according to the stoichiometric relation of reaction (5). The rest probably disappears in the hydrogenation process on platinum in which MV²⁺ is degraded¹².

The increase of hydrogen evolution at the higher temperature can be attributed to the greater amount of MV⁺ ions in the solution (Fig. 1), as well as to the significant temperature effect on the rate of the reaction¹²:



which was found to be the first step in the water reduction process on a Pt catalyst (reaction 5). On the other side, however, the presence of hydrogen leads to a process of hydrogenation of MV²⁺ and MV⁺ on platinum, and decreases the hydrogen yield¹³⁻¹⁶. The extent of hydrogenation decreases with increasing temperature¹², which also contributes to the noticeable increase of $\Phi(\text{H}_2)$ on the higher temperature.

The pressure effect on the hydrogen yield points to its increase with the pressure decrease (Table I). Using a Pt (citric acid) colloid as a catalyst, the efficiency of hydrogen evolution was 82% under the pressure of 7.6 kPa and temperature of 66°.

TABLE I. Temperature and pressure effects on the hydrogen evolution from the aqueous solutions under the action of visible light*

Pressure, kPa	$\Phi(\text{H}_2)$		$\Phi(\text{MV}^+)$	Efficiency**
	18°C	66°C	66°C	
101.3	0.15	0.25	0.90	55
7.6	0.16	0.37	0.90	82

* Irradiation of 9 cm³ solution of proflavine (5×10^{-5} mol dm⁻³), MV²⁺ (5×10^{-3} mol dm⁻³), EDTA (2×10^{-2} mol dm⁻³) and Pt (citric acid) colloidal (10^{-2} g dm⁻³)

** $2\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{MV}^+) \times 100$ at 66°

It was found that other metals, besides platinum and palladium, like nickel, zinc(II) oxide, titanium(IV) oxide, which are much cheaper and therefore have a greater practical application, are capable of mediating the complex electron transfer reactions leading to hydrogen formation⁶. In order to compare the efficiency of these catalysts, hydrogen production was measured by continuous illumination under the same conditions at 18° and 66°. According to the obtained

TABLE II. Hydrogen evolution by visible light irradiation from aqueous solutions*

Catalyst	H ₂ (μmol/h), $t = 18 \pm 1^\circ$	H ₂ (μmol/h), $t = 66 \pm 1^\circ$
Ni on Cr ₂ O ₃	3.04	12.83
TiO ₂	4.28	4.18
Pt colloidal	17.1	28.5
ZnO	5.42	6.46
Pd (10%)/Al ₂ O ₃	3.28	9.60
Pt/PVA (centrifuged)	14.25	28.5

* Irradiation of 9 cm³ solutions containing 5×10^{-5} mol dm⁻³ proflavine, 5×10^{-3} mol dm⁻³ MV²⁺, and 1×10^{-2} mol dm⁻³ EDTA saturated with argon and 2 mg catalyst; pH of the solution was 4.7.

results (Table II) it can be concluded that most of the investigated catalysts show much better activity at the higher temperature, which means that part of the IR solar spectrum can be used for higher H₂ production. It is evident that the Pt catalysts are most efficient in the process of photocatalytic formation of hydrogen from water. It is interesting to notice that the temperature effect is most indicative with Ni on Cr₂O₃ and that TiO₂ does not show any temperature effect, which is probably due to the strong absorption of H₂ on the surface of TiO₂, where the reaction of MV⁺ producing H₂ is hindered at room temperature, while it decreases at higher temperatures.

The temperature effect on hydrogen production was also observed by using the same catalysts when acridine yellow has been applied instead of proflavine as photosensitiser. Under these conditions the hydrogen yield was significantly smaller. So, using colloidal platinum as catalyst, $\Phi(\text{H}_2)$ increases from 0.02 to 0.1 with increasing temperature from 18° to 66°.

Acknowledgements. The authors wish to thank Dr Olga Mičić and Dr Milica Nenadović for their helpful suggestions and discussion of this work.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ТЕМПЕРАТУРЕ НА ФОТОКАТАЛИТИЧКО ИЗДВАЈАЊЕ ВОДОНИКА ИЗ ВОДЕНОГ РАСТВОРА ПРОФЛАВИНА

МИРОСЛАВ М. КОСАНИЋ, РАЈКА П. БАЈИЋ-ЈОВАНОВИЋ* и АЛЕКСАНДАР Д. НИКОЛИЋ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет и *Институт за примењене основне дисциплине, Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

Фоторедокс процеси изазвани дејством видљиве светлости ($\lambda > 400 \text{ nm}$) на водени раствор који садржи профлавин, EDTA и метил-виологен, доводе до редукције метил-виологена. У присуству редокс-катализатора (платина, паладијума, никал, цинк(II)-оксид и титан(IV)-оксид) редуковани облик метил-виологена (MV^+) редукује воду уз издвајање водоника. Испитан је утицај температуре на стварање MV^+ и издвајање водоника. Запажено је да се са порастом температуре (66°) издвајање водоника повећава, а редукција MV^+ се спречава. При истој температури принос водоника се повећава са смањњем притиска.

(Примљено 20. децембра 1982)

REFERENCES

1. B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **238**, 620 (1977).
2. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1**, 449 (1977)
3. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2720 (1978)
4. A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **2**, 547 (1978)
5. A. I. Krasna, *Photochem. Photobiol.* **29** 267 (1979)
6. O. I. Mičić, M. T. Nenadović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 77 (1980)
7. K. Kalyanasundaram, D. Dung, *J. Phys. Chem.* **84**, 2551 (1980)
8. M. Pileni, M. Grätzel, *Ibid.* **84**, 1822 (1980)
9. a. Z. B. Vukmirović, V. D. Dokić, M. D. Matić, S. V. Ribnikar, *Glasnik Hem. društva Beograd* **41**, 1 (1976)
b. P. Margineau, A. Olariu *J. Catal.*, **8**, 359 (1967)
10. L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2745 (1941)
11. Lj. Petković, M. Kosanić, I. Draganić, *Bull. Inst. Nucl. Sci.*, „Boris Kidrič” **15**, 9 (1964)
12. M. T. Nenadović, O. I. Mičić, R. R. Adžić, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1065 (1982)
13. M. Gohn, N. Getoff, *Z. Naturforsch. A* **34**, 1135 (1979)
14. P. Keller, A. Moradpour, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7193 (1980)
15. O. Johansen, A. Launikonis, J. Loder, A. Mau, W. Sasse, J. Swift, D. Wells, *Austral. J. Chem.* **34**, 981 (1981)
16. *Ibid.* **34**, 2347 (1981)

GHDB-905

UDC 541.427.6:542.61

Original scientific paper

HEATS OF SOLUTION OF PENTRITE, HEXOGENE AND TRINITRO- TOLUENE IN DIFFERENT SOLVENTS. MICROCALORIMETRIC MEASUREMENTS

MILAN I. TRTANJ, ZORAN B. MAKSIMOVIĆ and ALEKSANDAR
Lj. RUVARAC

*Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 523
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 31 May 1982; revised 15 October 1982)

The heats of solution of PETN, RDX and TNT in propylene oxide, nitromethane, 2-nitropropane and isopropylnitrate were measured by an isothermal differential microcalorimeter at the temperature of 298 K. All the heats of solution are endothermic, which is in agreement with the effects obtained from the measured solubilities of the compounds in the investigated solvents, at different temperatures.

Pentaerythritoltetranitrate or pentrite (PETN), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane or hexogene (RDX), and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) are solid explosive materials. Data for physical, chemical, thermochemical, etc. properties of these substances are given in literature¹. A new analytical method for the determination of PETN and RDX from the waste nitric acid² has been developed in our laboratory. This paper presents the data obtained to continue the already started investigations in this area.

EXPERIMENTAL

Materials: PETN, RDX and TNT, recrystallized twice from acetone solution, were used. Solvents: propylene oxide, nitromethane, 2-nitropropane, and isopropylnitrate were vacuum distilled and the obtained mid fractions were used for calorimetric measurements and the determination of the solubility.

Apparatus: An isothermal differential microcalorimeter, designed in our laboratory³, was used for measuring the heats of solution of the solids in organic solvents. The temperature was 298 K. For equilibration of the phases during the determination of the solubility, a Griffin and George vibrator was used. The density of the solvents was determined at 273, 283, 293 and 303 K, using a DMA 02C digital densitometer equipped with a Lauda thermostat.

RESULTS AND DISCUSSION

The presented microcalorimetric results of the heats of solution in organic solvents stand for the mean values of ten measurements. Twenty-five to 60 mg of solutes were dissolved in 200 ml of the solvents. The solute-solvent molar ratio was 1:8000 to 1:25000, so that it is taken that all the measurements were made at infinite dilution.

The obtained values for the heats of solution of PETN, RDX and TNT in organic solvents together with the relative standard deviation of the measurements, are given in Table I. The experimental results were calculated by the least squares method. It can be seen that all the given results for the heats of solution are endothermic.

TABLE I. Microcalorimetric measurements of the heats of solution (kJ mol^{-1})

Solvent	PETN	RDX	TNT
Propylene oxide	22.17 ± 0.20	16.43 ± 0.08	17.19 ± 0.08
Nitromethane	29.30 ± 0.09	17.67 ± 0.13	16.72 ± 0.06
2-Nitropropane	30.20 ± 0.10	17.75 ± 0.09	17.42 ± 0.08
Isopropyl nitrate	31.47 ± 0.06	18.78 ± 0.14	19.50 ± 0.10

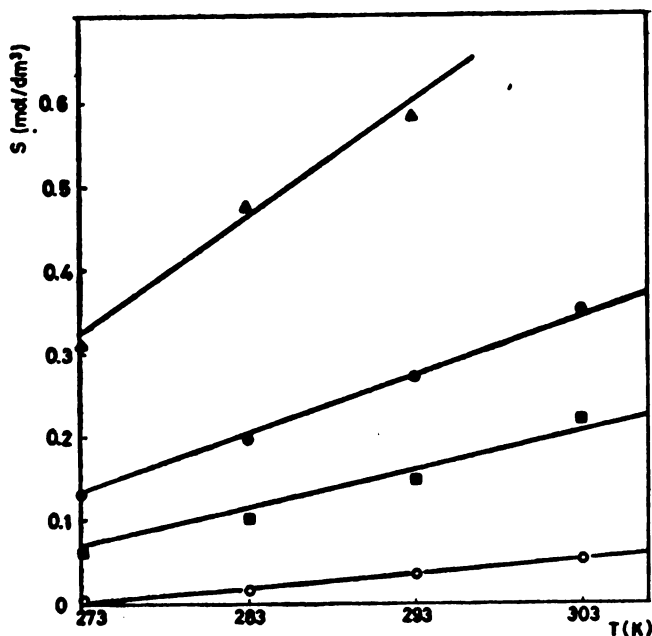


Fig. 1. Temperature dependence of PETN solubility. O — isopropyl nitrate, ■ — 2-nitropropane, ● — nitromethane, Δ — propylene oxide

Values of the heats of solution increase from propylene oxide through nitromethane and 2-nitropropane to the values for isopropyl nitrate. This order is the same for all three compounds except for TNT whose heat of solution value in nitromethane is lower than the corresponding one in propylene oxide.

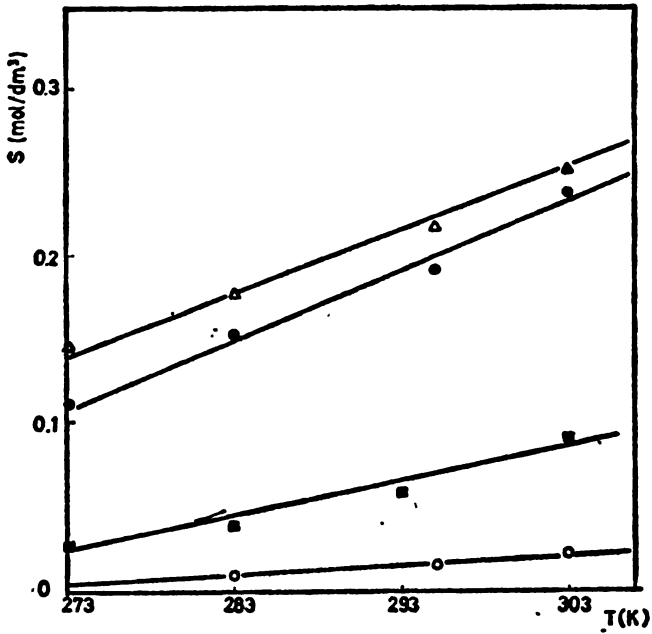


Fig. 2. Temperature dependence of RDX solubility. Designation as in Fig. 1

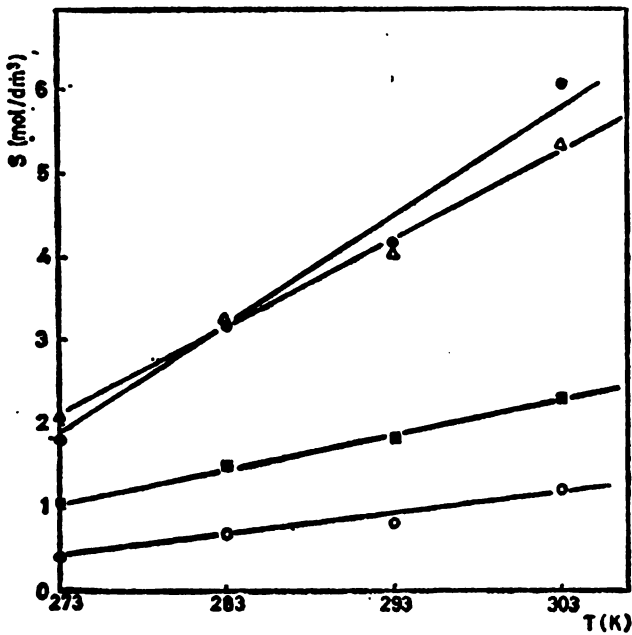


Fig. 3. Temperature dependence of TNT solubility. Designation as in Fig. 1

To our knowledge there are no literature data for the heats of solution of these substances, so that we were not able to compare and check the accuracy of the results reported here. Therefore, the effect of the heats of solution of PETN, RDX and TNT in the solvents used, were determined from the solubility data at different temperatures.

The solubility of PETN, RDX and TNT in isopropyl nitrate, 2-nitropropane, nitromethane and propylene oxide was determined at 273, 283, 293 and 303 K. The results of these measurements are shown in Figs. 1, 2, and 3. In the investigated region, 273—303 K, the solubility linearly increases with temperature. Accordingly, the dissolution of these substances in the solvents used, is an endothermic process, verified by the microcalorimetric measurements.

CONCLUSION

1. The values of the heats of solution of PETN, RDX and TNT in propylene oxide, nitromethane, 2-nitropropane and isopropyl nitrate are presented. All the heats of solution are endothermic.

2. The solubility of three compounds in the investigated solvents was determined at 273, 283, 293 and 303 K. The solubility increases with the increase of temperature, and the effects of solubility are endothermic.

ИЗВОД

ТОПЛОТЕ РАСТВОРАЊА ПЕНТРИТА, ХЕКСОГЕНА И ТРИНИТРОТОЛУЕНА У РАЗНИМ РАСТВОРАЧИМА. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЈСКА ОДРЕЂИВАЊА

МИЛАН И. ТРТАЊ, ЗОРАН Б. МАКСИМОВИЋ И АЛЕКСАНДАР Љ. РУВАРАЦ

Институт за нуклеарна наука „Борис Кидрич”, бр. 522, 11001 Београд

Измерене су топлоте растварања пентрита, хексогена и тринитротолуена у пропилен-оксиду, нитрометану, 2-нитропропану и изопропилнитрату. Мерења су изведена са изотермалним диференцијалним калориметром на температури од 298 К. Добијени резултати показују да су све топлоте ендотермне, што је у сагласности са ефектима добијеним мерењем растворљивости ових једињења у поменутих растварачима на разним температурама.

(Примљено 31. маја 1982; ревидирано 15. октобра 1982)

REFERENCES

1. P. V. Maksimović, „*Tehnologije eksplozivnih materijala*”, Beograd 1972
2. Z. B. Maksimović, Lj. Miočinović, D. Nemoda, *Zh. Analit. Khim.* **32**, 818 (1970)
3. S. Milonjić, R. Stevanović, M. Kopećni, *Hemijska industrija*, No. 11, 642 (1977).

KINETICS OF Cu^{2+} SUBSTITUTION IN THE Co(II)-EDTA COMPLEX

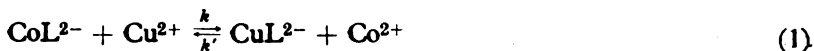
ĐORĐE J. BOBAN and IVAN J. GAL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

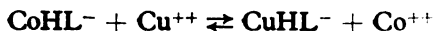
(Received 9 February 1983)

The kinetics of the electrophilic substitution reaction $\text{Cu}^{2+} + \text{CoL}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}^{2-} + \text{Co}^{2+}$ (L^{4-} = ethylenediaminetetraacetato ion) was investigated at 27°C , pH 4—7, using the stopped flow spectrophotometric technique. The reaction rate is pH dependent indicating the presence of a dissociative path in addition to the main associative reaction mechanism. At higher pH, the associative, pH independent path is dominant, with a second-order rate constant of $37 \pm 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (at 27°C , $I_c = 0.2$) and an activation energy of 52.5 kJ mol^{-1} .

In the present paper, we extend our study¹ of electrophilic substitution in EDTA complexes to the reaction



(L^{4-} = ethylenediaminetetraacetato ion). Only one reference² has been found in the literature concernig the kinetics of that reaction (at 5° and 15°C). It refers to the cation exchange between a Cu(II)-acetato complex and Co(II)-EDTA complex, which offers the possibility to obtain indirectly kinetic data on the reaction described by eq. (1). The present investigation is a direct approach, starting initially with CoL^{2-} and Cu^{2+} in the absence of the reaction products, at higher temperature (27°) than in the mentioned reference. Since electrophilic substitutions of that type usually proceed through an associative mechanism (i.e., formation of a dinuclear complex as intermediate), which is pH independent, and a dissociative mechanism¹, one might suppose two alternative reaction paths, both pH dependent, in addition to that of eq. (1):



or,



Obviously, the occurrence of these alternative paths depends on the value of the protolytic constant K^H . In the literature³ we have found that $\text{pk}^H = -3.09$ (20°C , $I_c = 0.1$). Thus, at pH about 6, the ratio of $[\text{CoHL}^-] / [\text{CoL}^{2-}]$ is about 10^{-3} , and one might predict that at high pH, the associative path presented by eq. (1), is dominant. If this conjecture is correct, a competition between different reaction paths should be expected well below pH 6.

EXPERIMENTAL

The stopped-flow spectrophotometric method has been used since the reaction investigated has a half-life below one second. A fast-recording Varian Superscan 3 spectrophotometer served for recording absorbance *vs.* time. It was supplied with quartz flow-cells of 1 cm path and 0.25 cm³ volume. The measuring flow-cell was connected to the stopped-flow set-up which was operated manually. Very reproducible kinetic curves were obtained, but two shortcomings hindered more elaborate and precise investigation: (1) The device was too bulky for thermostated temperature control, therefore measurements were limited to ambient temperature, in the present case $27 \pm 0.2^\circ$. (2) Due to the manual operation the flow rates were too slow so that a significant progress of the reaction occurred during the stopping time. The latter phenomenon is rather common in practice⁴, and therefore the absorbance A_0 (at time $t_0 = 0$) has been obtained by the well-known technique of mixing each reactant (from the syringes) with water, recording their absorbances and taking the sum of their values as A_0 . The value of t_0 , however, has been obtained by a linear regression analysis of the kinetic curve, as explained in the next section.

One reactant was a solution of Na_2CoL , prepared by mixing equimolar amounts of disodium salt of EDTA and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. The other reactant was a solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. The pH of the two reactant solutions was previously adjusted with drops of NaOH or HNO_3 solutions as desired. After mixing the reactants, the pH was carefully measured. The volume ratio of mixing by the syringe drives was always 1:1.

The absorbance *vs.* time curves were recorded at $\lambda = 700 \text{ nm}$. At that wavelength, the reaction product CuL^{2-} has a strong absorption band, Co^{2+} and CoL^{2-} have nearly negligible absorbances, but the absorbance of Cu^{2+} cannot be neglected.

RESULTS AND DISCUSSION

If the initial total concentration of both reactions is c (i.e., $[\text{CoL}^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = c$ at $t = 0$), eq.(1) has the following rate expression:

$$dx/dx = k(c-x)^2 - k'x^2. \quad (3)$$

Here, $x = [\text{CuL}^{2-}] = [\text{Co}^{2+}]$. At equilibrium, $x = x_e$, and

$$K = k/k' = x_e^2 / (c - x_e)^2. \quad (4)$$

The integral equation (taking into account that $x = 0$ at $t = 0$) is:

$$[x_e/2c(c-x_e)] \ln \{ [(c-2x_e)x + cx_e] / c(x_e-x) \} = kt \quad (5)$$

It can be easily shown that

$$(x/x_e) = (A_t - A_0) / (A_\infty - A_0). \quad (6)$$

Here, A_t , A_0 and A_∞ are the measured absorbances at time t , zero time and infinite time, respectively. Combining now eqs. (4)–(6) one obtains:

$$\frac{1}{2c\sqrt{K^{-1}}} \ln \left[\left(1 - \frac{2}{1 + \sqrt{K^{-1}}} \right) \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_t} + \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} \right] = kt. \quad (7)$$

The equilibrium constant K is, in fact, the ratio of the stability constants of CuL^{2-} and CoL^{2-} :

$$K = K_{\text{CuL}}/K_{\text{CoL}}. \quad (8)$$

The following values are reported for those constants⁸: for $\log K_{\text{CuL}}$ 18.8 (20°) and 17.7 (30°); for $\log K_{\text{CoL}}$ 16.31 (20°) and 15.4 (30°). Since we need the values at 27°, we obtained them by interpolation from an Arrhenius plot: $K_{\text{CuL}} = 1.07 \times 10^{18}$ and $K_{\text{CoL}} = 4.68 \times 10^{15}$. Thus, knowing K and c , and measuring A_t , A_∞ , A_0 , t , the rate constant k can be calculated with eq. (7).

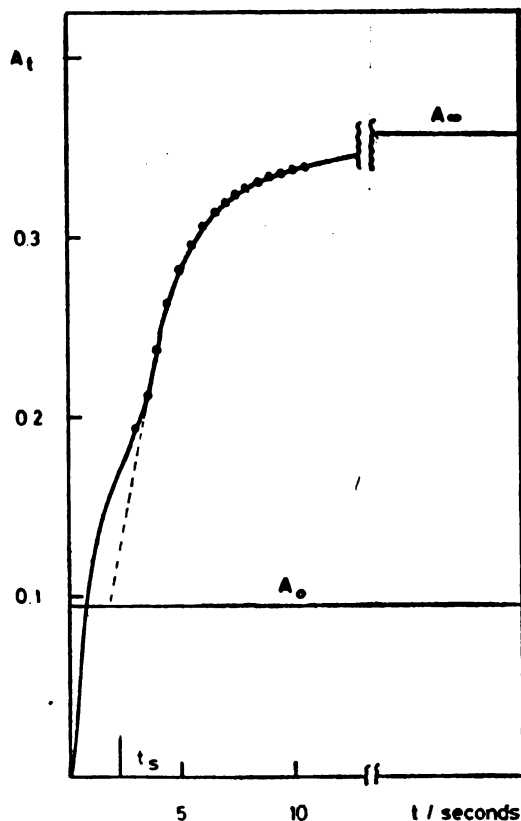


Fig. 1. Recorded A_t vs. t curve (full line); t_s is the stopping time. The broken line extension refers to the ideal case when no progress of the reaction occurs during the stopping time. (27°C, $c = 0.025$, $I_c = 0.2$, $\text{pH} = 5.74$, $\lambda = 700 \text{ nm}$)

Fig. 1 reproduces a typical kinetic curve A_t vs. t . The value of t_0 is unknown, since the time coordinate starts at the moment when the stopped-flow device is triggered. The correct kinetic time scale should be $t - t_0$. From the portion

of the curve which is recorded after the stopping time, $A_t - t$ values are read at equidistant time intervals, fed as input data into a computer which calculates the left-hand side of eq. 7, denoted Y_t , then makes a linear regression analysis and gives the following output data: t_0 , k , and the correlation coefficient. A plot of Y_t vs. t is shown in Fig. 2. That plot refers to the points marked on the kinetic curve in fig. 1. This method of interpreting the data gives reliable values of t_0 and k , and also checks the consistency of the recorded curve with respect to eq. (7).

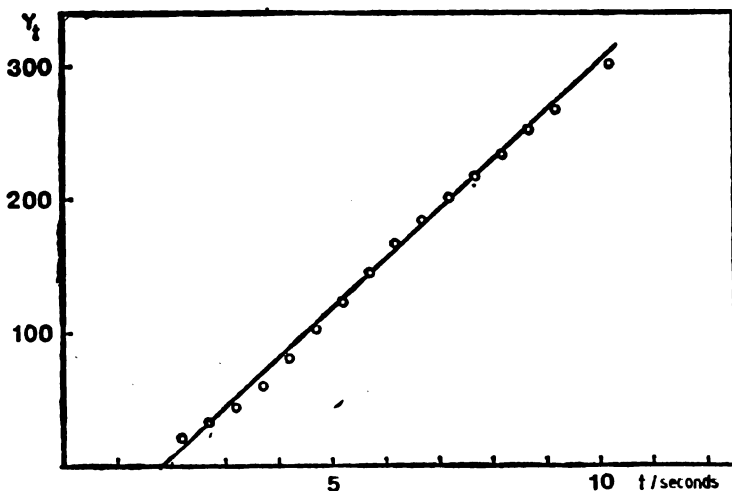


Fig. 2. Plot of Y_t (left-hand side of eq. 7) vs. time. Small circles correspond to the points on the curve in Fig. 1. The abscissa intercept gives t_0 , the slope k . Correlation coefficient for linear regression: 0.99.

TABLE I. The rate constant k (eq. (1), 27°C, $I_c = 0.2$)

$c/\text{mol dm}^{-3}$ (a)	pH (b)	$k/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (c)
0.025	4.64	34.1
0.025	4.86	33.6
0.025	5.11	34.8
0.025	5.74	36.7
0.025	6.69	36.6
0.015(d)	6.55	38.1

(a) Initial concentration of each reactant. (b) Measured after mixing. (c) Standard deviation $\pm 5\%$. (d) $I_c = 0.1$.

The results obtained are summarized in Table I. It can be seen that the values of the rate constant at pH 5.74 and 6.69 are in good agreement. At lower pH, the rate constant has a tendency of decreasing, which might indicate to the contribution of a pH-dependent dissociative reaction path. The last line in Table

I is a check which refers to a lower initial concentration of reactants ($c = 0.015 \text{ mol dm}^{-3}$). The rate constant obtained, $k = 38.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, is in a reasonable agreement with the values at pH 6.69 and 5.74.

Based on the data obtained at pH above 5.7 (Table I), the following values have been adopted for the rate constants of the reaction of eq.(1): $k = 37 \pm 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k' = k/K = 0.16 \pm 0.01 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (at 27° , $I_e = 0.2$).

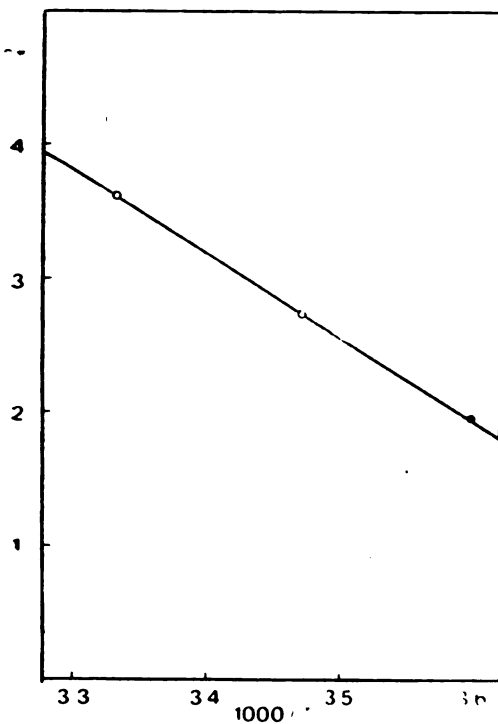


Fig. 3. Arrhenius plot for rate constant k of eq. (1). ● this work; ○ from ref. 2.

The above value of k can be combined with the values calculated by Tanaka *et al.* in the earlier mentioned paper² [7.0 (5°) and 15.3 (15°), $I_e = 0.2$], in order to obtain an Arrhenius plot. Fig. 3 clearly shows the consistency of the three rate constant values. From the plot one obtains an activation energy of 52.5 kJ mol^{-1} , which is a reasonable value for that type of electrophilic cation substitution.

Thanks are due to the Research Fund of SR Serbia for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИКА СУПСТИТУЦИЈЕ Cu^{2+} У КОМПЛЕКСУ Co(II)-EDTA

БОРЂЕ Ј. БОБАН и ИВАН Ј. ГАЛ

Хемијски Институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, п. бр. 550, 11001 Београд

Кинетика електрофилне супституције $\text{Cu}^{2+} + \text{CoL}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}^{2-} + \text{Co}^{2+}$ ($\text{L}^{4-} =$ = етилендиаминтетраацетато јон) испитана је на 27° , рН 4–7, спектрофотометријски помоћу технике зауставног тока. Брзина реакције зависи од рН што указује на присуство дисоцијативног механизма поред основног асоцијативног. При вишим вредностима рН, асоцијативни механизам који не зависи од рН је доминантан, са константом брзине реакције од $37 \pm 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (27° , $I_c = 0,2$) и активационом енергијом од $52,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

REFERENCES

1. S. Sarić, I. J. Gal, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 417 (1982)
2. N. Tanaka, H. Osawa, M. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 530 (1963)
3. L. G. Sillén and A. G. Martin (compilers), „*Stability Constants of Metal Complexes*”, The Chem. Soc., London 1964
4. G. G. Hammes (editor), „*Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*” (in „*Techniques of Chemistry*”, vol. VI), Wiley-Interscience, New York 1974 (part II, chapt. 2).

INVESTIGATION OF THE COMPLEX OF Cr(III) AND TRIMETHYLENE-
DIAMINE-N,N'-DIACETIC ACID

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia,

SLOBODAN A. GRUJIĆ, SREĆKO R. TRIFUNOVIĆ and DUŠAN J.
RADANOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, YU-34000 Kragujevac, Yugoslavia

(Received 25 November 1982)

Investigation of the reaction between Cr(III) and trimethylenediamine-N,N'-diacetic acid (H_2tmdda) in aqueous solutions has shown formation of complexes $Cr(III):H_2tmdda=1:1$ and $1:2$.

According to the literature¹⁻³, trimethylenediamine-N,N'-diacetic acid (H_2tmdda) forms with Co(III) complex compounds which have been isolated and characterized. No data have been found on investigation of metal complexes in aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

The following equipment and reagents have been used for spectrophotometric investigations presented in this paper: a) A spectrophotometer Superscan 3, Varian (with 1 cm tubes), and a pH-meter Ma5705, Iskra. b) Chemicals, p.a. grades, were used for preparation of all solutions: $Cr(NO_3)_3$, NaOH and HNO_3 (Meck). The H_2tmdda ligand was obtained by the procedure described earlier².

Investigated solutions were heated to 90°C for approximately 2 h which is an optimum time for equilibration of the system, and cooled to room temperature before measurement. The pH values of the solutions were adjusted by adding NaOH or HNO_3 .

RESULTS

Absorption spectra were determined for the solutions with Cr(III) concentration of 1.25×10^{-2} mol/dm³ and H_2tmdda concentrations of 1.25×10^{-2} and 3.75×10^{-2} mol/dm³. The pH values were varied in the range of 1.72—2.81. It was found from the obtained spectra that by changing pH values from 1.87 to 2.50 the Cr(III) band with the maximum at 574 nm shifts to 512 nm and the band with the maximum at 410 to 388 nm. The absorbance dependence on the

pH of the solution (Fig. 1) shows formation of at least two complex compounds in the investigated system ($1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{tmdda} - 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cr(III)}$).

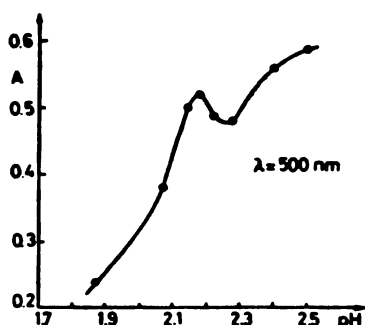


Fig. 1. Absorbance change as a function of the pH.

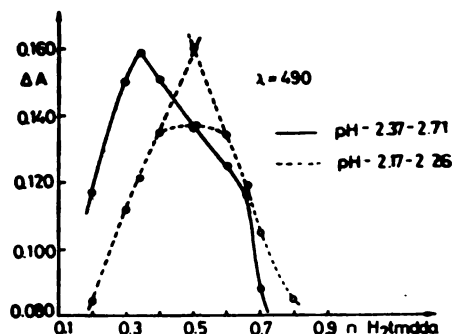


Fig. 2. The Job curves.

The composition of the complexes was determined according to the Job method⁴ by mixing $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cr(III)}$ and $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{tmdda}$ solutions. Fig. 2 shows the Job curves for the pH ranges of 2.17—2.26 and 2.37—2.71. It is evident from these curves that two complex compounds are formed with Cr(III) and H₂tmdda ratios of 1:1, in more acid medium, and 1:2, in the medium with lower acidity.

The composition of the complex was checked by the molar ratio method⁵ using Cr(III) concentration of $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ and H₂tmdda concentrations varied from 4×10^{-3} and $6 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. pH values of the investigated solutions varied from 1.49 to 2.41. On the obtained curve (Fig. 3) an inflexion is seen which corresponds to the Cr(III) : H₂tmdda ratio of 1:1. The ratio of 1:2 = Cr(III) : H₂tmdda is obtained by extrapolation (Fig. 3).

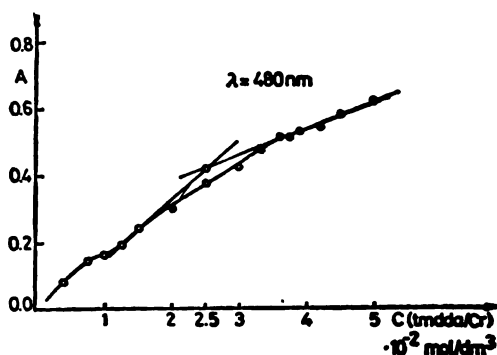


Fig. 3. The molar ratio method.

During these investigations a complex was formed in a solution with the Cr(III):H₂tmdda concentration ratio of 1:1, to which two NaOH equivalents were then added in relation with the used quantity of H₂tmdda. The obtained solution of the complex was first passed through the ion exchanger column (Dowex 50W X8, 200—400 mesh) and, after absorption, eluted with a 0.1 mol/dm³ NaCl solution. Because of its relatively easy elution with this solution it was supposed that the complex had a +1 charge. The spectrum of the obtained eluate shows absorption maxima at 512 and 393 nm.

DISCUSSION

From the data on the complex charge, which is +1, it may be assumed that either the complex [Cr(tmdda)]⁺ or [Cr(Htmdda)₂]⁺ was eluted from the column. However it was not possible to determine exactly the positions of the band maxima for the 1:1 and 1:2 complexes from the shifts of the Cr(III) absorption maxima. Also, the dissociation constants of H₂tmdda being unknown it was not possible to assume the pH range in which any one of the two possible complexes would predominate in order to be able to determine exactly the corresponding positions of the absorption maxima. However, it can be seen that the maximum of the Job curve showing the ligand-to-metal ratio of 2:1 is sharp opposite to the maximum of the curve giving the 1:1 component ratio in a complex. Similarly, the curve for the molar ratio method has a considerably smaller slope beyond the ratio Cr(III) : H₂tmdda = 1 : 1. On this basis it can be concluded that the 1 : 2 complex is more stable which also means that the obtained band positions (512 and 388 nm) correspond to this complex. Absorption spectra of the eluate show maxima at 512 and 393 nm which would imply that the complex Cr(III) : H₂tmdda = 1 : 1 should be eluted from the column. The positions of the band maxima of this complex can be precisely determined only after its synthesis and isolation as a solid. Dissociation constants of the ligand being unknown, it was not possible to calculate stability constants of the obtained complexes.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА Cr(III) И ТРИМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИСИР-
БЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду,
й. бр. 550, 11001 Београд*

СЛОБОДАН А. ГРУЈИЋ, СРЕЉКО Р. ТРИФУНОВИЋ и ДУШАН Ј. РАДАНОВИЋ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, 34000
Крагујевац*

Спектрофотометријским испитивањима реакције Cr(III) и триметилендиамин-N, N'-
-дисириетне киселине (H₃tmda) нађено је да у воденим растворима долази до формирања
комплекса са односом Cr(III):H₃tmda = 1:1 и 1:2.

(Примљено 25. новембра 1982)

REFERENCES

1. K. Igi, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 109 (1974)
2. K. Igi, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **13**, 425 (1974)
3. M. Okabayashi, K. Igi, J. Hidaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 753 (1979)
4. P. Job, *Ann. Chim.* **9** (10), 113 (1928)
5. A. E. Harwey, D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4448 (1950).

УТИЦАЈ ТЕМПЕРАТУРНО ЗАВИСНИХ WILSON-ОВИХ ПАРАМЕТАРА
НА КОРЕЛИСАЊЕ ДОПУНСКЕ ЕНТАЛПИЈЕ СИСТЕМА АЦЕТОН-
ЦИКЛОХЕКСАН

ВЛАДИМИР Ј. ВАЛЕНТ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ, БОЈАН Д. БОРЂЕВИЋ и ДУШАН
К. ГРОЗДАНИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494,
11001 Београд*

(Примљено 12. јануара 1983)

Корелисање моларне допунске енталпије, h^E , на основу равнотежних података пара-течност је извршено Wilson-овом једначином која садржи температурно зависне параметре за систем ацетон (1)-циклохексан (2) у опсегу температура 298—318 К и 298—328 К. Утврђено је веома добро слагање између експерименталних h^E на 298 К, узетих из литературе, и израчунатих вредности за исту температуру ако се поступак описан овим радом примени за опсег температуре 298—318 К. Закључује се да степен слагања h^E зависи од квалитета апроксимације којом се одређују енергетски Wilson-ови параметри у зависности од температуре.

Савремена истраживања у термодинамици равнотеже фаза усмерена су и ка развоју нових конзистентних модела за корелисање термодинамичких величина раствора. Ови модели омогућују одговарајућа интерполисања и екстраполисања која имају значаја како са фундаменталног, тако и са практичног становишта.

Један од модела који има теоријску подлогу је развијен од стране Wilson-а¹. Овај модел је успешно примењен за корелисање равнотежних података пара-течност великог броја система неидеалног понашања. Његова погодност се огледа и у томе да укључује само два променљива параметра за бинарне системе. Посебно треба истаћи применљивост Wilson-ове једначине за корелисање термодинамичких величина вишекомпонентних система. У тим случајевима се при корелисању користе параметри свих бинарних комбинација одговарајућег вишекомпонентног система.

Циљ овог рада је испитивање могућности примене Wilson-ове једначине, са температурно зависним параметрима, ради корелисања моларне допунске енталпије система ацетон(1)-циклохексан(2) у функцији састава, за интервал температуре 298,15—328,15 К. Одређивање термодинамичких и транспортних особина поменутог система је предмет дужег рада у нашој лабораторији²⁻⁴.

WILSON-OVA ЈЕДНАЧИНА

Општи облик за бездимензиону допунску Gibbs-ову функцију, дат преко Wilson-ове једначине за бинарни систем гласи⁵:

$$g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2(\ln x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (1)$$

где су бинарни параметри λ_{ij} дефинисани изразом:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right), \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j. \quad (2)$$

Енергетски параметри ($\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$) се у уском температурном интервалу могу сматрати константама. Међутим, у ширем температурном опсегу енергетски параметри зависе од температуре и могу се апроксимирати полиномом следећег облика:

$$(\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) = \sum_{k=0}^l a_{ik} (T - 273,15)^k \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j. \quad (3)$$

Енергетски параметри ($\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$) се одређују из експерименталних изотермских равнотежних података пара-течност. За њихово одређивање је коришћена функција циља:

$$F = \sum_{i=1}^n r_i^n \quad (\text{n-број експерименталних скупова података}) \quad (4)$$

где је:

$$r_i = \left[\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{експ}} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{раџ}} \right]_i \quad (5)$$

У изразу (5) је $(g^E/RT)_{\text{раџ}}$ дато према једначинама (1) и (2); (g^E/RT) се одређује према једначини:

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{експ}} = \sum_{i=1}^2 x_i \ln \gamma_i^{(PO)}. \quad (6)$$

Коефицијенти активности $\gamma_i^{(PO)}$ се израчунавају по поступку изнетом у раду 3. При минимизацији функције циља F (једн. 5) је коришћена Powell-ова метода⁶.

Вредности енергетских параметара ($\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$) испитиваног система су одређене у интервалу температуре 298,15—328,15 К полазећи од литературних равнотежних података пара-течност^{3,7}. Добијене вредности параметара за сваку од изотерми су приказане у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Вредности енергетских параметара Wilson-ове једначине, добивени из експерименталних равнотежних података за систем ацетон(1)-циклохексан(2).

Values of the coefficients of equation (3) in the temperature ranges 298.15—318.15 K and 298.15—328.15 K for the system acetone(1)-cyclohexane(2).

T K	Број експ. тачака	($\lambda_{12}-\lambda_{11}$) J/mol	($\lambda_{21}-\lambda_{22}$) J/mol	Лит. Ref.
298,15	23	4751,65	1833,04	3
		$\sigma_p^* = 0,3007$	$\sigma_y^* = 0,0034$	
308,15	9	4641,24	1685,38	7, 9
		$\sigma_p^* = 2,9970$	$\sigma_y^* = 0,0176$	
318,15	9	4500,89	1544,02	7, 9
		$\sigma_p^* = 4,5534$	$\sigma_y^* = 0,0139$	
328,15	9	4532,49	1224,39	7, 9
		$\sigma_p^* = 4,1361$	$\sigma_y^* = 0,0133$	

*

$$\sigma_p = \left[\sum_{i=1}^n (P_{\text{експ}, i} - P_{\text{рач}, i}) / (n - m) \right]^{0,5}, \quad \begin{array}{l} n\text{-број података,} \\ m\text{-број параметара} \end{array}$$

$$\sigma_y = \left[\sum_{i=1}^n (y_{\text{експ}, i} - y_{\text{рач}, i}) / (n - m) \right]^{0,5},$$

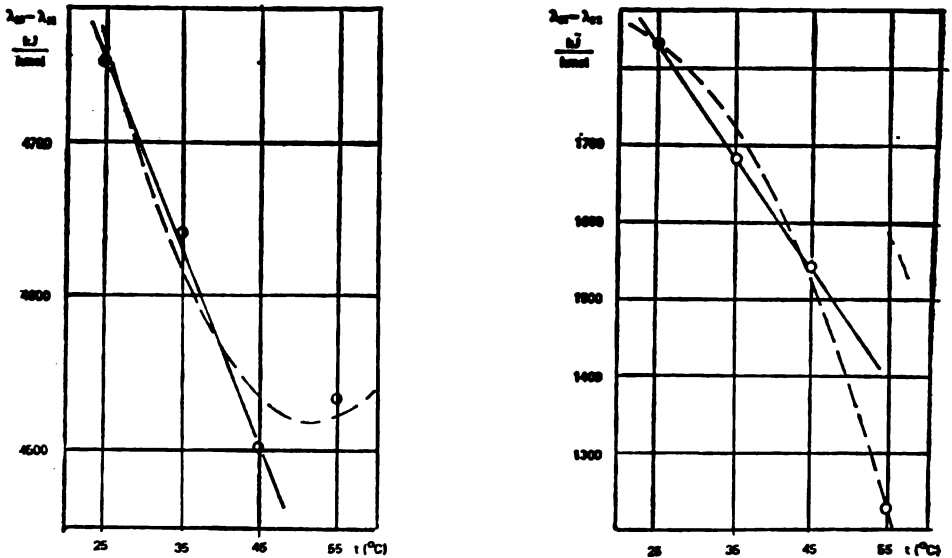
Квалитет корелисања равнотежних података Wilson-овом једначином оцењен је стандардном девијацијом апроксимације за равнотежни притисак и равнотежни састав парне фазе. Вредности ових величина указују на задовољавајући квалитет корелисања.

Промена енергетских параметара ($\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$) са температуром је приказана на слици 1. Може се запазити изразита праволинијска зависност ($l=1$ у једначини 3) за оба параметра у интервалу 298,15—318,15 K, док се цело испитивани опсег (298,15—328,15 K) може обухватити квадратном једначином ($l=2$ у једначини 3). Вредности коефицијената (a_{ik}) у једначини (3), за ова два случаја, дате су у таблици II.

ДОПУНСКА ЕНТАЛПИЈА

Моларна допунска енталпија раствора је дефинисана преко моларне допунске Gibbs-ове функције помоћу ригорозне термодинамичке релације:

$$h^E = -T^2 \left(\frac{\partial g^F/T}{\partial T} \right)_{P,z} \tag{7}$$



Слика 1 Figure
Зависност енергетских параметара Wilson-ове једначине од температуре за систем ацетон(1)-циклохексан(2); ● — вредност израчуната на основу експерименталних података из рада³; ○ — вредности израчунате на основу експерименталних података из рада⁷.

Temperature dependence of the Wilson energy parameters for the system acetone(1)-cyclohexane(2); ● — values calculated on the basis of the experimental data of ref. 3; ○ — values calculated on the basis of the experimental data of ref. 7.

ТАБЛИЦА II TABLE

Вредности коефицијената једначине (3) за опсеге температуре: 298,15—318,15 К и 298,15—328,15 К система ацетон(1)-циклохексан(2).

Values of Wilson energy parameters obtained from the experimental vapour-liquid equilibrium data for the system acetone(1)-cyclohexane(2).

Темпер. интервал К	298,15—318,15		298,15—328,15	
	$(\lambda_{12}-\lambda_{11})$ J/mol	$(\lambda_{21}-\lambda_{22})$ J/mol	$(\lambda_{12}-\lambda_{11})$ J/mol	$(\lambda_{21}-\lambda_{22})$ J/mol
<i>k</i>	<i>a_{ik}</i> за <i>l</i> =1		<i>a_{ik}</i> за <i>l</i> =2	
0	5070,090	2193,263	5449,644	1724,420
1	-12,53805	-14,45095	-36,39550	14,72473
2	—	—	0,3552125	-0,4299725

Заменом једначина (1), (2) и (3) у једначину (7), добија се:

$$h^E = \frac{x_1 x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} (a_{10} - 273,15 a_{11} - a_{12} T^2 + 273,15^2 a_{12}) + \frac{x_1 x_2 \Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} (a_{20} - 273,15 a_{21} - a_{22} T^2 + 273,15^2 a_{22}). \quad (8)$$

Једначина (8) је коришћена за израчунавање допунске енталпије за систем ацетон(1)-циклохексан(2) у интервалима температура 298,15—318,15 К и 298,15—328,15 К. При томе су за ужи интервал, имајући у виду да за њега важи праволинијска зависност једначине (3) ($l=1$), вредности коефицијената a_{12} и a_{22} (за $k=2$, таблица II) једнаке нули. Израчунате вредности за допунску енталпију у функцији састава ацетона (x_1), за оба опсега температуре приказане су на сликама 2—5 за поједине температуре раствора.

На слици 2 су поред допунских енталпија, израчунатих по описаној методи, дате и експерименталне вредности из директних калориметријских мерења на 298,15 К⁸. Из слике се види врло добро међусобно слагање експерименталних вредности (крива 1) са израчунатим подацима добијеним помоћу једначине (8) уз коришћење коефицијената a_{lk} (таблица II за $l=1$) који су одређени линеарном апроксимацијом (крива 2). Поређење ових података је приказано у табlici III.

На слици 2 је дата и крива 3 која је добијена коришћењем параметара a_{lk} из таблице II за квадратну апроксимацију енергетских параметара ($l=2$).

Имајући у виду да се за ужи температурни интервал (298,15—318,15 К) уочава сличан тренд линеарне и квадратне зависности енергетских параметара (слика 1), међусобна одступања допунских енталпија (h^E) кривих 2 и 3 на сликама 2, 3 и 4 нису знатна. Међутим, укључивање и температуре 328,15 К у разматрање захтева примену квадратне зависности параметара за цео опсег температуре. Из тих разлога екстраполација праволинијске зависности ($\lambda_{1j} - \lambda_{1j}$) на 328,15 К даје знатно одступање h^E (крива 2) од h^E (криве 3) како је то приказано на слици 5.

Ради поређења, на сликама 3, 4 и 5 унете су и криве 1 којима је представљена допунска енталпија на основу модела Redlich-Kister-а* за интервал температуре 308,15—328,15 К⁹. Треба уочити сличност у погледу знака допунске енталпије ($h^E > 0$), и симетричности кривих у односу на еквимоларан састав за Wilson-ов и Redlich-Kister-ов модел.

Резултати добијени у овом раду показују да корелисање допунске енталпије у многоме зависи од квалитета апроксимирања енергетских параметара у функцији температуре тј. од степена полинома. На квалитет ове апроксимације утичу како облик аналитичке функције и вредности енергетских параметара за поједине температуре, тако и опсег температуре у коме се апроксимација изводи.

* Redlich-Kister-ов модел за h^E :

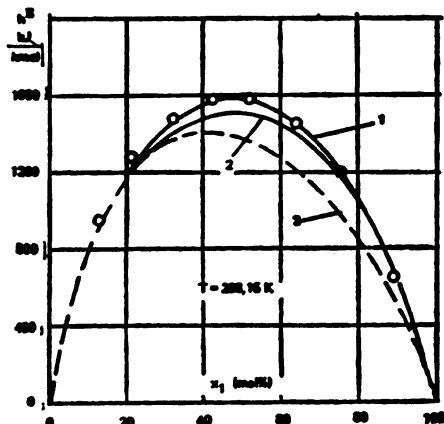
$$h^E = -RT_1^2(x_1 - x_2)\{a_1 + 2a_2(T - 273,15) + [b_1 + 2b_2(T - 273,15)](2x_1 - 1) + [c_1 + c_2(T - 273,15)](2x_1 - 1)^2\}.$$

Параметри Redlich-Kister-овог модела

$$A = a_0 + a_1(T - 273,15) + a_2(T - 273,15)^2$$

$$B = b_0 + b_1(T - 273,15) + b_2(T - 273,15)^2$$

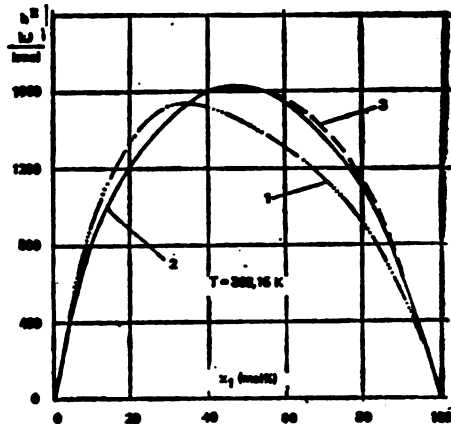
$$C = c_0 + c_1(T - 273,15) + c_2(T - 273,15)^2$$



Слика 2 Figure

Моларна допусна енталпија, h^E , система ацетон(1)-циклохексан(2) на 298,15 K; крива 1 — експериментална вредност h^E (литература⁹); крива 2 — вредности h^E добијене из линеарне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—318,15 K; крива 3 — вредности h^E добијене из квадратне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—328,15 K.

Molar excess enthalpy, h^E , for the system acetone(1)-cyclohexane(2) at 298.15 K; curve 1 — experimental values of h^E ; curve 2 — h^E values, obtained from the linear temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—318.15 K; curve 3 — h^E values, obtained from the quadratic temperature dependence of the Wilson energy parameter in the range 298.15—328.15 K.



Слика 3 Figure

Моларна допусна енталпија, h^E , система ацетон(1)-циклохексан(2) на 308,15 K; крива 1 — вредности h^E добијене из Redlich — Kister-ове једначине; крива 2 — вредности h^E добијене из линеарне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—318,15 K; крива 3 — вредности h^E добијене из квадратне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—328,15 K.

Molar excess enthalpy, h^E , for the system acetone(1)-cyclohexane(2) at 308.15 K; curve 1 — h^E values, obtained by the Redlich-Kister equation of ref 9; curve 2 — h^E values, obtained from the linear temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—318.15 K; curve 3 — h^E values, obtained from the quadratic temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—328.15 K.

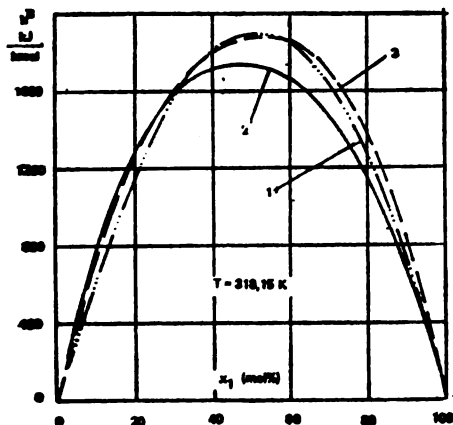
ТАБЛИЦА III TABLE

Поређење експерименталних података за h^E са израчунатима из једначине (8)* за систем ацетон(1)-циклохексан(2) на 298,15 K

Comparison of the experimental h^E values with those calculated by equation 8* for the system acetone(1)-cyclohexane(2) at 298.15 K.

x_1	h_{exp}^E J/mol	h_{calc}^E J/mol	$h_{\text{exp}}^E - h_{\text{calc}}^E$ J/mol
0,143	947	958,557	-11,557
0,229	1259	1235,907	23,093
0,326	1467	1417,488	49,512
0,428	1564	1501,713	62,287
0,520	1571	1501,817	69,183
0,641	1445	1396,347	48,653
0,750	1192	1184,283	7,717
0,892	640	675,359	-35,359

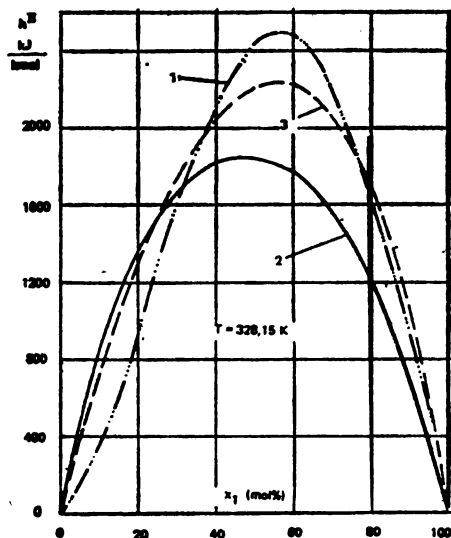
$$*SPO = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{h_{\text{exp},k}^E - h_{\text{calc},k}^E}{h_{\text{exp},k}^E} = 3,036\%$$



Слика 4 Figure

Моларна допунска енталпија h^E система ацетон(1)-циклохексан(2) на 318,15 К; крива 1 — вредности h^E добијене помоћу Redlich-Kister-ове једначине⁹; крива 2 — вредности h^E добијене из линеарне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—318,15 К; крива 3 — вредности h^E добијене из квадратне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—328,15 К.

Molar excess enthalpy h^E for the system acetone(1)-cyclohexane(2) at 318.15 K; curve 1 — h^E values, obtained by the Redlich-Kister equation of ref. 9; curve 2 — h^E values, obtained from the linear temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—318.15 K; curve 3 — h^E values, obtained from the quadratic temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—328.15 K.



Слика 5 Figure

Моларна допунска енталпија, h^E , система ацетон(1)-циклохексан(2) на 328,15 К; крива 1 — вредности h^E добијене помоћу Redlich-Kister-ове једначине⁹; крива 2 — вредности h^E добијене из линеарне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—318,15 К; крива 3 — вредности h^E добијене из квадратне температурне зависности за енергетске параметре у опсегу 298,15—328,15 К.

Molar excess enthalpy, h^E , for the system acetone(1)-cyclohexane(2) at 328.15 K; curve 1 — h^E values, obtained by the Redlich-Kister equation of ref. 9; curve 2 — h^E values, obtained from the linear temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—318.15 K; curve 3 — h^E values, obtained from the quadratic temperature dependence of the Wilson energy parameters in the range 298.15—328.15 K.

ОЗНАКЕ — NOTATION

- A, B, C — параметри тропараметарске једначине Redlich-Kister-а
- a_{ik} — коефицијенти у једначинама (3) и (8)
- F — функција циља дефинисана једначином (4)
- g^E — моларна допунска Gibbs-ова функција, J/mol
- h^E — моларна допунска енталпија, J/mol
- R — универзална гасна константа, J/mol K
- SPO — средње процентуално одступање, o/o

T	— температура, K
x_i	— моларни удео компоненте i у течној фази
v_i^L	— моларна запремина компоненте i у течној фази, kmol/m ³
γ_i^{PO}	— коефицијент активности компоненте i у течној фази на $P_0 \rightarrow 0$
Λ_{ij}	— параметар Wilson-ове једначине (1)
$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$	— енергетски параметар Wilson-ове једначине, J/mol
σ	— стандардна девијација апроксимације

*

Израду рада финансирани су Републичка заједница науке СР Србије и Технолошко-металуршки факултет у Београду на чему се аутори захваљују.

SUMMARY

INFLUENCE OF TEMPERATURE DEPENDENT WILSON PARAMETERS ON THE CORRELATION OF EXCESS ENTHALPY FOR THE ACETONE-CYCLOHEXANE SYSTEM

VLADIMIR J. VALENT, ALEKSANDAR Z. TASIĆ, BOJAN D. ĐORĐEVIĆ and DUŠAN K. GROZDANIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Correlation of the molar excess enthalpy h^E based on vapour-liquid equilibrium data, by the Wilson equation containing temperature dependent energy parameters, was investigated for the system acetone(1)-cyclohexane(2) in the temperature ranges 298 to 318 K and 298 to 328 K. Very good agreement of the experimental h^E data at 298.15 K found in the literature, and the calculated values was obtained if the data reduction procedure was applied in the temperature range 298 to 318 K. It was concluded that the degree of agreement depends on the quality of the fit of temperature dependent parameters of the Wilson equation.

(Received 12 January 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964)
2. N. Radojković, A. Tasić, D. Grozdanić, B. Đorđević, D. Malić, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 349 (1977).
3. A. Tasić, B. Đorđević, D. Grozdanić, N. Afgan, D. Malić, *Chem. Eng. Sci.* **33**, 189 (1978)
4. A. Tasić, B. Đorđević, S. Šerbanović, D. Grozdanić, *J. Chem. Eng. Data* **26**, 118 (1981)
5. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*”, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., New York 1977.
6. M. Powell, *Computer J.* **7**, 155 (1964)
7. А. Маринчев, М. Сусарев, *Ж. прикл. хим.*, **38**, 378 (1965).
8. Y. Handa, D. Fenby, *J. Chim. Physicochim. Biol.* **72**, 1235 (1975)
9. В. Валент, А. Тасић, Б. Ђорђевић, Д. Грозданић, *Гласник Хем. друштва Београд* **46**, 349 (1981).

СТРУКТУРА ЗАВАРЕНОГ СПОЈА ЛЕГУРЕ Al-5Zn-1Mg

ПАВЛЕ ФОДОР, АЛЕКСАНДАР МИХАЈЛОВИЋ* и ДРАГИЊА МИХАЈЛОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд
и *Институт за материјале Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522,
11001 Београд

(Примљено 2. новембра 1982, ревидирано 14. априла 1983)

За време заваривања легура Al-Zn-Mg, у зони под утицајем температуре (ЗУТ) одигравају се реакције у чврстом стању: интензиван раст талога, поновно растварање талога, трансформација талога у стабилну ета-фазу и директно настајање стабилне ета-фазе. Полазно стање легуре, за дату технологију заваривања, утиче на интензитет појединих реакција, тј. на структуру у ЗУТ-у, а тиме и на механичке особине завареног споја. У овом раду испитивана је промена структуре у ЗУТ-у легуре Al-5Zn-1Mg на растојању 15 и 50 mm од осе завара. Једна серија узорака за електронску микроскопију је израђена од епрувета које су заварене без претходног предгревања, а друга од епрувета са предгревањем на око 100°. Испитивања су показала да је пад тврдоће код епрувета без предгревања узрокован интензивним настајањем равнотежне ета-фазе. Узорци заварени са предгревањем не показују пад тврдоће на растојању 15 до 50 mm од осе завара због тога што предгревање има ефекте тзв. вештачког старења. За испитивање су коришћене методе оптичке и трансмисионе електронске микроскопије и мерење тврдоће.

Легура Al-5%Zn-1%Mg припада групи средње чврстих легура система AlZnMg и поред основних легирајућих елемената, цинка и магнезијума, садржи и мале количине додатних елемената и то: 0,2—0,4%Mn, 0—0,3%Cr, 0,10—0,20%Zr, до 0,10%Cu као и нечистоће до 0,50%Fe и до 0,50%Si. Због добре комбинације чврстоће, заварљивости и корозионе отпорности¹, легуре се и у нашој земљи² успешно примењује за израду заварених конструкција. Полазно стање материјала може бити природно или вештачки старено. У оба случаја пораст чврстоће ове легуре, као и код свих легура система AlZnMg, постиже се захваљујући ефектима таложења. Обзиром на хемијски састав, процес таложења у испитиваној легури је: GP зоне → ета прим → ета фаза. Као што је познато, чврстоћа и тврдоћа расту са порастом густине и величине GP зона и достижу максималне вредности када се у структури поред GP зона јавља фино диспергована ета-прим фаза. Пораст величине честица ета-прим фазе и појава равнотежне ета-фазе, доводи до опадања чврстоће и тврдоће. Јасно је, према томе да ће чврстоћа и тврдоћа завареног споја или, што је у нашем случају битно, у зони под утицајем топлоте (ЗУТ) зависити од структурних карактеристика³. Идеална структура у ЗУТ-у: уједначена расподела GP зона уз присуство финих честица метастабилне ета-прим фазе не може се постићи због неуједначене расподеле

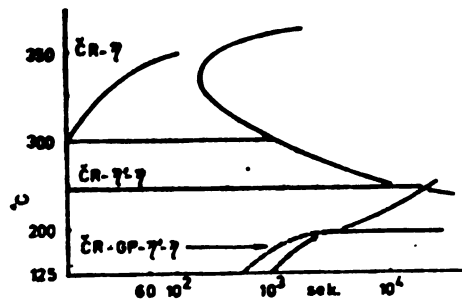
температуре и различитих брзина загревања и хлађења у завареном споју^{4,5}. Ова неуједначеност је последица довођења велике количине топлоте на уском подручју завара.

Приликом загревања старене легуре, са достизањем одговарајућих температура постепено се растварају све честице које су настале као последица разлагања пресићеног чврстог раствора. Топлотна стабилност појединих „фаза“ је одређена и износи за: ета фазу до око 350°C, ета-прим фазу 250 до 300° и за GP зоне до око 180°. Температура растварања GP зона је зависна од садржаја цинка и магнезијума у легури и за испитивану легуру износи око 150°. Растварање присутних „фаза“, за дату температуру зависи, као и код свих процеса који су контролисани дифузијом, од времена задржавања на датој температури и од величине честица „фаза“. Утицај ова два фактора је од суштинског значаја за разумевање процеса који се одигравају у ЗУТ-у као и за разумевање настајања структура од којих зависе особине завареног споја.

Пад температуре са растојањем од осе завара има облик хиперболе и због различитог времена задржавања на појединим температурама у ЗУТ-у као и због различите топлотне стабилности појединих „фаза“, настаје сложена структура. Ова структура је, код легуре старене на максимум особина, последица реакција у чврстом стању које се могу догађати у ЗУТ-у^{3,4}:

- интензивног раста талоба,
- растварања талоба (реверзије) уз накнадно таложeње,
- трансформације талоба у стабилну ета-фазу и
- директног настајања ета-фазе из пресићеног чврстог раствора.

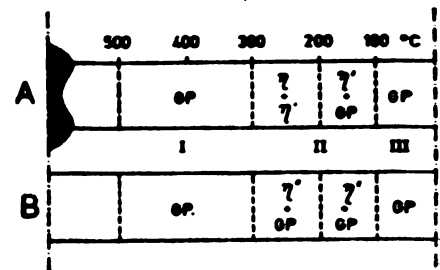
На сл. 1 дата је зависност: температура-време задржавања-реакција разлагања чврстог раствора (ЧР)⁴. Као што се види на слици једина „корисна“ реакција при којој настају GP зоне одиграва се на температурама испод 200°. На температурама изнад 200° разлагање пресићеног чврстог раствора иде преко интермедијарне ета-прим фазе, да би на температурама



Слика 1 Figure

Зависност: температура-време задржавања на температури-реакција разлагања чврстог раствора (ЧР).

Dependence: temperature — holding time — decomposition reaction of solid solution (CR).



Слика 2 Figure

Структура ЗУТ-а по температурским зонама: А — без предгревања⁴, В — са предгревањем (овај рад).

Structure of HAZ along zone temperatures: A — without preheating⁴, B — with preheating (this paper).

изнад 300° равнотежна ета-фаза наставља директно из пресићеног чврсто-раствора. Ако се наведена зависност пренесе на стварну расподелу температура и времена задржавања на температурама у завареном споју⁴, тада се структура ЗУТ-а може представити као на сл. 2. За случај легуре у природно стареном стању пре заваривања, сл. 2, А, структура ЗУТ-а може се поделити у три зоне:

I зона: налази се непосредно уз завар и у овој зони температура прелази солвус температуру: алфа чврсти раствор/двофазно подручје; у овој зони у току заваривања, време задржавања на температурама изнад 300° је довољно дуго да се постигне потпуно растварање свих честица.

II зона: обухвата подручје између око 300 и 100° ; у овој зони су услови промене температуре и времена задржавања такви да се могу одигравати практично све раније наведене реакције у чврстом стању.

III зона: наставља се на другу зону и у њој је температура довољно ниска да не изазива битне промене структуре у односу на полазно стање.

На основу горе изложеног може се закључити да се контролом одн. регулисањем процеса који се одигравају у другој зони преко добијања повољне структуре, може утицати на особине завареног споја.

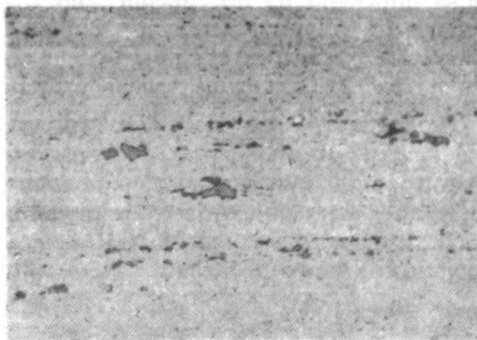
Циљ овог рада је да се, упоредним испитивањем заварених спојева легуре Al-5Zn-1Mg изведених без предгревања и са предгревањем основног материјала пре заваривања, покажу промене у структури ЗУТ-а као и утицај који ове промене имају на тврдоћу.

МАТЕРИЈАЛ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОСТУПЦИ

За испитивања употребљене су индустријски израђене плоче од легуре Al-5Zn-1Mg у природно стареном стању, чији је хемијски састав у границама раније наведеног састава. Плоче су заварене TIG поступком са Al5Mg као додатним материјалом. Заваривање је изведено: а) без предгревања основног материјала пре заваривања; б) са предгревањем на око 100° пре заваривања. Испитани су: микроструктура плоче у полазном стању, микроструктура и микроструктура споја, микроструктура у ЗУТ-у на растојању 15 и 50 mm од осе завара методом трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ) и расподеле тврдоће (HV 30) дуж завареног споја.

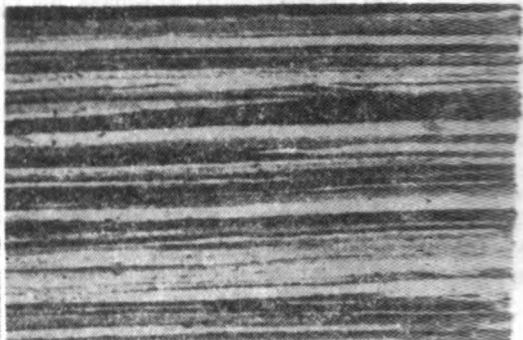
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Карактеристична микроструктура легуре у полазном стању приказана је на сл. 3 и 4. Види се да су у основи Al-чврстог раствора (Al_{cr}) распоређене у нивовима релативно крупне честице интерметалне фазе (сл. 3). Ово је редовна појава у техничким легурама које имају релативно висок садржај жељеза, а присутна нерастворна интерметална фаза је најчешће типа AlFe-MnCr. Зрно је деформисано и структура изразито влакнаста, сл. 4. При већем повећању, TEM сл. 5, открива се да је у полазној структури материјала присутна знатна количина заостале, при загревању нерастворене, ета-фазе и да у основи није дошло до формирања GP зона већег пречника,



Слика 3 Figure
Микроструктура полазног стања легуре,
× 150.

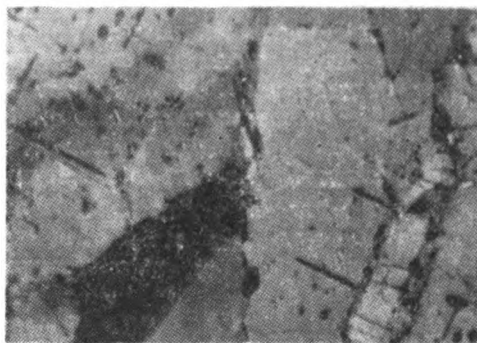
Microstructure of initial state of alloy,
× 150.



Слика 4 Figure
Влакнаста структура основе (поларизо-
вано светло), × 70.

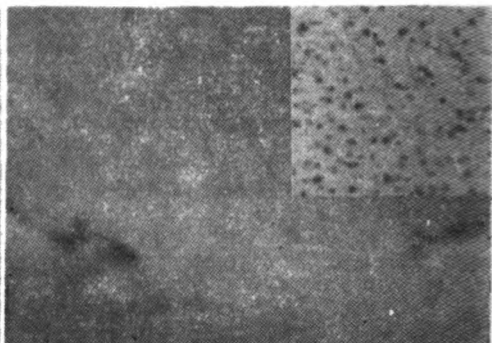
Fibrous structure of matrix (polarized
light), × 70.

сл. 6, што је и нормална појава у природно стареним легурама. У легурама које су старене на повишеним температурама стварају се GP зоне знатно већег пречника. Типичан изглед овакве структуре приказана је исечком у углу сл. 6.



Слика 5 Figure
ТЕМ микроструктура полазног стања
легуре, × 40000.

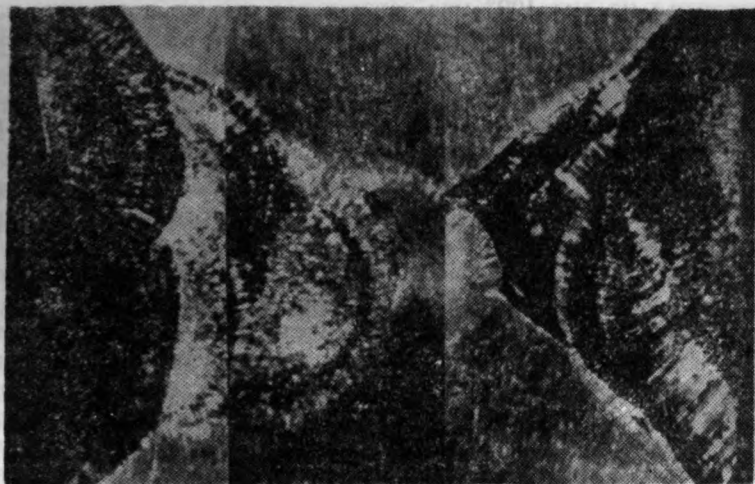
TEM microstructure of initial state of
alloy, × 40000.



Слика 6 Figure
ТЕМ микроструктура полазног стања
легуре, × 100000.

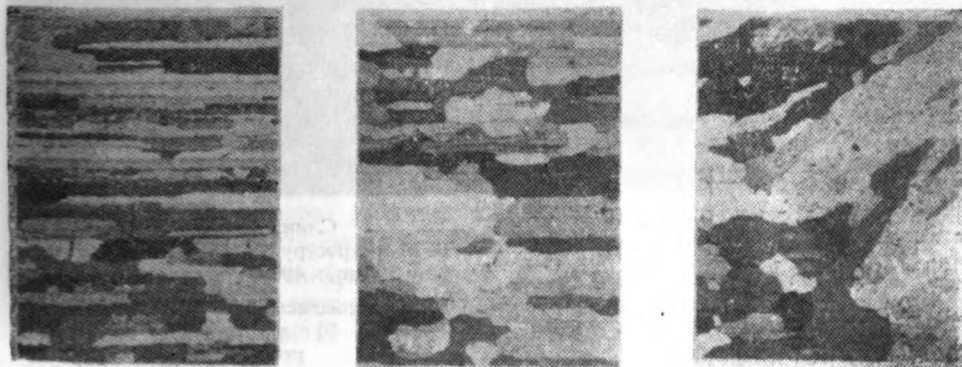
TEM microstructure of initial state of
alloy, × 100000.

Изглед макроструктуре завара без предгревања приказан је на сл. 7, а микроструктуре на граници завар/ЗУТ и у ЗУТ-у на сл. 8а, б, с. Полазна микроструктура је у ЗУТ-у делимично измењена до око 15mm од границе завар/ЗУТ, сл. 8а, а потпуно рекристализована у зони ширине 10mm од ове границе, сл. 8б. У завару се у граничној зони по правилу јављају сту-



Слика 7 Figure
Макроструктура завара, $\times 7$.
Macrostructure of weld, $\times 7$.

басти кристали, сл. 8с. Код завареног споја изведеног са предгревањем опште макроструктурне и микроструктурне карактеристике видљиве под светлосним микроскопом не разликују се битно од напред описаних.

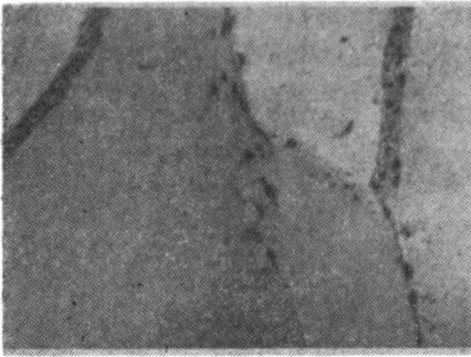


Слика 8 Figure
Микроструктура завареног споја, $\times 70$
Microstructure of welded joint, $\times 70$.

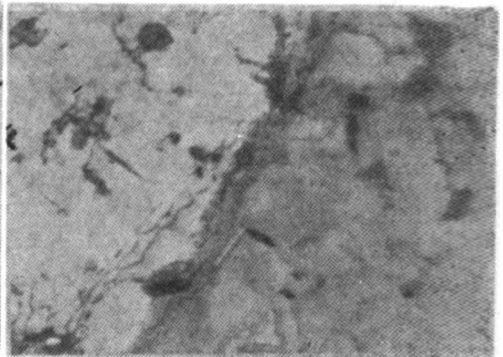
Промена тврдоће у завареном споју без предгревања (средње вредности од три мерења) дата је на сл. 9, крива А. На око 15 mm од осе завара постиже се максимална тврдоћа 110—115 HV. Са повећањем растојања тврдоћа опада, тако да се изнад 50 mm приближава тврдоћи полазног стања, око 90 HV. Ниска тврдоћа у завару је последица заваривања додатним материјалом (Al5Mg) који не ојачава термичким таложењем.

Предгревање на око 100° пре заваривања има за последицу изједначавање тврдоће у ЗУТ-у на нивоу од 110—115 HV, сл. 9, крива В. Овај ниво тврдоће одржава се на растојању до око 70 mm од завара. Са даљим растојањем тврдоћа опада. Посебним експериментима нађено је да количина топлоте унешена предгревањем има сличан ефекат, на повећање тврдоће као и старења легуре на 90 — 110° у току више часова.

У микроструктури завареног споја без предгревања, на растојању 15 mm, сл. 10, у зрнима се не запажа присуство крупних честица ета-фазе, што указује да је у том делу ЗУТ-а температура била довољно висока (изнад 350°) а време задржавања довољно дуго да се постигне скоро потпуно растварање ета-фазе, која је била присутна у полазном стању (сл. 5). Висок ниво тврдоће у ЗУТ-у може се објаснити претпоставком да су услови хлађења после заваривања били погодни да се из постигнутог пресићеног чврстог раствора исталоже GP зоне, уз истовремено спречавање интензивне реакције: $\text{ЧР} \rightarrow \text{ета прим} \rightarrow \text{ета}$, односно уз само делимично одигравање ове реакције хетерогеним путем. За пад температуре од око 500 до око 250° потребно је десетак секунди. Другим речима, у овом делу ЗУТ-а доминантна реакција је: поновно растварање уз накнадно таложеење. На 50 mm растојања, сл. 11, поново се јављају крупне честице ета-фазе, а опште карактеристике струк-



Слика 10 Figure
TEM микроструктура ЗУТ-а на растојању 15 mm, $\times 40000$ —без предгревања.
TEM microstructure of HAZ at the distance of 15 mm, $\times 40000$ — without preheating.



Слика 11 Figure
TEM микроструктура ЗУТ-а на растојању 50 mm, $\times 40000$ — без предгревања
TEM microstructure of HAZ at the distance of 50 mm, $\times 40000$ — without preheating.

туре не разликују се битно од полазног стања, због тога је тврдоћа на 50 mm слична тврдоћи полазног стања. Опадање тврдоће у делу ЗУТ-а од 15 до 50 mm последица је опадања интензитета реакције реверзија-таложеење и интензивирања реакција које доводе до настајања ета-прим и ета-фазе, што као што је познато изазива опадање тврдоће. Да ли се овом приликом одиграва реакција $\text{ЧР} \rightarrow \text{ета}$, као што се може очекивати према сл. 1, у овом раду није испитивано.

Микроструктура завареног споја са предгревањем на растојању 15 mm показује да је постигнуто скоро потпуно растварање свих „фаза“, (као и

у претходном случају без предгревања сл. 10). На растојању 50 mm, структура је иста као и на 15 mm. При већем повећању је утврђено да је у том делу ЗУТ-а дошло до интензивног таложења GP зона што доказује и уједначавање тврдоће (сл. 9). Уједначавање структуре, одн. присуство GP зона у ширем делу ЗУТ-а може се објаснити на следећи начин: у I температурској зони 500 до 300° GP зоне настају као последица реакције реверзија-поновно таложење; у II температурској зони 300 до око 150° предгревање доводи до интензивнијег раста GP зона, које су већ биле присутне у полазној структури, тако да се ове због већег пречника теже растварају³ у условима температуре и времена задржавања на температурама у посматраном делу ЗУТ-а. Другим речима, наша испитивања су показала да предгревање има сличан утицај на промене у структури као и старење на повишеним температурама. Поред овог утицаја, може се претпоставити да се због мањег пресићења чврстог раствора⁶ успоравају реакције које имају за последицу стварања равнотежне ета-фазе.

Уочене структурне промене у ЗУТ-у завареног споја изведеног са предгревањем су приказане шематски упоредно на сл. 2-В. Као што се види у зони II предгревањем је остварена знатна разлика у односу на структуру завареног споја без предгревања. Ова разлика се испољава у проширењу простирања структуре са GP зоном у структури В.

ЗАКЉУЧЦИ

Упоредним испитивањем ЗУТ-а заварених спојева легуре Al-5Zn-1Mg изведених без предгревања и са предгревањем основног материјала пре заваривања, може се закључити следеће:

— у оба случаја максимална тврдоћа на растојању 15 mm од завара последица је таложења GP зона због интензивирања реакције: реверзија-поновно таложење,

— опадање тврдоће на растојању 50 mm од завара код узорака без предгревања, узроковано је интензивирањем реакција које доводе до таложења ета-прим и ета-фазе,

— код узорака са предгревањем не долази до пада тврдоће због тога што унешена топлота доводи до формирања стабилнијих GP зона већег пречника које се теже растварају, тј. доминантна реакција је раст талога.

Финансијска средства за ова истраживања обезбедила је Заједница науке СР Србије, на чему аутори захваљују.

SUMMARY

STRUCTURE OF A WELDED JOINT OF THE Al-5Zn-1Mg ALLOY

PAVLE FODOR, ALEKSANDAR MIHAJLOVIĆ* and DRAGINJA MIHAJLOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and *Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

During welding of Al-Zn-Mg alloys in the heat-affected zone (HAZ) the following solid state reactions take place: intensive growth of precipitates, resolution of precipitates, transformation of precipitates to stable η -phase and direct formation of stable η -phase. The initial state of the alloy, for the given welding technology, influences the solid state reactions, i. e. the structure in HAZ and consequently the mechanical properties of welded joint. In this paper the change of structure in HAZ of naturally aged Al-5Zn-1Mg alloy at the distance of 15 and 50 mm from the weld is investigated. The first series of specimens for electron microscopy was made from welded joints which were welded without preheating and the second with preheating at 100°C. It was found that the decrease of hardness in the region between 15 and 50 mm of non-preheated joints is caused by intensive formation of the stable η -phase. The specimens made from preheated joints did not show hardness decrease because the preheating has a similar effect as artificial aging. For investigation the optical and transmission electron microscopy and hardness measurements were used.

(Received 2 November 1982; revised 14 April 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Young, Proc. „*Select. conf. in weldable AlZnMg alloys*”, Cambridge 1970. p. 1—4.
2. В. Вельановски и А. Радовић, Међун. Савет. „*Заваривање метала повишене и високе јачине*”, Загреб, мај 1974, Зборник радова, стр. 339—343.
3. P. M. Bartle, ref. 1. p. 2—24.
4. N. Ryum, *Z. Metallkunde* **66**, 377 (1975)
5. M. Bousseau, Proc. conf. „*Welding and heat treatment*”, Marseilles, dec. 1978, p. 1—18
6. I. J. Polmer, *J. Mater. Sci.* **13**, 222 (1978).

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1982. ГОДИНИ

(Поднет редовној Годишњој скупштини Друштва одржаној 18. јануара 1983. године у Београду, од стране секретара Друштва Проф. Љубице Врховац)

Колегинце и колеге,

У нашем свеукупном раду Српско хемијско друштво је и у протеклој години постигло значајне резултате који су за све нас велики подстицај за даљи рад на остваривању циљева које смо поставили кроз обиман програм наших делатности. У 1982. години Друштву је приступило 215 нових чланова из свих крајева наше земље. Основали смо и две нове подружнице у Чачку и Димитровграду, као и једну нову Секцију за хемију и заштиту животне средине. Чак у овој отежаној привредној и економској ситуацији земље, обим нашег финансијског пословања порастао је у односу на претходну годину. Сарадња са организацијама удруженог рада није стагнирала. Уз велико разумевање за наш рад и добру вољу колега из удруженог рада склопљена су два нова самоуправна споразума о сарадњи. Обогаћили смо наш рад новим садржајима о чему ће у овоме извештају бити више речи.

На првој седници Управног одбора одржаној 5. марта 1982. године изабрано је ново Председништво које чине Драгујин Дражић, председник, Љубица Врховац, секретар и чланови: Станимир Арсенијевић, Теодор Аст, Радослав Ацић, Јован Величковић, Ненад Вујадиновић, Стеван Јеротијевић, Јован Јовановић, Милан Лeko, Душан Миљковић, Иван Мићовић, Боривоје Мишковић, Ђорђе Петковић, Душанка Петровић-Баков, Владимир Рекалић, Слободан Рибникар, Љубиша Ристовић, Озра Татић-Јањић, Борислав Томић, Миленко Ћелап и Живорад Чековић.

НАУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

XXV саветовање хемичара СР Србије

За овогодишње XXV јубиларно, Саветовање које је одржано од 18—20. јануара у Београду пријављено је 124 саопштења, 9 секцијских и 2 пленарна предавања. У односу на претходно Саветовање овај број радова је за око 20% мањи што није изненађујуће ако се узме у обзир да су многи чланови нашег Друштва са својим радовима учествовали и у другим научним скуповима у земљи и иностранству.

Рад Саветовања одвијао се кроз следеће секције: 1. Неорганска хемија (21 рад), 2. Органска хемија (17 радова), 3. Физичка хемија (37 радова), 4. Аналитичка хемија (7 радова), 5. Биохемија (11 радова), 6. Хемијско инжењерство (10 радова), 7. Металургија (8 радова) и 8. Заштита животне средине (13 радова).

Од секцијских предавања одржана су следећа:

1. Н. Јурањић, Природно-математички факултет, Београд: „НМР спектроскопија централног јона у координационој хемији прелазних метала”,
2. М. Мушкатировић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Партиципација двоструке везе циклоалкенилсистема у реакцијама солволизе”,
3. Ђ. Петковић, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Винча: „Одређивање термодинамичких константи хемијске равнотеже. Један нов приступ”,
4. М. Шушић, Природно-математички факултет, Београд: „Електрохемијске особине суперјонских проводника”,
5. Т. Пастор, Природно-математички факултет, Београд: „Волуметријска анализа у неводеним растворима”,
6. М. Гашић, Природно-математички факултет, Београд: „Биолошки активна једињења из морских организама”,

7. М. Сокић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Систематско инжењерство и развој петрохемијске индустрије Југославије”,
 8. М. Томовић, С. Матајашевић и С. Марковић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Савремени процеси и развој технологије ливарства”.
 9. П. Пфент, Природно-математички факултет, Београд: „Интеракција између воде и речног муља — процес који одређује квалитет речних вода”.
- За учеснике Саветовања и Симпозијума о настави хемије одржана су следећа пленарна предавања:
1. А. Корихаузер, Факултета за наравословије и технологије, Љубљана: „Хемијско образовање за развој”
 2. Н. Потковић, Природно-математички факултет, Београд: „Даље усавршавање и истраживање система васпитања и образовања”.

Саветовању и Симпозијуму је присуствовало око 600 учесника.

Симпозијум о настави хемије у СР Србији

Осим саветовања Српског хемијског друштва која су постала традиција на коју смо веома поносни, наше Друштво је као паралелну манифестацију, већ дужи низ година, организовало више југословенских симпозијума из неколико области хемијских наука, металургије и текстила и овај вид нашег деловања се усталио. Као пратећа манифестација ове године, одржан је Симпозијум о настави хемије у СР Србији.

За Симпозијум су пријављена 4 пленарна, 5 секцијских предавања, 19 краћих саопштења, а одржана је и јавна расправа о проблемима наставе хемије.

У оквиру Симпозијума, поред наведених, одржана су и следећа пленарна предавања:

1. Б. Каменар, Природно-математички факултет, Загреб: „Развој хемијске науке и образовања”,
2. В. Вајганд, Природно-математички факултет, Београд: „Аспекти савремене наставе хемије”.

Од секцијских предавања одржана су следећа:

1. Ђ. Вајганд, Републички завод за унапређење васпитања и образовања, Београд: „Праћење реализације програма хемије у основној школи и заједничкој основи”,
2. Р. Хорват, Педагошки завод Војводине, Нови Сад: „Праћење реализације програма хемије у основном и заједничком средњем васпитању и образовању у САП Војводини”,
3. М. Шурјановић, Међуопштински просветно-педагошки завод, Нови Сад: „Остваривање неких образовних задатака у додатном раду”,
4. Г. Ђокић, Природно-математички факултет, Београд: „Перманентно образовање наставника у Југославији”,
5. Б. Поповић, ОШ „Лазар Саватић”, Земун: „Нова наставна средства у настави хемије”,

Председавајући трибине за „Јавну расправу о проблемима наставе хемије” био је *Живорад Чековић*

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА ЗА ЧЛАНОВЕ СХД

У току 1982. године за чланове нашег Друштва одржана су следећа пленарна предавања:

1. Prof. dr M. Matherly, Висока техничка школа у Кошницама, ЧССР: „Искуства са двофазним луком као ексцитационим извором”,
2. Академик dr J. Veunon, Универзитетски колеџ у Свонзију, В. Британија: „Фундаментална и примењена истраживања — да ли су компатибилна?”,
3. Проф. др М. Радуловачки, Одсек за фармакологију Медицинског факултета Универзитета Илиној, Чикаго, САД: „О хемији спавања”,
4. Проф. др В. Глиштин, Центар за мултидисциплинарне студије, Београд: „Генетичко инжењерство у биотехнологијама — наше опредељење”,
5. Академик dr V. Gimarc, Одсек за хемију Универзитета у Јужној Каролини, Колумбија, САД: „Објашњавање облика молекула молекулском орбиталном теоријом”,

6. Др И. Захарова, Институт за неорганску и примењену хемију „Куријаков“, Москва, СССР: „Биолошка активност платинских и паладијумових координационих једињења“.
7. Prof. dr R. W. Lenz, Универзитет Масачусетс у Амхерсту, Масачусетс, САД: „Ароматски полиестри са особинама течних кристала“.
8. Prof. dr S. Trasatti, Универзитет у Милану, Италија: „Катализа и електролиза — неке сличности и разлике“.
9. Prof. dr G. Glöckner, Технички универзитет у Дрездену, НДР: „Одређивање микрогела у бутадииен-акрилонитрилним каучуцима“.
10. Prof. dr A. Salkind, Одсек за биоинжењеринг Медицинског факултета, Ратгерс, САД: „Напредак у медицинској електрохемији и биоинжењерским уређајима“. Овај број предавања у односу на претходну годину је двоструко већи. За остваривање међународне сарадње ове врсте, извесну финансијску помоћ нам је пружила и РЗН Србије, на чему смо веома захвални.

ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Гласник хемијског друштва Београд

У току 1982. године одштампане су свеске 1—10 Гласника хемијског друштва. Последња, 11. свеска посвећена је успомени на проф. Александра Леко, са радовима његових бивших студената и сарадника и она је још у припреми. Број објављених радова у целом годишту износио је 86, што одговара просеку за последњих 5 година. Преко 4/5 радова је на страним језицима. Потребно је истаћи да овај часопис већ више година излази редовно захваљујући свесрдном ангажовању Главног и одговорног уредника Гласника, проф. др Слободана Рибникара и Редакционог одбора.

Хемијски преглед

У протеклој години одштампано је свих шест бројева Хемијског прегледа у предвиђеном року. Од 1982. године садржај часописа, осим на српскохрватском, даје се и на руском и енглеском језику, а апстракт сваког рада штампа се и на енглеском језику. Трошкови штампања часописа за 1983. годину повећаће се са 15000 на 17800 дина, по штампарском табуку, због чега је било нужно повећавање годишње претплате. И Хемијски преглед излази редовно захваљујући Редакционом одбору часописа и његовом Главном и одговорном уреднику, проф. Стамимиру Арсенијевићу.

Вести из СХД

Вести из СХД излазе такође редовно. У прошлој години штампани су бројеви 13 и 14 са уобичајеним рубрикама.

САРАДЊА СХД СА ОРГАНИЗАЦИЈАМА УДРУЖЕНОГ РАДА

Сарадња СХД са организацијама удруженог рада, започета 1978. године, успешно се развија и унапређује. Обавезе Друштва и радних организација регулисане самоуправним споразумом о сарадњи до сада су, без тешкоћа, обострано испуњаване. Сви самоуправни споразуми закључени 1978. године обнављани су сваке године. У току 1982. године, као што је наведено, потписали смо још два нова самоуправна споразума о сарадњи. Овог момента наше Друштво има закључене самоуправне споразуме са следећим радним организацијама: РТБ-Бор; „Гонча“-РО Институт, Смедеревска Паланка; ХИ „Зорка“, Шабац; „Галеника“, Земун; Институт „Борис Кидрич“, Винча; СОУР „Гитар“, Пирот; Индустирија боја и лакова „Дуга“, Београд; „Вискоза“, Лозница; „Југопетрол“, ООУР Трговина, Београд; „Рекорд“, Раковица; Пчеларски комбинат, Београд; Фабрика цемента, Нови Поповац; ИХТМ, Институт за електрохемију, Београд; ИХТМ ООУР за органску хемију, Београд; ИХТМ Институт за општу и неорганску хемију, Београд; Рафинерија нафте, Панчево; Рудник олова и цинка „Трепча“

ООУР „Фамип”, Призрен; ФАМ, Крушевац; „Нафтагас”, Рафинерија Београд; Центар за мултидисциплинарне студије, Београд; Фабрика течних гасова „Гоч”, Краљево; Институт техничких наука САНУ, Београд; „Звезда”, Горњи Милановац; „Југохемија”, Београд.

Поред наведених радних организација драгоцену помоћ Друштву пружају Технолошко-металуршки факултет и Природно-математички факултет. Осим финансијске помоћи, Технолошко-металуршки факултет уступањем своје просторије за канцеларију Друштва и стављањем на располагање просторија за организовање наших научних и стручних манифестација, омогућује несметан рад и функционисање СХД. Финансијска средства реализована по самоуправним споразумима са радним организацијама у 1982. години износила су 710.000 дин. што је за око 15% више у односу на претходну годину.

СХД и овом приликом изражава велику захвалност наведеним радним организацијама на сарадњи, помоћи и подршци коју овим путем дају нашем Друштву за остваривање циљева и делатности СХД. Надамо се да ћемо ову сарадњу и у будуће успешно остваривати.

ИЗВОРИ ФИНАНСИРАЊА ДРУШТВА

Иако се целокупна активност СХД заснива на добровољном и бесплатном раду чланова Друштва, за реализацију све бројнијих задатака и све веће активности неопходна су материјална средства. Ово се пре свега односи на издавање сталних и повремених публикација, организовање научних и стручних скупова, трошкове канцеларије, комуницирање са члановима Друштва, ангажовање повремених и два стална радника итд. Извори прихода Друштва су дотације РЗН Србије, чланарине, претплате на часописе, повремена помоћ радних организација за одржавање и организовање научних скупова као што су симпозијуми, школе и други облици активности, доприноси од пројеката из области фундаменталних истраживања и сарадња са организацијама удруженог рада по самоуправним споразумима.

О финансијском пословању Друштва у 1982. години Скупштини ће бити поднете посебан извештај.

Сињање чланства

Број чланова Српског хемијског друштва се стално повећава. За последње 3 године, 1980, 1981. и 1982. године у Друштво су укупно примљена 733 нова члана. Укупан број чланова Друштва са члановима Хемијског друштва Војводине износи око 2.800. Највећи проблеми у комуницирању са овако великим бројем чланова је неблаговремено извештавање канцеларије Друштва од стране чланова о промени адресе, због чега долази до враћања поштом и прекида контакта. Стога и овом приликом молимо све наше чланове да сваку промену адресе доставе канцеларији Друштва.

Рад Председништва и Управног одбора

Управни одбор Друштва, у чијем су саставу изабрани и почасни чланови, председници секција и подружница бројао је 174 члана. У току 1982. године све четири планиране секције Управног одбора су одржане и на њима је увек била присутна велика већина чланова Управног одбора.

Председништво Друштва је у протеклом мандатном периоду имало 22 члана. Оно је одржало 8 седница којима су увек присуствовали готово сви чланови Председништва.

У раду Управног одбора и Председништва били су укључени као најважнији следећи задаци:

1. Организовање XXV саветовања хемичара СР Србије и Симпозијума о настави хемије,
2. Организовање III југословенског симпозијума о металургији јануара 1984. године у Београду,
3. Издавање и дистрибуција сталних публикација Друштва,

4. Сарадња са радним организацијама на бази склопљених самоуправних споразума и проширивање ове сарадње на нове радне организације,
5. Обезбеђивање финансијских средстава за рад Друштва,
6. Организовање пленарних предавања,
7. Помоћ у раду подружницама и секцијама,
8. Сарадња са Унијом хемијских друштава у којој имамо делегате А. Деспића и Ј. Величковића, као и сарадња са другим сродним друштвима,
9. Сарадња са Социјалистичким савезом,
10. Усклађивање статута Друштва са новим Законом о друштвеним организацијама и удружењима грађана,
11. Издавање српскохрватско-енглеског речника у издању Друштва кога је припремио Слободан Рибникар,
12. Јавна признања Друштва и
13. Прикупљање чланарине и претплате за часописе; дистрибуција чланских карата и остали текући послови Друштва.

Већини наведених питања посвећени су посебни делови овог извештаја.

Постојећи Статут Друштва усаглашен је са новим Законом о друштвеним организацијама и удружењима грађана. Предложена верзија упућена је подружницама на дискусију и усвајање. Суштина измена и допуна у Статуту је у реорганизацији Друштва на делегатском принципу. Према датом предлогу, Скупштину Друштва као највиши самоуправни орган, сачињавају делегати подружница и делегације покрајинских друштава. Број делегата одређује Скупштина подружнице, а начин избора делегација покрајинских друштава одређује се Статутом Друштва покрајине. И ове године је, на основу предлога секције и подружница, Комисија за јавна признања припремила предлоге Скупштини о додели почасних и заслужних звања. Већ трећу годину Друштво додељује награду за три најбоља студента хемијско-технолошких наука.

Реализовању одлука Управног одбора и Председништва и ажурном пословању Друштва у протеклој години, допринели су својим свесрдним залагањем, наши службеници у канцеларији Друштва Олга Мирковић и Вера Ступљанин.

Рад подружница Српског хемијског друштва

Са новим подружницама у Чачку и Димитровграду, формираним у току 1982. године, Српско хемијско друштво у свом саставу, у СР Србији без покрајина има сада 10 подружница. Активности подружница приказане су следећим извештајима:

Подружница Краљево

Подружница у Краљеву је активно радила у 1982. години. Планирани задаци су реализовани по активима и то: 2 актива за хемичаре у основном образовању у Краљеву и Новом Пазару и 1 актив за хемичаре у усмереном васпитању и образовању у Краљеву. Активи наставника хемије одржали су по 2 састанка на којима је разматрана проблематика од интереса за наставу са следећим садржајима рада:

1. Реализација нових програма хемије у СРС од 1977. до 1981. године,
2. Неки елементи диференцираног рада у настави хемије у основној школи,
3. Информација о Симпозијуму о настави хемије,
4. Резултати на такмичењима ученика из хемије у оквиру Покрета „Наука младима“ у школској 1981/82. години.
5. Планирање и припремање наставе хемије са посебним освртом на осмишљавање оперативних васпитно-образовних задатака у настави хемије у основној школи,
6. Посета часу хемије у ОШ „С. Радовановић-Цана“ у Новом Пазару и обрада наставне јединице „Угљени хидрати“ лабораторијском методом рада.

Предавач за наведене теме био је Славољуб Ђукић.

Актив хемичара и технолога који раде у усмереном васпитању и образовању (подручје Краљева, Врњачке Бање, Рашке, Тутина, Сјенице и Новог Пазара) одржао је такође 2 састанка са следећом тематиком:

1. Информација о Симпозијуму о настави хемије, који ће се одржати јануара 1983. године и договор о учешћу професора на овом Симпозијуму,
2. Анализа успеха из хемије у образовним центрима за школску 1981/82. годину, са посебним освртом на проблеме који су битно утицали на реализацију програма,
3. Проблеми у реализацији професионалне праксе,

4. Проблеми у реализацији програмских садржаја практичних вежби у Центрима усмереног васпитања и образовања,

5. Планирање и припремање наставе хемије са посебним освртом на начин осмишљавања оперативних васпитно-образовних задатака.

Све ове теме су реализоване активним учешћем свих чланова Актива. Анализирани су резултати и уочени проблеми и сваком центру, критички с усагледана позитивна искуства и заузети конкретни ставови за будући рад.

Користећи се искуствима из прошле године у организовању методичког практикума са тематиком „Примена лабораторијске методе рада у групној настави са неким елементима диференциране наставе“, ове године је реализован семинар са групом од 7 наставника у Новом Пазару. Средства за реализацију овог семинара, у трајању од 5 дана, обезбедио је Републички СИЗ основног васпитања и образовања у Краљеву. Годишња скупштина Подружнице одржана је 20. 11. 1982. године на којој је прихваћен извештај о раду у 1982. години, разрешен стари и изабран нови Управни одбор од 9 чланова.

Председник Подружнице је *Славолуб Букић*.

Подружница Врање

Подружница СХД у Врању сада броји 42 члана и већ пуних тринаест година делује на територији јужног дела Јужноморавског региона ширећи хемијска знања и обавештавајући велики број чланова о новостима у хемијској науци и хемијској настави. У протеклој години одржано је пет састанака од којих три у Врању, а по један у Бујановцу и Владичином Хану.

Одржана су предавања:

1. Проф. М. Јоветић, саветник у Заводу за унапређивање васпитања и образовања, Београд: „Дидактичко-методски приступ и принцип реализацији програма хемије на примерима обраде неких наставних јединица у VIII разреду основне школе“, присуствовало 32 професора и наставника хемије у средњим и основним школама;
2. Ж. Аврамовић, професор Педагошке академије у Врању: „Обрада основних наставних појмова у настави хемије“ и „Обрада наставне грађе из Органске хемије у VIII разреду основне школе“, присуствовало 15 наставника;
3. Проф. др М. Ђелап, Природно-математички факултет, Београд: „Енергетика хемијских реакција“, присуствовало 15 наставника и професора, чланова Подружнице СХД.
4. Ж. Аврамовић, професор Педагошке академије у Врању: „Појам мола“, присуствовало 11 наставника хемије;
5. Исто предавање је одржано у ОШ „Бранко Радичевић“ у Бујановцу за наставнике хемије и у Владичином Хану.

Због немогућности наставника да дођу у Врање на састанке Подружнице, састанци по активима одржавају се у централним школама и у средишту општина.

Основни проблем у раду Подружнице је да се чланови бар два пута годишње, заједно окупе на једном месту, због велике удаљености насеља у којима чланови ове

Подружнице раде.

И ове године, у немогућности да се Годишња скупштина одржи на време у Врању, чланови Подружнице су консултовани по активима и они су изразили жељу да Подружницу и даље води њен досадашњи председник, професор *Живадин Аврамовић*.

Подружница Ниш

У прошлој години Управа Подружнице у Нишу одржала је 3 састанка. На састанцима се расправљало о плану рада Подружнице, одржавању стручних предавања, а подељени су и задаци члановима Управе задуженим за техничку помоћ предавачима. Извршене су припреме за одржавање годишње скупштине, дат је предлог о начину наплаћивања чланарине, разматрана је могућност организовања стручних екскурзија, усвојен је годишњи извештај о раду Подружнице и остало.

Одржана су предавања:

1. Проф. С. Арсенијевић: „Угљенмоноксид, отрован гас али и корисна сировина за синтезу важних хемијских супстанци“. Излагање проф. Арсенијевића претрпело је 40 слушалаца.

2. Проф. др М. Петковић, председник Подружнице у Нишу: „Сулфонамиди”. Крајем прошле године Подружница је имала 297 чланова. У току ове године учлањило се још 14 нових чланова тако да сада Подружница има 311 чланова. Овај број обухвата дипломиране хемичаре, студенте хемије и ученике усмереног образовања, будуће лаборанте хемијског смера. Председник Подружнице је *Миодраг Пејковић*.

Подружница Бор

Активност Подружнице у протеклој години базирана је на плану и програму активности, усвојеном на претходној годишњој скупштини.

Одржана су следећа предавања:

1. Б. Савић: „Могући правци развоја топонице бакра у Бору”, присутно 45 чланова;
2. М. Рајчић-Вујасиновић: „Електрохемијско понашање природног ковелина”, присутно 12 чланова;
3. М. Шушић: „Растопљење соли као каталитичка реакциона средина”, присутно 17 чланова;
4. З. Станковић: „Припрема радова за објављивање”, присутно 9 чланова;
5. М. Коморек, Чехословачка: „Техничко-технолошка решења сушнице из производне кооперације ЧССР—Југославија”, присутно 12 чланова;
6. Д. Томлинсон, Ј. Робинсон, Ј. А. Пејчиновић, Енглеска: „CHEMELEC CELL — за регенерацију металних јона из разблажених раствора”, присутна 32 члана;
7. Б. Ловречек: „Електрифицирана граница фаза неметал-електролит, примена и нова истраживања”, присутно 20 чланова;
8. Ж. Живковић: „Силицијум-карбид — технолошко-енергетски аспекти”

У сарадњи са Друштвом инжењера и техничара организована је смотра научног филма у трајању од 3 дана.

Организована је и једнодневна екскурзија у Прахово и Бердап са посетом Индустрији хемијских производа „Прахово” и Хидроелектрани „Бердап”. Учествовало је 11 чланова.

Новоизабрани Управни одбор Подружнице броји 11 чланова, а председник Подружнице је *Александар Томић*.

Подружница Крагујевац

Подружница Српског хемијског друштва у Крагујевцу је свој рад у 1982. години одржала кроз предавања и кроз рад Наставне секције.

Предавањима је присуствовало просечно 20 слушалаца, који су учествовали и у дискусији. Посебно је добро било посећено предавање проф. Арсенијевића (око 80 слушалаца).

Одржана су следећа предавања:

1. И. Гутман, ПМФ Крагујевац: „Нова открића у хемији ароматичних једињења”. Том приликом је одржана и Годишња скупштина Подружнице.
2. М. Перић, ПМФ Београд: „Квантна хемија малих молекула”;
3. Р. Николић, Завод за медицину рада „Црвена застава” Крагујевац: „Токсичност бензина”;
4. В. Gimarc, Универзитет јужне Каролине, Колумбија, САД: „Неоргански ароматски прстенови”;
5. М. Ђелап, ПМФ Београд: „О хемијској вези у комплексним једињењима”;
6. R. V. Mallion, Краљевски колеџ, Кантербери, Енглеска: „Неке хемијске примене својствених вредности својствених вектора графова”;
7. Н. Новаоуа, Oschanotizu универзитет, Токио, Јапан: „Хемијско и математичко мишљење”;
8. Н. Ohtaki, Токио технолошки институт, Јокохама, Јапан: Структура хидратисаног металног јона у раствору”;
9. Н. Ohtaki, Токио технолошки институт, Јокохама, Јапан: „Структура аминских и етиламинских комплекса јона двовалентних метала у воденом раствору”;
10. Р. Михајловић, ПМФ Крагујевац: „Примена пламене фотометрије у аналитичкој хемији”;

У оквиру Подружнице основана је 1980. године Наставна секција. Ова Секција је у 1982. години имала следеће активности:

11. С. Арсенијевић, Београд: „Угљен-моноксид — највећи непријатељ човека али драгоцен сировина за хемијску индустрију”;

12. Д. Бабић, Заводи „Црвена застава”, Крагујевац: „Загаћеност вода и пречишћавање загаћених вода на територији града Крагујевца”;
13. И. Гутман, ИМФ Крагујевац: „Структура атома”.
- На Годишњој скупштини Подружнице изабрано је ново председништво и управни одбор од 7 чланова. Председник Подружнице је др *Иван Гушман*.

Подружница Чачак

Новооснована Подружница СХД окупила је 102 дипломирана хемичара, технолога, металурга и физикохемичара који живе и раде на ужој територији града Чачка. Рад Подружнице се одвијао на:

1. Састанцима Иницијативног одбора за оснивање Подружнице и организовању Скупштине
2. Оснивачкој скупштини Подружнице
3. Седницама Управног одбора
4. Састанцима Председништва
5. Састанцима секција.

На иницијативу 32 потписника за оснивање Подружнице, СХД је на Годишњој скупштини одржаној 18. јануара 1982. године основало Подружницу у Чачку.

Оснивачка скупштина је одржана 16. априла 1982. године и на њој је поздравни говор одржао председник СХД, проф. др Драгутин Дражић.

Оснивачкој скупштини је присуствовало 48 чланова. Усвојен је Статут СХД и план рада и акциони програм а извршен је и избор чланства за Управни и Надзорни одбор као и делегација за Годишњу скупштину СХД у јануару 1983. године.

Управни одбор Подружнице одржао је 5 састанака на којима су разматрана организациона питања и утврђен текући акциони план и програм у складу са усвојеним програмом рада Подружнице за 1982. годину.

Председништво Подружнице је одржало два састанка.

Подружница је суорганизатор састанка Керамичке секције СХД који је одржан 8. 10. 1982. године и на коме су саопштена предавања:

1. В. Крстић и М. Влајић: „Савремени керамичарски материјали — њихова примена и особине”;
2. Љ. Вулићевић, В. Петровић и Љ. Новаковић: „Зависност карактеристика прахова хидратисаног Al_2O_3 од времена стајања у матичном раствору;
3. С. Станишић и М. Косовац: „Пузање у магнетитним опекама”;
4. М. Влајић, М. Јоксић и С. Спасојевић: „Добијање и особине лакних ватросталних материјала”.

Наставна секција је одржала два састанка са предавањима:

1. С. Арсенијевић, Београд: „СО, невидљиви човеков непријатељ, али и драгоцен супстанца за добијање важних синтетичких производа”;
 2. Радни састанак Секције са темом: „Проблематика реализације наставе хемије и стручних хемијско-технолошких предмета у средњем усмереном образовању”.
- Председник Подружнице је *Драгица Стојановска*.

Подружница Титово Ужице

Рад Подружнице одвијао се углавном преко актива и секције. Регион Титово Ужице има 10 општина из чега произилази да Подружницу чини 10 актива и једна секција која је формирана у Ваљаници бакра „Слободан Пенезић-Крпућ” у Севојну у Фабрици „Први партизан”.

У 1982. години активни су одржали просечно по 3 састанка што укупно износи 30. Подружница је имала један заједнички скуп.

Садржај рада Подружнице и Председништва био је следећи:

- омасовљење Подружнице новим члановима
- наплата чланарине
- претплата на Хемијски преглед и Гласник хемијског друштва, Београд
- измена и допуна Статута Подружнице
- обезбеђење потребних докумената за добијање жиро рачуна
- организовање републичког такмичења из хемије у Ивањици.

Треба истаћи да је подружница хемичара организовала републичко такмичење у оквиру Покрета „Наука младима” не само из хемије него и из биологије, физике, астрономије и географије јер на подручју региона Титово Ужице не постоје подружнице наведених научних дисциплина. Поред наведених питања, Подружница

је била ангажована и на организацији практичних вежби у основним и средњим школама и водила бригу о стручном усавршавању свог чланства.

Рад Подружнице у 1982. години оцењен је задовољавајућим.

Председник Подружнице је *Драголе Нешиковић*.

Подружница Димитровград

Подружница СХД у Димитровграду формирана је 12. V 1982. године.

У досадашњем раду, у времену од око пола године Подружница је одржала 5 састанака.

На четири од ових састанака одржана су и предавања са следећим темама и предавачима:

1. Ј. Величковић, ТМФ, Београд: „Општи појмови полимеризације са освртом на еластомере“;
2. С. Тодоров, „Тигар“ ООУР „Димитровград“, Димитровград: „Утицај неких састојака смеше на компресиони сет гуме“;
3. Х. Хофман, „Полисар“, Диселдорф, СРН: „Утицај температуре вулканизације на компресиони сет гуме“;
4. С. Арсенијевић, Београд: „Угљен-моноксид невидљиви непријатељ човекове средине“.

Сва предавања су била веома добро посећивана. Оцењено је да су сва предавања била квалитетна и интересантна.

На састанцима је расправљано и о пријему нових чланова као и о будућем раду Подружнице.

Подружницу су основала 22 члана а у међувремену је примљено још 6 нових чланова. Годишњи састанак Подружнице је одржан 13. XII 1982. године коме је присуствовало 25 чланова. Састанку је присуствовао и један број ученика IV разреда усмереног образовања са својим професорима хемије.

Сходно предлогу новог Статута СХД, изабрано је Председништво од 5 чланова. Председник Подружнице је *Михаил Иванов*.

Подружница Крушевац

План рада за 1982. годину, који је претходне године усвојен на скупштини Подружнице, је само делимично испуњен. Подружница је одржала годишњу скупштину 15. 12. 1982. године на којој су разматране могућности активнијег деловања ове Подружнице која за сада окупља око 50 хемичара и технолога запослених у хемијској индустрији и школским центрима Крушевца.

Том приликом су чланови Подружнице упознати са предлогом новог Статута СХД који је упућен Подружници на дискусију и разматрање.

Ова Подружница има у плану, између осталог, да у 1983. години повећа број својих чланова на око 100, јер се сматра да за то има реалних могућности.

Подружница је изабрала ново руководство од 7 чланова. Новоизабрани председник је *Милош Љубисављевић*.

Са жалошћу констатујемо да је у мају 1982. године преминула дипл. инж. Даница Милојковић која је била један од најактивнијих чланова Подружнице СХД у Крушевцу.

Рад секција Српског хемијског друштва

У своме саставу СХД има сада 18 секција. У току 1982. године основана је Секција за хемију и заштиту животне средине. Преглед рада секција у 1982. години приказан је у наставку овог извештаја.

Секција за теоријску хемију. Као и ранијих година, активност Секције одвијала се у оквиру семинара и предавања. У 1982. години Секција је организовала следећа предавања:

1. Зоран Тодоровић, Хемијски институт ПМФ, Београд: „О стабилности изомерних конјугованих молекула“;
2. Roger Malion, Canterbury, Енглеска: „Ауфбау принцип“
3. Benjamin M. Gimarc, Универзитет Јужне Каролине, Колумбија, САД: „Молекулско-орбиталне теорије“;
4. Нагуро Носоуа, Универзитет Оцханомизу, Токио, Јапан: „Шта се дешава око атома угљеника за време оксидације CH_4 у CO_2 “;

5. Roger Malion, Canterbury, Engleska: „Неке хемијске примене својствених вредности својствених вектора графова”
6. Nagao Nosoуа, Универзитет Ochanomizu, Токио, Јапан: „Хемијско размисљање и математичко размисљање”
7. Иван Гутман, ПМФ, Крагујевац: „О теорији бензеноидних угљоводоника”
8. Миљенко Периаћ, ПМФ, Београд: „Теоријско истраживање мономолекулских реакција”

Предавања су била добро посећена и праћена живом дискусијом.

Годишња скупштина секције је одржана 15. децембра 1982. године. На њој је разматран рад у 1982. години, који је позитивно оцењен, како у погледу броја одржаних предавања, тако и у погледу њихове садржине и научног нивоа. Закључено је да и даље треба наставити са праксом организовања предавања из свих области теоријске хемије. Треба настојати да се евентуално нађе могућност за одржавање циклуса предавања о некој теми која може заинтересовати шири круг хемичара, а која би држали истакнути научници, домаћи или страни.

На скупштини је за председника Секције за теоријску хемију поново изабран академик *Михаило Љ. Михаиловић*, а за секретара др *Иван Јураваћ*.

Металуршка секција. Активност Металуршке секције у прошлој години састојала се у организовању два заседања са три реферата, једним страним и два домаћа предавача. Предавањима је присуствовало просечно 25 чланова. Прво заседање организовано је у заједници са Катедром за металургију гвожђа и челика са темом: „Актуелности у металургији гвожђа и челика. Предавања су била следећа:

Prof. dr Eberhard Schurmann: „Могућност и границе допунског сагоревања угљеника при кисеонично-конверторској изради челика”

Проф. др Александар Чавић: „Прогнозе потрошње и производње челика у свету до 2000. године” и

Проф. др h.c. Никола Гаковић: „Комбиновано дување код израде челика у подручју кисеонично-конверторских поступака”

Металуршка секција је у 1982. години активно учествовала у раду иницијативног одбора око организовања Научног и Организационог одбора за III југословенски симпозијум о металургији, који ће се одржати јануара 1984. године.

Председник Секције је проф. *Драгица Михајловић*.

Електрохемијска секција. У току 1982. године Секција је одржала пет састанака, на којима су одржана следећа предавања:

Dr Robert Reeves, CNRS, Bellevue, Француска: „Колико можемо да верујемо у електрохемијски двослој; преглед модела и експеримената”

Миодраг Максимовић, ТМФ, Београд: „Нова технологија електролитичког таложења метала”

Dr Sergio Trasatti, Универзитет у Милану, Италија: „Природа интеракције метал-растварач и структурни параметри границе електрода-растварач”

Dr Alvin Salkind, Универзитет Ратгерс, Њу Џерси, САД: „Хемијски извори електричне енергије за примене које захтевају високу поузданост” и

Страхиња Зечевић, ТМФ, Београд: „Раманова спектроскопија у електрохемији — испитивање фталоцијанина као катализатора електрохемијске редукције кисеоника”

Секција је организовала и пленарна предавања која су за чланове СХД одржали Dr Sergio Trasatti, и Dr Alvin Salkind.

Одржана предавања посвећена су веома актуелним проблемима из области електрохемије и садржала су како нове резултате истраживања аутора, тако и преглед стања у дотичној области истраживања у свету. На предавањима је учествовало 15 до 38 чланова Секције. Предавања су била праћена са интересовањем и живом дискусијом.

Ангажовање еминентних научника из иностранства као предавача у Секцији, омогућени су стални контакти наших научних институција са иностраним научним центрима. Посебно треба истаћи бригу за успешан рад секције и њених чланова из Института за електрохемију ИХТМ.

Чланови Електрохемијске секције су у току 1982. године активно учествовали на два значајна електрохемијска скупа:

— UNESCO DISCUSSION MEETING, Београд, септембар 1982. Чланови Секције били су организатори овог скупа, а два члана Секције одржала су на њему пленарна предавања. 10 чланова је праћило рад скупа.

— 22. састанак ISE, Lyon, Француска, септембар 1982. године. Раду овог скупа присуствовало је 20 чланова Секције, који су били и аутори изложених радова. На Годишњем састанку Секције, који је одржан 9. децембра 1982. год. закључено је да је рад Секције био успешан, да се време одржавања састанака Секције подешава према радном времену чланова, како би што већи број заинтересованих могао да присуствује предавањима. Посебну пажњу треба посветити укључивању младих у активан рад.

За председника Секције поново је изабрана *Вера Дражић*, а за секретара *Бранислав Николић*.

Аналитичка секција. У протеклом периоду Секција је радила у саставу *Олга Виторовић*, ТМФ и *Љубинка Рајаковић*, ТМФ.

Секција је организовала предавања и то:

Теодор Аст, ТМФ, Београд: „Масени спектрометри обрнуте геометрије — принципи и примена”;

Маја Ристић-Шолајић, Лабораторија за физичка и хемијска испитивања културних добара народног музеја из Београда: „Микроаналитичка испитивања бојеног слоја као допринос историјско-уметничкој анализи слика”.

После изузетно интересантног предавања које је пропраћено великим бројем слајдова уметничких дела и резултата аналитичких испитивања бојеног слоја, уследила је врло жива дискусија. Састанку је присуствовало 18 чланова.

Мирјана Ђорђевић, Институт за дуван, Београд: „Аналитичке методе у хемији дувана и дуванског дима”. После врло интересантног предавања дискутовани су пири аспекти заштите човека од дуванског дима и могућности аналитичког испитивања ове хемијски сложене супстанце. Састанку је присуствовало 18 чланова Секције.

Љубинка Рајаковић, ТМФ, Београд: „Електронска спектроскопија за хемијску анализу (ESCA) основни принципи”. Ово предавање изазвало врло живу дискусију јер се ESCA техника у Југославији није још примењивала за хемијску анализу. Састанку је присуствовало 17 чланова Секције.

На годишњем састанку Секције који је одржан 21. децембра 1982. године извештај о двогодишњем раду поднела је *Олга Виторовић*. На истом састанку за новог председника секције изабрана је *Гордана Миловановић*, са ПМФ у Београду, а за секретара *Снежана Николић*, такође са ПМФ из Београда.

Спектрохемијска секција. Годишњи састанак Секције одржан је 8. децембра 1982. године и том приликом усвојен следећи извештај о раду секције у протеклој години: 1. Организовање предавања истакнутих иностраних стручњака из области спектрохемије. Одржана су следећа предавања:

Prof. dr Mikulas Matherny, Универзитет у Кошицама (Чехословачка): „Оптимизација резултата спектрохемијских анализа”;

Prof. dr Karoly Zimmer, Универзитет Eötvös Lorand у Будимпешти (Мађарска): „Детекторски системи за оптичку емисиону спектралну анализу”;

Dr Ernő Gegus, Универзитет за хемијско инжењерство у Веспрему (Мађарска): „Проблеми и могућности спектрохемијске анализе применом извора високофреквентне индукционо спрегнуте плазме”;

Др Нина Краснобаева, Бугарска академија наука, Софија: „Аспекти савремених спектрохемијских метода при одређивању компонената у чистим материјалима” и *Dr Erzsebet András*, Универзитет Eötvös Lorand у Будимпешти (Мађарска): „Модификоване верзије шупље катодe”.

Предавањима је присуствовало 11—25 чланова Секције.

2. Чланови Секције су учествовали са рефератима односно научним саопштењима на следећим научним скуповима: II југословенски симпозијум о аналитичкој хемији у Новом Саду, јуни 1982.; XXV конференција о спектроскопији у Шопрону, Мађарска, јуни 1982., на којој су предавања по позиву одржали *Бошко Павловић* „Проблеми спектрометријске анализе сивога лива” и *Иванка Холцлајтнер-Антуновић* „Теоријски прорачун расподеле концентрације честица трагова елемената у плазми електричног лука”;

X конференција о атомској спектроскопији у В. Трнову, Бугарска, септембар 1982. на којој је по позиву *Бошко Павловић* одржао пленарно предавање „Неки аспекти спектрохемијских анализа нехомогених феро-материјала” и најзад Конференција „Analytikertreffen” 1982. у Neubrandenburg, Источна Немачка, новембра 1982., на

којој су предавања по позиву одржали Бошко Павловић „Примена стабилизација лучних извора” и Дамјана Симић „Новија истраживања лучне плазме”.

3. На наведеним научним скуповима чланови Секције су активно учествовали било као чланови организационих или научних одбора, било као председавајући на нејединим секцијама.

4. Чланови спектрохемијске секције су наставили активну сарадњу са колегама спектрохемичарима са различитих универзитета и института; по позиву Чехословачког спектроскопског друштва Дамјана Симић је одржала предавање у Братислави, маја 1982. год. а Бошко Павловић у Институту за општу и неорганску хемију Бугарске академије наука у Софији, септембра 1982. године.

Током протекле године разматран је у оквиру Секције предлог за укључивање југословенских спектрохемичара у CANAS (Конференција о аналитичкој атомској спектроскопији) и томе предлогу је дата позитивна оцена. Такође је било разматрано питање сарадње са спектроскопским друштвима Чехословачке и Немачке Д.Р.

5. У курсу из атомске апсорпционе спектрометрије који су организовали чланови секције и Института „Борис Кидрич” узели су учешће као предавачи и неки чланови секције ван Института.

На једном од састанака Секције разматран је и проблем обавештавања чланства Секције о различитим текућим проблемима и договорено да се кроз гласило Друштва Вести из СХД чланови Спектрохемијске секције ван Београда детаљније информишу о раду секције и другим питањима из домена спектрохемије. На Годишњој конференцији секције истакнут је проблем ангажовања наших и југословенских колега на предавањима у оквиру секције а разматрана је могућност проширења активности чланова Секције. За председника је поново изабран *Бошко Павловић*, ТМФ, Београд, а за секретара *Иванка Холцајџићер-Анђуловић*, ИМФ, Београд.

Секција за хемију и технологију макромолекула. Секција је у протеклој години одржала пет састанака са предавањима:

Петар Дворнић, ИХТМ, Београд: „Синтеза и особине потпуно ароматизованих полиамид-хидрозидних полимера”. Присутно 10 чланова,

Проф. др Роберт Ленц, Универзитет Масачусетс, САД: „Ароматски полиестри са особинама течних кристала”. Присутно 25 чланова,

Prof. dr G. Glöckner, Технички универзитет, Дрезден, НДР: „Одређивање микрогела у бутадие-акрилонитрилном каучуку”. Присутно 15 чланова.

Dr W. Hofmann, Polysar, Düsseldorf, СРН: „Утицај умрежавања на неповратно сакупљање, нарочито компресионо сакупљање нитрил каучука на повишеним температурама”, Присутно 26 чланова.

Др Звонимир Јановић, ИНА, Загреб: „Реакције терполимеризације стирена, акрилонитрила и бромираних естера акрилне киселине”. Присутно 27 чланова.

У оквиру сарадње Друштва са удруженим радом чланови Секције Михаило Јаћковић и Слободан Јовановић су 14. маја 1982. године одржали по једно предавање из области науке о макромолекулама у Фабрици боја и лакова „Звезда” из Горњег Милановца.

Већи број чланова Секције је учествовао у раду САСТАНКА ПЛАСТИЧАРА И ГУМАРАЦА у Загребу. Поред тога чланови Секције су активно учествовали у раду и организацији Међународног симпозијума из области пластике и гуме ГУМ-ПЛАСТ '82 у Сарајеву. Председник секције је *Слободан Јовановић*.

Секција за керамику. Секција је у протеклој години одржала три радна састанка и четири секцијска предавања.

1. Први радни састанак организован је у Институту за материјале Института „Борис Кидрич” у Винчи. При том су одржана следећа предавања:

- 1) Е. Костић, С. Бошковић, С. Зец, Ш. Киш и В. Симић — Институт „Борис Кидрич” Винча и Фабрика шмота Аранђеловац: „Утицај флуора на процес образовања $MgAl_2O_4$ ”.
- 2) М. Тодоровић, Љ. Радоњић и М. Јанчић — ИХТМ ООУР СМПАХ, Београд, Технолошко-металуршки факултет Београд и Технолошки факултет, Нови Сад: „Утицај земноалкалних елемената на ефекат вишекомпонентне дифузије у стаклу”.

- 3) И. Стаманковић, Е. Костић, Институт „Борис Кидрич“, Винча: „Топло пресовање алуминијум-триоксида са садржајем додатака“.
- 4) Ф. Сигулински, Институт „Борис Кидрич“ Винча: „Примена етилсиликата у области ватросталних материјала“.

Састанку је присуствовало 52 члана Секције, а после одржаних предавања посећен је Институт за материјале ИБК Винча.

II. Други радни састанак организован је у ХИ „Зорка“ у Шапцу, на коме су одржана следећа предавања:

- 1) С. Живковић, Љ. Зечевић и С. Радосављевић, Хемичка индустрија „Зорка“ Шабац: „Преглед неметалних минералних сировина у подручју подринско-колубарског региона“
- 2) Д. Николић и сарадници, Рударско-геолошки факултет, Београд: „Природно стакло и могућност примене у производњи керамичких производа“
- 3) Л. Филиповић, Љ. Костић-Гвозденовић, М. Тешилазић-Стевановић, ХИ „Зорка“ Шабац и ТМФ Београд: „Утицај Al_2O_3 као адитива на процес мултигизације глина“
- 4) Б. Живановић и Љ. Драгићевић, Институт за испитивање материјала СРС: „Примена пуног факторног експеримента типа 2^3 у производњи керамичких плочица“.
- С. Деспотовић, ХИ „Зорка“, Шабац: „Производња синтерованих керамичких плочица монопаљењем и карактеристике производа“.

Састанку је присуствовало 45 чланова Секције, а после одржаних предавања посећени су погони ООУР-а Керамика у оквиру ХИ „Зорка“, Шабац.

III. Трећи радни састанак одржан је на Педагошко-техничком факултету у Чачку у заједничкој организацији Секције за керамику СХД, Педагошко-техничког факултета у Чачку и подружнице СХД из Чачка. При том су одржана следећа предавања:

- 1) В. Крстић и М. Влајић, Институт за бакар Бор, Педагошко-технички факултет Чачак: „Савремени керамички материјали — њихова примена и особине“.
- 2) Љ. Вулићевић, В. Петровић и Љ. Новаковић, Педагошко-технички факултет Чачак: „Зависност карактеристика прахова хидратисаног Al_2O_3 од времена старења у матичном раствору“.
- 3) С. Станишић и М. Косовац, Институт за ватросталне материјале и индустрија „Магнохром“ из Краљева: „Пузање у магнезитним опекама“.
- 4) М. Влајић, М. Јоксић и С. Спасојевић, Педагошко-технички факултет Чачак и Фабрика термотермичких уређаја и монтажа „Цер“ Чачак: „Добијање и особине лаких ватросталних материјала“.

Састанку је присуствовало 36 чланова Секције, а после одржаних предавања посећена је ООУР „Керамика“ Фабрика „Цер“ Чачак.

У претходној години одржана су и 4 секцијска предавања и то:

- 1) Prof. Gwyn Jenkins са универзитетског колеџа у Свонсију (Велс), одсека за металургију и технологију материјала: „Биомедицинска примена угљеничних материјала“.
- 2) Одржана су и два предавања истакнутих страних стручњака у области стакла из САД и то:
— Dr Norbert Kreidl, председник Интернационалне комисије за стакло: „Нова оптичка стакла“;
— Dr Peter Schultz; „Најновија достигнућа у области оптичких таласовода“.
- 3) Dr Jiří Navrde са Високе хемичке школе у Прагу, Катедра за силикате, ЧССР са темом: „Термодифузија воде у засићеном керамичком систему. Предавању је присуствовало 30 чланова Секције.“

Годишња скупштина Секције одржана је 10. XII 1982. на којој је за председника изабран проф. Милушин Јовановић, а за секретара Симка Кораћ, дипл. инж. из Индустрије стакла Панчево.

Секција за угља и угљоводонике.

У току 1982. године Секција је одржала три редовна стручна састанка у Београду и организовала једно стручно предавање у Рафинерији нафте Панчево. Садржаји излагања и дискусија на редовним стручним састанцима обухватили су разне области хемије и технологије угља. Просечан број присутних чланова био је 19, с мањим колебањима од састанка до састанка.

Први стручни састанак је био посвећен теми: „Лепљивост пепела из колубарског лигнита“. Предавач, Љубиша Нешић, главни технолог у Термоелектрани „Колубара“.

Други редовни стручни састанак био је посвећен синтези метанола и амонијака из лигнита. Тему је изложио Драган Петковић, стручни сарадник Рударског института у Београду, с нагласком на техничке аспекте и оцену трошкова производње синтезног гаса, метанола и амонијака из домаћег лигнита.

На трећем редовном стручном састанку одржано је предавање са темом: „Експлозивне карактеристике прашине домаћих мрких угљева“. Предавач је била Бранка Вукановић, научни сарадник Рударског института.

Стручно предавање у Рафинерији нафте у Панчеву одржао је Јован Јовановић, с темом: „Битумен данас и сутра“.

Секција има 54 регистрованих чланова у децембру 1982. што представља благ пораст у поређењу с прошлом годином.

Председник Секције је *Александар Мошић*.

Секција за хемију и заштитну животне средине. Ова Секција је конституисана 27. маја 1982. године и том приликом је за председника изабран *Сиван Јанковић*, а за секретара *Петар Пфент*.

После обављених избора председник Секције је одржао предавање са темом: „Садашње стање животне средине у развијеним земљама света и борба за заштиту квалитета нашег оквира живота“.

Друго предавање одржао је Живорад Чековић са темом: „Нова класа пиретроидних инсектицида перспективних за човекову средину“. Предавању је присуствовало 30 чланова. После предавања присутнима је саопштен детаљан програм рада Секције и обавештење да руководство Секције располаже подацима о произвођачима домаће опреме за борбу против загађивања воде, ваздуха и тла. Такође је присутнима саопштено да ова Секција намерава да одржи предавања на теме о животной средини наставницима школа у Београду, у оквиру наставне секције СХД.

Треће предавање Секције је одржао Драган Веселиновић са темом: „Одрђивање оксиданаса у ваздуху“. Присуствовало је 35 чланова који су живо дискутовали о експерименталним резултатима студије загађења ваздуха на ширем подручју Београда.

Петар Пфент је за чланове Наставне секције СХД одржао предавање под насловом „Пречишћавање отпадних вода“, у оквиру саопштеног програма рада Секције за хемију и заштиту животне средине“.

Четврто предавање Секције за хемију и заштиту животне средине одржао је Радослав Радосављевић, Центар за мултидисциплинарне студије, са темом: „Обрадовање и научно-стручно усавршавање кадрова у области животне средине“. Било је присутно 30 чланова који су после предавања веома живо дискутовали о питањима која су данас у живи друштвених договора у нашој средини.

У току децембра Тома Тасовац одржао је предавање са темом: „Нуклеарне електране и животна средина“.

Биохемијска секција. Секција је одржала један пленарни састанак на коме је изложио своје предавање Prof. John S. D. Vason, шеф одељења за биохемију и хемију угљених хидрата на Rowet истраживачком институту у Абердину, са темом: „Савремени поглед на структуру нативне целулозе и њену ензимску деполимеризацију“. Састанку је пристствовало око 30 чланова друштва и гостију. По завршеном предавању развила се жива дискусија која је допринела да детаљније уђемо у проблеме коришћења биомасе.

Секција за хемију и технологију коже. У 1982. години Секција је одржала само један састанак који је био посвећен годишњем извештају и опредељењима за будући рад. Чланови Секције су учествовали у раду VI конгреса кожарско-прерађивачке индустрије Југославије, који је организовао Савез друштава кожара и обућара СР Србије и Савез кожарскопрерађивачке индустрије Југославије и то: Александар Павловић — „Управљање реализацијом инвестиционих пројеката“ и Миливоје Бугарски „Оптималне величине у производњи и њихово утврђивање“.

Председник Секције је *Александар Павловић*, а секретар *Миливоје Бугарски*.

Секција за хемијско инжењерство. Секција је у току 1982. године одржала састанке посвећене следећим темама:

— „Гасификација лигнита, теорија и пракса“, које је одржао Љубиша Радовић и

— „Трофазни суспензијски реактори”, а предавач је био Динко Синчић, „Хромос”, Загреб.

Председник Секције је Драгољуб Вуковић, а секретар Горан Јовановић.

Наставна секција. Активност Секције у протеклој години била је усмерена на организацију Симпозијума о настави хемије у СР Србији. Организациони одбор на челу са Чедомиром Ђурићем је са успехом организовао овај Симпозијум у чијем раду је учествовало преко 300 наставника хемије из наше Републике.

Председник Секције је Чедомир Ђурић.

ХЕМИЈСКО ДРУШТВО ВОЈВОДИНЕ

У протеклој години Друштво је наставило започете активности из претходног периода и са успехом је извршило задатке постављене планом рада за 1982. годину. Активност Друштва се одвијала кроз научне и стручне манифестације, подружнице и секције Друштва, секретаријат и извршни одбор.

а) Научне манифестације. На Састанку хемичара Војводине, који је одржан од 1. до 3. јуна 1982. године, поднето је 71 саопштење на постеру, уз 2 пленарна предавања и 5 секцијских предавања. Истовремено је одржан и III југословенски симпозијум аналитичке хемије. Рад Симпозијума се одвијао преко 4 пленарна предавања и 15 секцијских предавања, као и дискусија за округлим столом и преко дискусије које су вођене крај 225 постера. Оба скупа су изазвала велики интерес у целој земљи о чему сведочи учешће преко 500 учесника.

б) Рад подружница и секција Друштва. Хемијско друштво Војводине има подружнице у Зрењанину, Суботици и Кикинди, док је подружница у Сремској Митровици још у фази оснивања. Подружница ХДВ у Зрењанину је и ове године показала изузетну активност, која се састојала у реализацији предвиђеног програма активности. Одржана су следећа предавања:

— Марјетка Кидрич: „Генетско инжењерство и могућности”,

— Жарко Врбаши: „Хемијска прерада масти и уља”,

— Ерне Шван: „Пушење и здравље”,

— Мирјана Радишић: „Економски и технолошки аспекти прераде отпадног пивског квасца и његова примена у прехранбеној индустрији” и

— Анђелко Одачић је одржао предавање приликом посете новоотвореном погону „Житопродукта”.

Председник Подружнице је Адам Маркуш, а секретар Ана Пујић.

Стручна активност Хемијског друштва Војводине огледа се и кроз рад секције. До сада су формиране следеће секције за: аналитичку хемију, наставу хемије, биохемију, хемију и технологију хране, хемијско инжењерство, органску хемију, заштиту животне средине, катализу и хемију и технологију макромолекула. Секција за аналитичку хемију је у протеклом периоду подиела највећи део посла око организовања и одржавања III југословенског симпозијума за аналитичку хемију. Посебну активност у овом периоду је показала и секција за хемију и технологију макромолекула.

ц) Рад Секретаријата и Извршног одбора. У протеклој години одржано је осам састанака Секретаријата и четири састанка Извршног одбора ХДВ. Током ових састанака и два пута су присуствовали чланови Надзорног одбора.

Поред правременог извршавања текућих задатака у протеклом периоду Секретаријат и Извршни одбор Друштва се ангажовао и на задацима који су везани за одржавање III југословенског симпозијума о аналитичкој хемији и III састанку ХДВ. Током 1982. и наредне године седиште Уније хемијских друштава Југославије се налази у Новом Саду, што је ХДВ са задовољством и прихватило. Истина, ова обавеза ствара друштву посебне финансијске издатке и повећану активност, али се може очекивати да ће Друштво у овом степену развијености све своје обавезе извршати.

д) Годишња скупштина Хемијског друштва Војводине одржана је 14. јануара 1983. године на Технолошком факултету у Новом Саду. Скупштини је председавао проф. Мирослав Пергал.

Извештај о раду Друштва у 1982. години поднео је председник Борислав Томић, завршни рачун Снежана Синадиновић, а извештај Надзорног одбора Нада Вукојевић. Извештаји су прихваћени.

Скупштина је усвојила следећи план рада Друштва у 1983. години:

- континуалан рад на даљем остваривању основних задатака ХДВ као саставног дела ССРН Војводине,
- организовање VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију,
- формирање и конституисање подружница ХДВ у местима Војводине,
- продубљивање сарадње ХДВ са општинским, градским, покрајинским СИЗ-овима из области образовања, научног рада и др.
- продубљивање сарадње ХДВ са Комитетом за енергетику и сировине Извршног већа Војводине,
- координирање међусобне повезаности Института сродних грана и производних организација, посебно код израде мултидисциплинарних пројеката,
- координирање рада на изради друштвених планова развоја хемијско-технолошких дисциплина у САП Војводини,
- координирање и организовање укључивања млађих у истраживачки рад, такмичења и др,
- учествовање у доношењу, изради и доради наставних планова и програма хемијских дисциплина у образовању на свим нивоима,
- допуне статута Друштва и доношење правила подружница,
- ангажовање на питањима стабилизације и борба за квалитет,
- остваривање финансијског плана,
- сарадња са СХД, Унијом хемијских друштава Југославије, СХТЈ, Друштвом пластичара и гумараца и другим сродним друштвима и савезима,
- сарадња са Војвођанском академијом наука и уметности,
- остваривање међународне сарадње у оквиру Уније хемијских друштава Југославије,
- организовање годишње скупштине Друштва.

Скупштина је усвојила и финансијски план за 1983. годину.

Председник Хемијског друштва Војводине је и у следећем периоду Проф. др *Борислав Томић*, а секретари су *Александар Дудуковић* и *Снежана Сквадиновић*, Секретаријат има укупно 18 чланова са два почасна члана Друштва. Извршни одбор ХДВ има 62 члана, а Надзорни одбор 5.

Хемијско друштво Војводине је изабрало четири делегата за Председништво Српског хемијског друштва, и 17 чланова за Управни одбор СХД.

ИЗВЕШТАЈ БИБЛИОТЕКЕ С. Х. Д.

Библиотека Друштва има 17.954 св. часописа. Од тога је приновљено у 1982. години 472 свеске. Примљено је 56 наслова стране периодике и 16 наслова домаћих часописа:

Земља	Број наслова	Земља	Број наслова
Аргентина	1	Немачка ДР	1
Аустрија	1	Пакистан	2
Белгија	1	Пољска	2
Бугарска	4	Румунија	1
Венецуела	1	САД	3
Енглеска	5	СССР	5
Индија	1	Финска	1
Јапан	11	Француска	1
Кина	1	Чехословачка	7
Мађарска	5	Швајцарска	1
Мексико	1		

Укупно 56

Библиотека има 717 књига. Од тога је у 1982. години приновљена 31 књига: из СССР 28 књига, из Бугарске 2 и из Румуније 1 књига. Послате су копије чланакa разним институцијама у Љубљани, Лесковцу и Домжалата. Послати су извештаји о приновљеним страним часописима у току 1981. године Југословенском библиографском институту и Народној библиотеци Србије за Централне каталоге.

УНИЈА ХЕМИЈСКИХ ДРУШТАВА ЈУГОСЛАВИЈЕ
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО
— МЕТАЛУРШКА СЕКЦИЈА

заједно са

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИМ ФАКУЛТЕТОМ У БЕОГРАДУ
САВЕЗОМ ИНЖЕЊЕРА ГЕОЛОШКЕ, РУДАРСКЕ И
МЕТАЛУРШКЕ СТРУКЕ ЈУГОСЛАВИЈЕ,
САВЕЗОМ ОРГАНИЗАЦИЈА ЛИВАЦА ЈУГОСЛАВИЈЕ

под покровитељством

ПРИВРЕДНЕ КОМОРЕ ЈУГОСЛАВИЈЕ

уз подршку

РАДНИХ ОРГАНИЗАЦИЈА МЕТАЛУРШКЕ СТРУКЕ СФРЈ

организују

III ЈУГОЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

који ће се одржати у Београду у просторијама
Технолошко-металуршког факултета од 18—20. I 1984.

Симпозијум ће радити у четири секције:

- A — Екстрактивна металургија (са подсекцијама
гвожђа и челика и обојене металургије)
- B — Прерада метала (са подсекцијама пластичне
прераде и ливења метала)
- C — Физичка металургија и развој материјала
- D — Енергетика у металургији

Симпозијум је научна манифестација, а радови могу да обухвате:

- фундаментална
- развојна, техно-економска и
- примењена истраживања.

Истакнути научни и привредни радници из земље и иностранства одржаће
4 пленарна и 6 секцијских предавања.

Заинтересовани за учешће на Симпозијуму, било са или без рада, потребно
је да поднесу пријаву до 31. октобра 1983. године.

За сва обавештења можете се обратити

Српском хемијском друштву
(за Симпозијум о металургији)
11000 Београд, Карнегијева 4/III
п.п. 462

или на телефон 011/ 328-583.

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 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 Хемijsког друштва Београд публикује ежесечно стaтjе из области теоретическој и прикладној хемии на енглиском, немеском, русском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjе просим направљати по следеуесему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемииу, Природно-математички факултет, пошт. јакшик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоиност годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, пошт. јакшик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ,
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, I. J. LORENC, U. MILOŠ, A. MIK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILIKOVIĆ, V. ŠE-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VILIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

<i>Е. Андраши:</i> Модификоване верзије шупље катоде (Преглед)	183
<i>Љ. Колар-Анић:</i> О процесу нуклеације (Преглед)	195
<i>Е. Клар:</i> Корелације између алифатичних „двогубих” веза и покретних ароматичних двогубих веза	207
<i>Д. А. Миљковић, В. Ј. Појсавин и Ј. Т. Хранисављевић:</i> Синтезе и особине неких 2,5-анхидро-D-алдопентоза. I.	211
<i>Д. А. Миљковић, В. Ј. Појсавин и Б. С. Славица:</i> Синтезе и особине неких 2,5-анхидро-D-алдопентоза. II.	219
<i>М. М. Косанић, Р. П. Ђајић-Јовановић и А. Д. Никוליћ:</i> Утицај температуре на фотокаталитичко издвајање водоника из воденог раствора профлавина	229
<i>М. И. Тртанј, З. В. Максимовић и А. Љ. Руварац:</i> Топлота растварања пентрита, хексогена и тринитротолуена у различитим растварачима. Микрокалориметријска одређивања	235
* <i>Б. Ј. Бобан и И. Ј. Гал:</i> Кинетика супституције Cu^{2+} у комплексу Co(II)-EDTA	239
* <i>Д. С. Веселиновић, С. А. Грујић, С. Р. Трифуновић и Д. Ј. Радановић:</i> Испитивање комплекса Cr(III) и триметилендиамин-N, N'-диацетичне киселине	245
<i>В. Ј. Валент, А. Ж. Тасић, Б. Д. Ђорђевић и Д. К. Грозданић:</i> Утицај температурно зависних Wilson-ових параметара на корелисање допунске енталпије система ацетон-циклохексан	249
<i>П. Фодор, А. Михајловић и Д. Михајловић:</i> Структура завареног споја легуре Al-5Zn-1Mg	257
<i>Српско хемијско друштво:</i> Извештај о раду за 1982. годину	265

* На страном језику

CONTENTS

<i>E. Andrási:</i> Modified versions of the hollow cathode (Review)	183
* <i>Lj. Kolar-Anić:</i> On the process of nucleation (Review)	195
<i>E. Clar:</i> The correlations between aliphatic „double” bonds and mobile aromatic double bonds	207
<i>D. A. Miljković, V. J. Popsavin and J. T. Hranisavljević:</i> Synthesis and chemical behaviour of some 2,5-anhydro-D-aldopentoses. I.	211
<i>D. A. Miljković, V. J. Popsavin and B. S. Slavica:</i> Synthesis and chemical behaviour of some 2,5-anhydro-D-aldopentoses. II.	219
<i>M. M. Kosanić, R. P. Đajić-Jovanović and A. D. Nikolić:</i> Temperature effect in the photocatalytic evolution of hydrogen from aqueous solution of proflavine	229
<i>M. I. Trtanj, Z. B. Maksimović and A. Lj. Ruvarac:</i> Heats of solution of pentrite, hexogene and trinitrotoluene in different solvents. Microcalorimetric measurements	235
<i>Đ. J. Boban and I. J. Gal:</i> Kinetics of Cu^{2+} substitution in the Co(II)-EDTA complex	239
<i>D. S. Veselinović, S. A. Grujić, S. R. Trifunović and D. J. Radanović:</i> Investigation of the complex of Cr(III) and trimethylene-diamine-N,N'-diacetic acid	245
* <i>V. J. Valent, A. Ž. Tasić, B. D. Đorđević and D. K. Grozdanić:</i> Influence of temperature dependent Wilson parameters on the correlation of excess enthalpy for the acetone — cyclohexane system	249
* <i>P. Fodor, A. Mihajlović and D. Mihajlović:</i> Structure of a welded joint of the Al-5Zn-1Mg alloy	257
* <i>The Serbian Chemical Society:</i> Annual Report for the year 1982	265

* In Serbo-Croatian

Sci

Srpsko hemijsko društvo.

UDC 54:66

GHDBAX 48 (6) 283—376 (1983)

YU-ISSN 0017—0941

7

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 6 NO



БЕОГРАД

1983

PHYSICAL SCIENCE

DEC 01 1983

LIBRARY

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српског хемиског друштва, Хемиског друштва Војводине 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 широкана научних часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентска трг 16, 11000

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЋЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

THE LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF *t*-2,*t*-4,*t*-6-TRIMETHYL-*r*-1-CYCLOHEXANEETHANOL*

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ**, VLADIMIR ANDREJEVIĆ, SVETISLAV GOJKOVIĆ,
SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

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

and

STANIMIR KONSTANTINović

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, YU-34000
Kragujevac, Yugoslavia

(Received 15 March 1983)

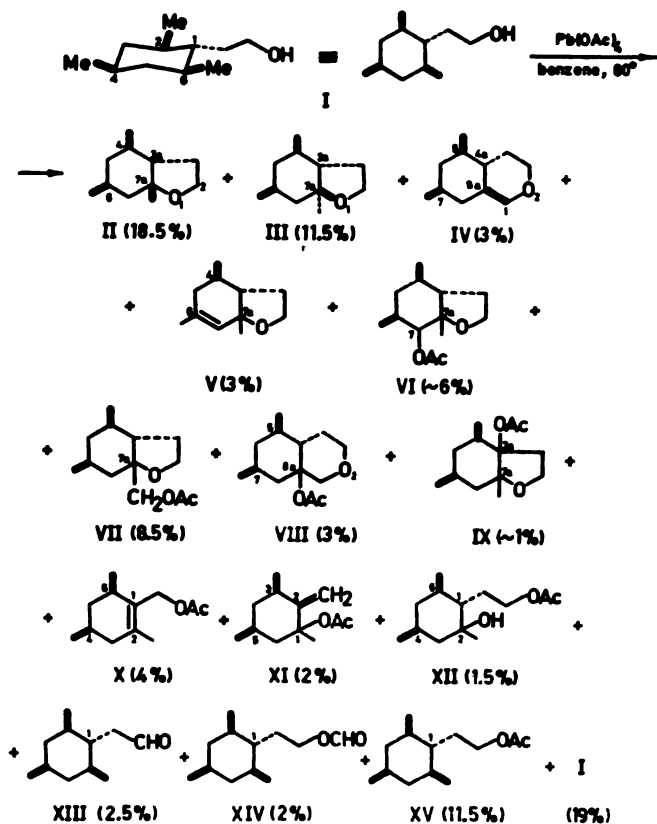
The synthesis and lead tetraacetate oxidation of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexaneethanol (I) are described. In the lead tetraacetate reaction it was found that the main intermediate was the corresponding δ -carbocation species (C), which was converted, in 30% yield, to the „normal” *cis*- and *trans*-fused five-membered cyclic ethers (II and III, respectively), but underwent other reactions as well, to an extent of about 29%, to give, *via* the olefinic alcohols (F, G, H), unsaturated and acetoxyated cyclic ethers (V—IX) and fragmentation acetates (X, XI), and, by direct acetoxylation, the diol monoacetate (XII). The structures of the products obtained in this reaction are proposed, based on the analysis of their $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR and mass spectra

When conformationally mobile or semi-mobile saturated (primary or secondary) alcohols with a tertiary δ -carbon (i.e. δ -CH group) are subjected to the action of lead tetraacetate (LTA) in benzene (or other nonpolar solvents), δ -functionalization resulting in „normal” unsubstituted 5-membered cyclic ether formation takes place to a smaller extent²⁻⁹ than when the substrate alcohols contain a secondary δ -carbon (i.e. δ -CH₂ group)^{10,11}. However, in the former case, other products considered to arise from relatively stable tertiary δ -carbocation intermediate species, are also formed, such as olefinic alcohols and derivatives resulting from further LTA oxidation (unsaturated and/or acetoxyated cyclic ethers, fragmentation and other compounds), α,δ -diol mono- and/or diacetates, etc.²⁻⁹ In addition, the fact that an optically active aliphatic alcohol containing an asymmetric tertiary δ -carbon, of type $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$, both alkyl groups), affords upon treatment with LTA a racemic 2,2-dialkyl-tetrahydrofuran², also supports the intermediacy of an achiral (planar) tertiary δ -carbenium ion in the LTA reaction of such alcohols.

* Part 46 in the series „Reactions with lead tetraacetate”. For Part 45 see reference 1.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

In the present paper we wish to describe the results of the LTA oxidation (in refluxing benzene) of a saturated primary alcohol in which the tertiary δ -positions (i.e. two identical δ -CH groups) are part of a cyclohexane ring and stereochemically defined, this alcohol being all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexaneethanol (I). The isolated products and relative yields are given in Scheme 1 (whereby the solid unthickened (normal) lines for bonds going from saturated carbons of the cyclohexane ring to side-chain groups denote unknown stereochemistry).



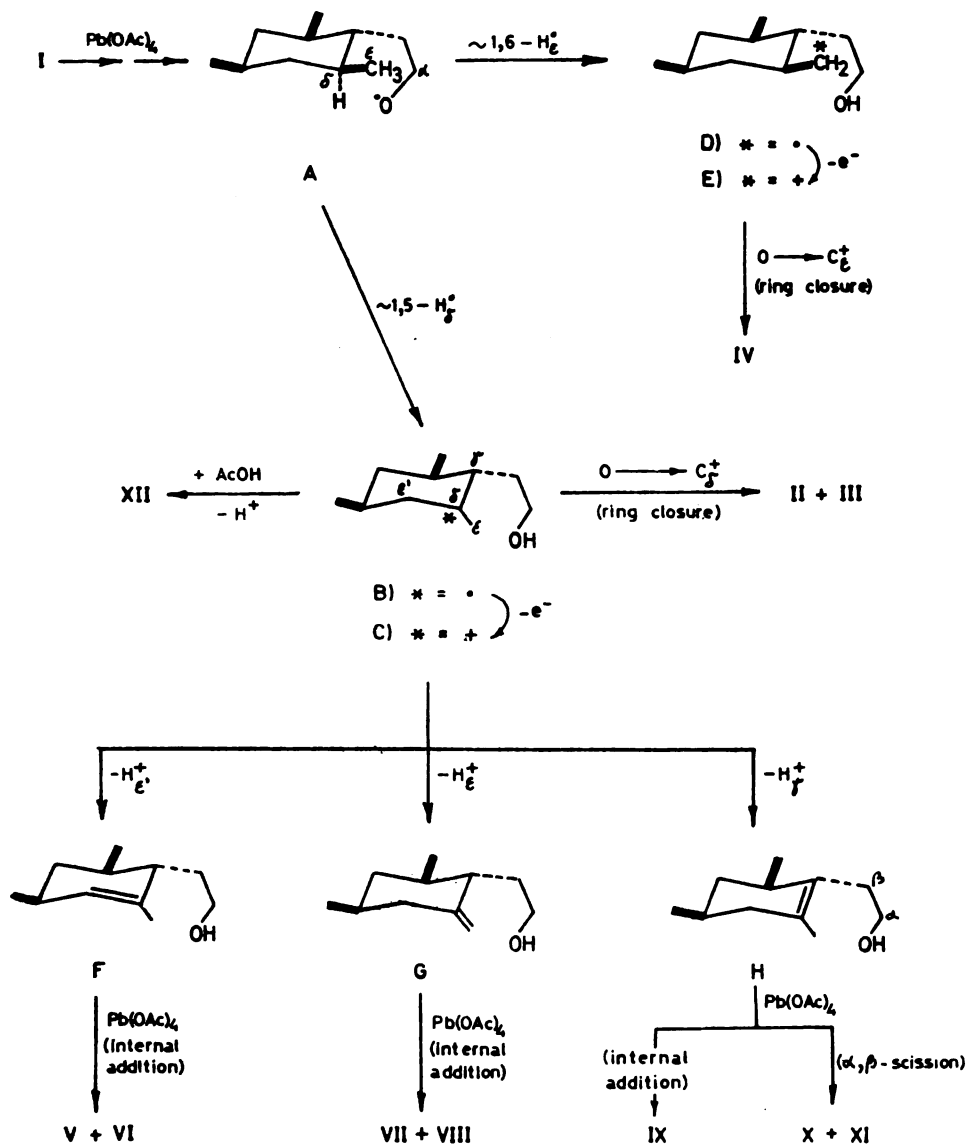
Scheme 1

From the data obtained, the following observations can be made.

(a) In spite of the fact that the starting alcohol I is 1,2- and 1,6-*trans*, i.e. contains two δ -axial hydrogens, both *cis* and *trans* fused „normal” 5-membered cyclic ethers* (II and III, respectively) were formed in a II/III ratio of 61.5:38.5 (1.6:1), this indicating that planar δ -electron deficient intermediates (Scheme 2,

* „Normal” denotes unsubstituted saturated cyclic ethers formed directly by ring closure of the corresponding hydroxy intermediates with δ - or ϵ -carbocationic character (for example, see Scheme 2, C \rightarrow (II+III) and E \rightarrow IV)⁹⁻¹¹.

radical B and carbenium ion C) were generated in the course of the reaction. It should be noted that in the previously described LTA oxidation of cyclohexanethanol, the corresponding *cis* fused octahydrobenzofuran was also obtained in (even larger) excess (*cis/trans* = 79:21, i.e. 3.7:1)^{5,6,9}.



Scheme 2

(b) As expected from previous examples, in the case of alcohol I (tertiary δ -CH group) the total yield of the „normal” tetrahydrofuran-type ethers II and

III was reduced (30%) when compared to that (48%) of the diastereomeric *cis* and *trans* 5-membered cyclic ethers obtained in the LTA oxidation of cyclohexane-ethanol (secondary δ -CH₂ group)^{5,9,*}. On the other hand, however, δ -functionalization of alcohol I was found to involve (in a total yield of about 29%) other products as well (V—XII, Scheme 1), which are all derived, indirectly or directly, from the same planar tertiary δ -carbenium ion intermediate C (Scheme 2) which is also the precursor of the „normal” ethers II and III. Thus, by further LTA oxidation, the unsaturated and acetoxyated cyclic ethers V and VI are formed *via* the Δ^4 -olefinic alcohol F, the acetoxyated cyclic ethers VII and VIII *via* the Δ^4 -unsaturated (methylene) alcohol G, the acetoxyated 5-membered cyclic ether IX and the isomeric fragmentation acetates X and XI *via* the Δ^3 -olefinic alcohol H⁹, whereas the α,δ -diol acetate XV probably arises from direct δ -acetoxylation of the δ -carbocation C, followed either by transesterification or by diacetate formation and (unimolecular) hydrolysis^{9,12} at the tertiary δ -position. The „normal” *trans* fused 6-membered cyclic ether product IV has as precursor the less favoured ϵ -carbenium ion E^{10,11}.

(c) Other products formed in the lead tetraacetate oxidation of alcohol I are aldehyde XIII, formate XIV and acetate XV. These types of compounds are usual products in the LTA reactions of alcohols, and their mode of formation has been discussed previously (carbonyl compounds^{10,11}, acetates of starting alcohols^{10,11}, formates of starting alcohols¹³).

Determination of product structures. — Diastereomeric bicyclic ethers II and III. — The assignment of II and III (both exhibiting M at m/z 168 and a base peak M—15 at m/z 153 in their mass spectra) as *cis*- and *trans*-fused 4,6,7a-trimethyl-octahydrobenzofuran, respectively, with the stereochemistry shown on Fig. 1, is based on the mode of formation from alcohol I (Scheme 2) and on ¹H and ¹³C NMR evidence^{**}. Thus, the high field portion of the ¹H 360 MHz NMR spectra (i.e. δ 0.8—0.9) of both epimers revealed the presence of two secondary methyl groups (two overlapping three-proton doublets, *J* 7.5 Hz) and one tertiary methyl group (one three-proton singlet), which is compatible with structures II and III. The occurrence of a two-proton multiplet (δ about 3.9 in both epimers), originating from a -CH₂-O- moiety, is also in accordance with the proposed structures. At the same time, the ¹³C NMR signals at δ_c 64.5 (t) and 82.0 (s) in II and at δ_c 65.0 (t) and 81.2 (s) in III, which could be assigned (according to the chemical shifts and the multiplicity observed in the off-resonance spectra) to the -C(7a)-O-CH₂(2) fragment, afforded additional proof for the proposed structures. Moreover, the downfield ¹³C NMR shift of the angular methyl group at C(7a) in II (δ_c 27.4), in comparison to that in III (δ_c 18.3), is in accordance with its equatorial position in II and axial in III, thus enabling the stereochemical assignment of II and III as the *cis*- and *trans*-fused diastereomers, respectively. It should be noted that the slight downfield displacement of the ¹H NMR signal of the same tertiary methyl group in II (δ 1.09), as compared to that in III (δ 0.93), fits also to the above stereochemical assignment.

Bicyclic ether IV. — The mass spectral data (i.e. m/z 168, 167 and 153 corresponding to M, M—1 and M—15, respectively) and the IR band at ν_{C-O} 1097 cm⁻¹ of compound IV (eluted shortly after the products II and III), indicated also a bicyclic ether product, isomeric to II and III. The structural features, as

* The reasons for this difference in yield were discussed previously⁹.

** Chemical shifts in NMR spectra are given in ppm units (δ scale).

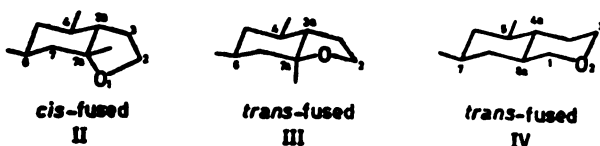


Fig. 1. Stereochemistry of the epimeric 4,6,7a-trimethyl-octahydro-benzofurans (II) and (III), and of the isomeric 5,7-dimethyl-octahydro-1*H*-2-benzopyran (IV).

rationalized on the basis of the ^1H 60 MHz NMR evidence, such as two secondary methyl groups (δ about 0.87, two overlapping three-proton doublets, J 5—6 Hz) and two methylene groups attached to the ether oxygen (δ ca. 3.0—4.2, four-proton multiplet), could be incorporated satisfactorily in the *trans*-fused 5,7-dimethyl-octahydro-1*H*-2-benzopyran (IV), with the stereochemistry shown on Fig. 1.

Olefinic bicyclic ether V. — Compound V ($\nu_{\text{C-O}}$ 1100 and 1050 cm^{-1}) gave rise to a mass spectrum corresponding to a monounsaturated bicyclic ether (i.e. m/z 166 and 151 for M and a base peak $M-15$, respectively). The presence of a three-proton doublet (δ 1.72, $J_{\text{allyl}} \approx 1$ Hz) and a one-proton singlet with fine structure (δ 5.47) in the ^1H 60 MHz NMR spectrum of V is in accordance with a $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-$ moiety. This, and the presence of a tertiary angular methyl group (δ 1.22, three-proton singlet) and a secondary one (δ 0.92, three-proton doublet), as well as two protons on the carbon α to the ether oxygen (δ about 3.87 two-proton multiplet), are consistent with the 4,6,7a-trimethyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydrobenzofuran structure for product V (Scheme 1), with unknown stereochemistry at position 7a.

Bicyclic acetoxy-ether VII. — Product VII, containing an acetoxy group according to its IR spectrum (1750 and 1240 cm^{-1}) and ^1H 60 MHz NMR spectrum (δ 2.00, three-proton singlet), did not exhibit a molecular ion in the mass spectrum. However, the presence of m/z 166 (which could be assigned to a $M-60$ ion) and a base peak at m/z 153 (corresponding to a $M-\text{CH}_2\text{OAc}$ fragment) indicated a bicyclic tetrahydrofuran-type ether structure containing an angular CH_2OAc group, the presence of this group being also supported by a two-proton singlet (δ 3.77) observed in the ^1H NMR spectrum. The presence of two secondary methyls (δ about 0.9, two overlapping three-proton doublets, $J \approx 6$ Hz) and a methylene group α to the ether oxygen (δ about 3.85, two-proton multiplet) is quite consistent with the proposed 7a-acetoxymethyl-4,6-dimethyl-octahydrobenzofuran structure for VII (Scheme 1), with unknown stereochemistry at C(7a).

Bicyclic acetoxy-ether VIII. — Compound VIII, showing no molecular ion in the mass spectrum, could also be assigned a bicyclic acetoxy-ether structure on the basis of m/z 166 ($M-60$) and 151 ($M-60-15$) in its mass spectrum, ν_{max} 1750 and 1250 cm^{-1} in its IR spectrum and δ 1.97 (three-proton singlet) in its ^1H 60 MHz NMR spectrum. The latter spectrum exhibited, moreover, a complex ca. three-proton multiplet (δ 3.3—3.9), most probably originating from protons attached to the two ether α -carbons, and a strongly coupled doublet (δ 4.27, $J \approx 12$ Hz) corresponding to one proton, which could be assigned to an equatorial proton of an ether α -methylene group, all these data indicating the 8a-acetoxy-5,7-dimethyl-octahydro-1*H*-2-benzopyran structure for product VIII (Scheme 1; stereochemistry at 8a was not determined). (The absence of a typical three-

-proton singlet in the ^1H NMR spectrum which would originate from a tertiary angular methyl group (*e.g.* as in II and III; see above), ruled out the alternative tetrahydrofuran-type structure for compound VIII).

Bicyclic acetoxy-ethers VI and IX. — The mixture containing the two products VI and IX (in a ratio of *ca.* 6:1) exhibited a mass spectrum indicative of bicyclic acetoxy-ether structures (*i.e.* m/z 226, 211, 166 and 157, corresponding to M, M-15, M-60 and M-60-15, respectively), the IR bands at 1745 and 1250 cm^{-1} and the ^1H 60 MHz NMR signal at δ 1.93 (three-proton singlet) being also compatible with the presence of the acetoxy group(s). Moreover, the presence of a tertiary angular methyl group (δ 1.27, three-proton singlet) and two secondary methyl groups (δ 1.01 and 1.15, two three-proton doublets, $J \approx 6$ Hz) indicated structures of the acetoxyated trimethyl-octahydrobenzofuran-type. The complex signals at δ 3.4–4.0 could be assigned to the ether α -protons of both compounds. According to the intensity of the low-field signals (δ 4.8–5.3), due to the proton(s) α to the acetoxy group(s), one can suppose that the major constituent of the mixture is 7-acetoxy-4,6,7a-trimethyl-octahydrobenzofuran (VI, Scheme 1), probably as a stereoisomeric mixture (concluded on the basis of the complexity of these proton signals). The other, minor component of the mixture was assigned the 3a-acetoxy-4,6,7a-trimethyl-octahydrobenzofuran structure IX (Scheme 1), with unknown stereochemistry at C(3a) and C(7a).

Fragmentation acetate X and formate of starting alcohol XIV. — The ^1H 60 MHz NMR spectrum of the mixture containing compounds X and XIV (in a ratio of *ca.* 2:1) revealed an acetate ester (δ 1.98, three-proton singlet) as the major component. Moreover, the presence of an allylic acetoxy-methylene group (δ 4.58, two-proton singlet) and an allylic methyl group (δ 1.78, three-proton singlet with fine structure) in the major product, enabled the assignment of a $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{=}}}-\text{CH}_2-\text{OAc}$ moiety. This, together with the mass spectrum, giving rise to m/z 196, 181 and 136 (*i.e.* M, M-15 and M-60, respectively), is in accordance with the structure of *cis*-2,4,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-methyl acetate for the fragmentation acetate ester X (Scheme 1). On the other hand, the minor constituent containing a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCHO}$ moiety (according to the ^1H NMR signals, such as a one-proton singlet at δ 7.95 and a two-proton triplet at δ 4.13, $J \approx 7.5$ Hz) could be identified as the formate ester of the starting alcohol XIV (Scheme 1). The mass spectrum of this compound did not show a molecular ion peak, but the presence of m/z 152 and 124 (corresponding to M-46 and M-46-28, respectively) supported the proposed structure. It should be noted that the IR spectrum of X + XIV afforded additional evidence for the presence of acetate and formate functionalities in this product mixture (*i.e.* ν_{max} 1740, 1237 and 1175 cm^{-1}).

Fragmentation acetate XI. — According to IR and ^1H 60 MHz NMR data, product XI contained the following groups: tertiary acetoxy (IR: ν_{max} 1730 and 1240 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 1.92, three-proton singlet), exocyclic (vinyl) methylene (IR: ν_{max} 1640 and 900 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 4.82, one-proton doublet, $J \approx 1.5$ Hz, and δ 5.00, one-proton singlet with fine structure), two secondary methyls (δ 0.87 and 1.05, two three-proton doublets, $J \approx 6$ Hz), and one tertiary methyl attached to the same carbon atom as the acetoxy group (δ 1.6, three-proton singlet). This, in combination with the mass spectrum (no molecular ion peak, but m/z 136 and 121, corresponding to M-60 and M-60-15, respectively), indicated that the tertiary fragmentation acetate XI was isomeric with the primary fragmentation

acetate X (see above) and had the structure of 2-methylene-1,3,5-trimethyl-1-cyclohexyl acetate (XI, Scheme 1), with *cis*-methyl groups at C(3) and C(5) and unknown stereochemistry at C(1).

Hydroxy-acetate XII. — Product XII had the following groups: a tertiary, hydroxyl (IR: ν_{\max} 3450 cm^{-1} ; ^1H 60 MHz NMR: δ 2.2, one-proton singlet exchangeable with D_2O), a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OAc}$ moiety, analogous to that in the acetate ester of the starting alcohol XV (IR: ν_{\max} 1740 and 1245 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 1.98, three-proton singlet, and δ 4.1, two-proton triplet, $J \approx 8$ Hz), two secondary methyls (δ 0.88 and 0.96, two three-proton doublets, $J \approx 6$ Hz), and a tertiary methyl attached to the same carbon as the hydroxyl group (δ 1.07, three-proton singlet). In addition to the molecular ion at m/z 228, corresponding to the molecular formula $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$, the following fragments were observed in the mass spectrum: m/z 213 ($M-15$), 168 ($M-60$), 153 ($M-60-15$) and 150 ($M-60-18$). All the spectroscopic evidence described above for the hydroxy-acetate XII fits very well in the structure of 2-hydroxy-2,4,4,6-trimethyl-*r*-1-cyclohexaneethyl acetate (Scheme 1), with unknown stereochemistry at C(2).

Aldehyde XIII. — Product XIII was identified as the aldehyde formed in the reaction by oxidation of the primary hydroxyl group of the starting alcohol I, on the basis of IR data (ν_{\max} 2740 and 1740 cm^{-1}) and mass spectral data (m/z 168 and 153, corresponding to M and $M-15$, respectively) of the impure sample. The small quantity of the product as well as the presence of impurities did not allow a decent ^1H NMR spectrum to be run.

Acetate ester of starting alcohol XV. — The acetate ester product XV was identified by comparison of spectral data (IR, ^1H NMR, mass) with those of the synthetic material, prepared by acetylation of alcohol I.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

They also wish to thank Dr. H. Fuhrer (Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland) for the measurement of ^1H NMR spectra at 360 and 100 MHz and ^{13}C NMR spectra.

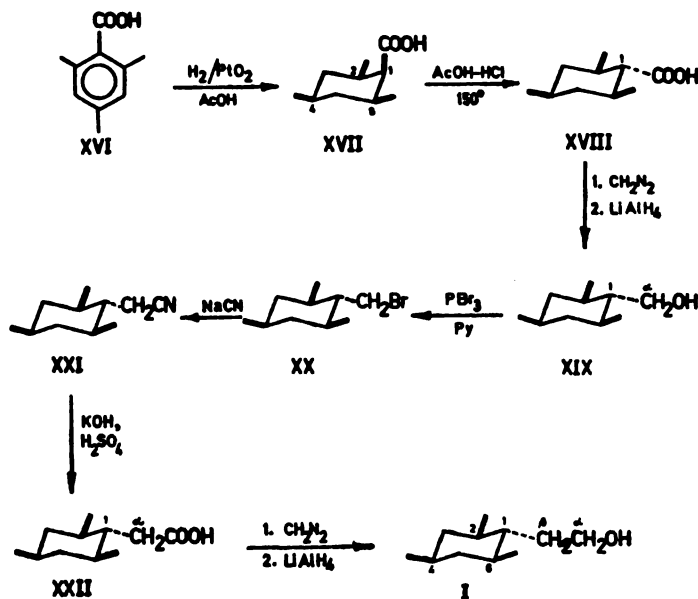
EXPERIMENTAL*

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistor detector) for preparative separations; the columns consisted of Carbowax 20M and TCEP, i.e. 1,2,3-tris-(cyanoethoxy)propane, adsorbed on Chromosorb P 60/80 (3–10%); carrier gas H_2 and Ar. *IR spectra:* Perkin-Elmer Spectrophotometer, Model 337. *^1H -NMR spectra:* Varian Spectrometers A-60A (at 60 MHz, in CCl_4) and HA-100-D (at 100 MHz, in CDCl_3), and Bruker HX-360 spectrometer (at 360 MHz, in CDCl_3); *^{13}C -NMR spectra:* Varian XL-100 spectrometer (at 25.15 MHz, in CDCl_3) equipped with a Fourier transform accessory; chemical shifts are given in δ values on the ppm scale (TMS as internal standard, room temp.); abbreviations: s — singlet, d — doublet, t — triplet, q — quartet, m — multiplet. Mass spectra: Varian-Atlas MAT CH-5 spectrometer. *Fractional distillations:* semimicro and micro Vigreux columns.

* ^1H -NMR spectra at 100 and 360 MHz, and ^{13}C -NMR spectra were recorded at Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland (Dr. H. Fuhrer). Other spectral measurements (^1H -NMR at 60 MHz, IR, mass) were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis of the Chemistry Department in Belgrade (directed by Prof. D. Jeremić). All compounds subjected to microanalysis (performed by Dr. R. Tasovac) gave correct percentage values for C and H.

Synthesis of starting alcohol I. — This alcohol was prepared by the reaction sequence shown in Scheme 3.

Hydrogenation of 24 g of commercial 2,4,6-trimethylbenzoic acid (XVI) in 200 ml of glacial AcOH over PtO₂ (0.6 g) at 3.5 atm, followed by filtration, concentration *in vacuo*, precipitation by addition of water, filtration of the solid and recrystallization from petroleum ether (b.p. 60—80°), afforded 20.87 g (83.9%) of all-*cis* (aecc) 2,4,6-trimethylcyclohexanecarboxylic acid (XVII),



Scheme 3

m.p. 105—106° (lit.¹⁴ m.p. 105.5—106°); IR (KBr): ν_{\max} = 2400—3600 and 1720 (COOH), 1380 (d, CH₃), 1259, 1220 cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: δ ≈ 1.0 (9H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—2, C—4 and C—6), 2.53 (1H, t, J ≈ 4 Hz, H—1eq), 11.9 (1H, s, COOH).

Acid XVII (4.0 g) was heated in 60 ml of glacial AcOH containing 2.7% (wt) HCl in a Carius (sealed) tube at 150° for 35 h. The cooled solution in the tube was then poured onto ice-water, the precipitate filtered off, air-dried and recrystallized from petroleum ether (b.p. 60—80°), affording 3.55 g (88.7%) of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (XVIII), m.p. 94—95° (lit.¹⁴ m.p. 96—96.5°); IR (KBr): ν_{\max} = 2300—3600, 1710 and 900 (COOH), 1390 (CH₃), 1264, 1214 cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: δ = 0.90 (3H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—4), 0.95 (6H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—2 and C—6), 12.48 (1H, s, COOH) (the signal of H-1ax is masked by signals of other protons).

This isomerization was carried out, in 4 g portions, with a total of 20 g of XVII, whereby 17.75 g of XVIII were obtained.

Acid XVIII (17.0 g) was converted to its methyl ester with diazomethane in diethyl ether (in the usual way), and this ester, without further purification, was reduced (by the standard procedure) with lithium aluminium hydride in diethyl ether, affording 15.1 g (96.8%) of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexane-methanol (XIX); IR (film): ν_{\max} = 3350 and 1063 (CH₂OH), 1390 (CH₃) cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: δ = 0.85 (3H, d, J ≈ 5.5 Hz, CH₃ at C—4), 0.93 (6H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—2 and C—6), 2.22 (1H, s, exchangeable with D₂O, OH), 3.70 (2H, d, J ≈ 2.5 Hz, -CH₂-O-).

A stirred solution of alcohol XIX (14.50 g) and dry pyridine (2.10 ml) was cooled to -25° and treated very slowly (dropwise for 2 h), at that temperature, with 3.66 ml (= 10.45 g) of PBr₃. The mixture was washed with 5% aqueous NaOH and water, dried (CaCl₂) and subjected to fractional distillation under reduced pressure, affording 11.78 g (57.9%) of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexanemethyl bromide (XX), b.p. 40° at 0.1 mm Hg; IR (film): ν_{\max} = 1383 (CH₃), 1257, 975, 563 (C-Br) cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: δ = 0.87 (3H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—4), 0.90 (6H, d, J ≈ 6 Hz, CH₃ at C—2 and C—6), 3.62 (2H, d, J ≈ 2.5 Hz, CH₂-Br).

In a stirred solution of 11.48 g of bromide XX in 48 ml of triethylene glycol, 3.16 g of powdered NaCN was slowly added (portionwise) at room temperature. The mixture was then carefully and gradually (30 minutes) heated to 140° (possible exothermic reaction), and stirred at that temperature for another 2 hours. After cooling, the mixture was poured into 260 ml of water and extracted several times with methylene dichloride. The combined organic extracts were then washed with water, dried (CaSO₄) and evaporated *in vacuo*, to give 8.10 g (93.5%) of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexane-acetonitrile (XXI); IR (film): $\nu_{\max} = 2270$ (C \equiv N), 1398 (CH₂) cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: $\delta \approx 0.88$ (3H, d, $J \approx 5-6$ Hz, CH₃ at C-4), 0.97 (6H, d, $J \approx 5.5$ Hz, CH₃ at C-2 and C-6), 2.48 (2H, d, $J \approx 4$ Hz, CH₂-CN).

A mixture of 7.74 g of nitrile XXI, 5.04 g of KOH and 16.6 ml of triethylene glycol was stirred and heated at 150° as long as ammonia was evolved (about 24 h). After cooling, the mixture was diluted with twice its volume of water, acidified with 20% aqueous H₂SO₄ and extracted with diethyl ether. Removal (*in vacuo*) of the solvent from the dried organic extract afforded 6.75 g (78.2%) of all-equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexanecetic acid (XXII), m.p 81-82°; IR (CCl₄): $\nu_{\max} = 2300-3500$ and 1725 (COOH), 1290 cm⁻¹; ¹H 60 MHz NMR: $\delta \approx 0.87$ (3H, d, partly masked by other signals, CH₃ at C-4), 0.95 (6H, d, $J \approx 5.5$ Hz, CH₃ at C-2 and C-6), 2.52 (2H, d, $J \approx 3.5$ Hz, CH₂-COO-), 12.20 (1H, s, COOH).

Conversion of 6.40 g of acid XXII to its methyl ester was performed in the usual way, by means of diazomethane in diethyl ether. This ester, without further purification, was reduced with lithium aluminium hydride in diethyl ether (standard method), affording, after the usual work-up and purification by column chromatography on silica gel (using benzene as eluent), 5.40 g (91.4%) of all equatorial *t*-2,*t*-4,*t*-6-trimethyl-*r*-1-cyclohexaneethanol (I), which, upon crystallization from ethanol melted at 37°; IR (film): $\nu_{\max} = 3320$ and 1040 (CH₂-OH) cm⁻¹; ¹H 360 MHz NMR: $\delta = 0.52$ (1H, t \times t, $J_{1,\beta} = J_{1,\delta} \approx 12.5$ Hz, $J_{1,\beta} \approx 3.7$ Hz, H-1ax), 0.62 (2H, q, $J \approx 12$ Hz, H-3ax and H-5ax), 0.83 (3H, d, $J \approx 6$ Hz, CH₃ at C-4), 0.91 (6H, d, $J \approx 6.2$ Hz, CH₃ at C-2 and C-6), 1.16 (1H, OH), 1.24 (2H, m, H-2ax and H-6ax), 1.39 (1H, m, H-4ax), 1.60 (2H, d, $J \approx 12$ Hz, H-3eq and H-5eq), 1.74 (2H, t \times d, $J_{\alpha,\beta} \approx 8.2$ Hz, $J_{1,\beta} \approx 3.7$ Hz, H₂C- β), 3.61 (2H, t, $J \approx 8.2$ Hz, H₂C(α)-O-); ¹³C 25.15 MHz NMR: $\delta = 20.5$ (q, H₂C at C-2 and C-6), 22.6 (q, H₂C at C-4), 32.2 (d, C-4), 33.0 (t, C- β), 36.1 (d, C-2 and C-6), 45.2 (t, C-3 and C-5), 47.7 (d, C-1), 60.7 (t, C- α).

The lead tetraacetate oxidation of alcohol I. This oxidation was carried out in the usual way, as described previously^{10,15}, by refluxing a mixture of alcohol I (5.10 g, 30 mmol) and lead tetraacetate (19.95 g, 45 mmol) in 80 ml of dry benzene. After 3-4 h the oxidant was consumed, the reaction mixture was worked up by the standard procedure^{10,15}, and the products in the mixture were subjected to analytical and preparative gas-chromatographic separation. The results are given in Scheme 1, the products obtained being identified and characterized on the basis of their spectral properties (see above).

ИЗВОД

ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТНА ОКСИДАЦИЈА
t-2, *t*-4, *t*-6-ТРИМЕТИЛ-*r*-1-ЦИКЛОХЕКСАНЕТАНОЛА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ, СВЕТИСЛАВ ГОЈКОВИЋ, СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемijski инститиуи Природно-математичкој факултету Универзитету у Београду и Инститиуи за хемију, технологију и металургију, Београд

и

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

Хемijski инститиуи Природно-математичкој факултету Универзитету „Свезиозар Марковић“ у Крајујевицу

Извршена је синтеза све-екваторијалног *t*-2, *t*-4, *t*-6-триметил-*r*-1-циклохексанетанола (I) и проучавана је његова оксидација помоћу олово-тетраацетата. Нађено је да је при овој реакцији главни интермедијер одговарајући δ -карбокатион (C), који даје, у приносу од 30%, „нормалне“ *cis*- и *trans*-кондензоване петочлане цикличне етре (II и III), али који подлеже и другим трансформацијама (у износу од око 29%), дајући, преко олефинских алкохола (F, G, H), незасићене и ацетоксиловане бицикличне етре (V-IX)

и фрагментационе ацетате (X, XI), а директним ацетоксиловањем диол-моноацетат (XII). Структуре добивених производа у овој оксидационој реакцији утврђене су на основу анализе њихових $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- и масених спектара.

(Примљено 15. марта 1983)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović, M. Dabović, G. Pavlović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 253 (1981)
2. D. Hauser, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1883 (1964)
3. D. Hauser, K. Heusler, J. Kalvoda, K. Schaffner, O. Jeger, *Ibid.* **47**, 1961 (1964)
4. Y. Shalon, Y. Yanuka, S. Sarel, *Tetrahedron Letters*, 957 (1969); see also A. S. Vaidya, S. M. Dixit, A. S. Rao, *Ibid.*, 5173 (1968)
5. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, A. Milovanović, J. Janković, Ž. Čeković, D. Jeremić, *Chem. Commun.* 236 (1969)
6. S. Moon, B. H. Waxman, *J. Org. Chem.* **34**, 288 (1969)
7. A. C. Cope, M. A. McKervey, N. M. Weinshenker, R. B. Kinnel, *Ibid.*, **35**, 2918 (1970)
8. J. Burkhard, J. Janku, S. Landa, *Collection Czech. Chem. Commun.* **39**, 1072 (1974)
9. D. Jeremić, S. Konstantinović, A. Milovanović, Ž. Čeković, M. Lj. Mihailović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **40**, 421 (1975)
10. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis* 209 (1970), and references therein
11. M. Lj. Mihailović, R. E. Partch, in „*Selective Organic Transformations*”, Vol. 2 (ed. by B. S. Thyagarajan), Wiley-Interscience, New York—London 1972, pp. 97—182, and references therein
12. E. S. Gould, „*Mechanism and Structure in Organic Chemistry*”, Henry Holt and Co., New York 1959, pp. 314—346; C. K. Ingold, „*Structure and Mechanism in Organic Chemistry*”, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca—New York 1969, pp. 1129—1163
13. M. Lj. Mihailović, Z. Maksimović, D. Jeremić, Ž. Čeković, A. Milovanović, Lj. Lorenc, *Tetrahedron* **21**, 1395 (1965)
14. H. van Bekkum, Personal communication
15. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Lj. Lorenc, R. I. Mamuzić, *Tetrahedron* **21**, 2799 (1965).

GHDB-911

UDC 547.58:947.725

Original scientific paper

SYNTHESIS OF SOME NEW 2-ARYL-3-(5-SUBSTITUTED-2-FURYL)-
 -ACRYLIC ACIDS

GRACE KARMINSKI-ZAMOLA and LELJA FIŠER-JAKIĆ

Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20,
 YU-41000 Zagreb, Yugoslavia

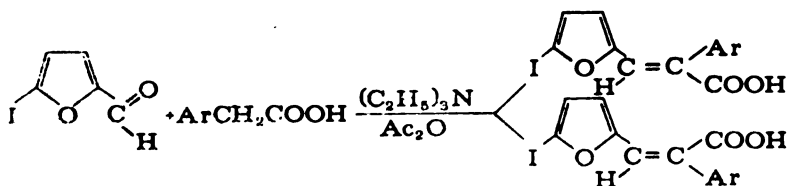
(Received 27 December 1982)

By the Ogilaloro condensation of substituted phenylacetic acids and corresponding furaldehydes substituted in the position 5 of the furan nuclei with iodo-, *p*-chlorophenyl-, styryl- and 2-furylethenyl substituents a number of new 3-aryl-2-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids was obtained.

A number of new 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids was synthesized. All synthesized acids are substituted in the position 5 of the furan ring with different substituents. We reported earlier¹ a number of substituted phenylfurylacrylic acids where the substituent was only methyl in the position 5 of the furan nucleus and now we report the synthesis of the substituted phenylfurylacrylic acids where the substituent in the position 5 of the furan nucleus is iodo-, *p*-chlorophenyl-, styryl- and 2-furylethenyl-.

All of these substances are interesting because of their geometrical structure which was spectroscopically identified. In all cases only the *E* isomers could be isolated except the iodo substituted compound where both *E* and *Z* isomers were obtained. All prepared acids could be interesting as dyes and also pharmacodynamically and photochemically. 2-Aryl-3-(5-iodo-2-furyl)acrylic acids (1—2) (Table I) were prepared by a standard procedure². Both *E* and *Z* isomers were separated, purified and identified by microanalysis and spectroscopic methods.

The ¹H NMR spectra of the corresponding *E* and *Z* acids exhibit a significant difference in the chemical shift for ethylene protons similarly to the previously reported substances^{3,4} (Fig. 1).



1. Ar = phenyl, 2. Ar = *p*-methoxyphenyl

Fig. 1.

TABLE I. Analytical and spectral data of 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids



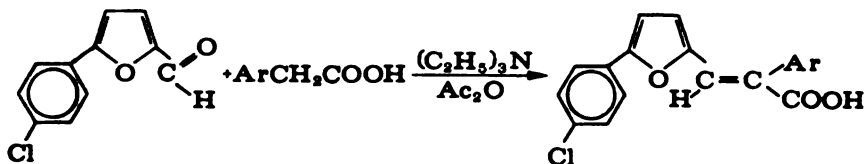
No	R	Ar	Isomer	M.p. °C	yield %	Formula	Anal %C	Calc'd Found %H	IR cm ⁻¹ C=C C=O	UV λ max (log ε)
1	iodo	phenyl	<i>E</i>	176—179	81.7	C ₁₃ H ₉ O ₂ I	45.91 45.62	2.67 2.38	1590 1670	204(4.2) 225(3.9) 319(4.2)
			<i>Z</i>	114—115	1.7	C ₁₃ H ₉ O ₂ I	45.91 46.20	2.67 2.56	1610 1690	204(4.2) 232(4.1) 327(4.3)
2	iodo	phenyl	<i>E</i>	186—188	72.5	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ I	45.43 45.22	2.99 2.72	1600 1660	201(4.1) 222(4.0) 324(4.2)
			<i>Z</i>	135—137	3.0	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ I	45.43 45.12	2.99 3.21	1600 1620	203(4.1) 240(4.0) 336(4.2)
3	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>E</i>	212—215	43.8	C ₁₉ H ₁₃ O ₂ Cl ₂	70.49 70.12	3.74 3.92	1600 1660	201(4.3) 220(4.1) 250(4.1) 357(4.5)
4	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>p</i> -methyl-phenyl	<i>E</i>	200—202	33.8	C ₂₀ H ₁₃ O ₂ Cl	67.71 68.03	4.26 4.12	1610 1680	201(4.5) 228(4.3) 350(4.7)
5	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -chloro-phenyl	<i>E</i>	172—175	35.3	C ₁₉ H ₁₃ O ₂ Cl ₂	62.31 62.05	5.23 5.11	1610 1680	204(3.8) 236(3.4) 355(3.9)
6	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -methoxy-phenyl	<i>E</i>	192—195	26.5	C ₂₀ H ₁₅ O ₄ Cl	67.71 67.55	4.26 4.53	1610 1700	203(3.7) 358(3.8)
7	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -methyl-phenyl	<i>E</i>	180—182	10.5	C ₂₀ H ₁₅ O ₂ Cl	70.90 71.12	4.40 4.57	1610 1700	203(3.7) 235(3.3) 344(4.0)
8	styryl	phenyl	<i>E</i>	173—175	13.1	C ₂₁ H ₁₆ O ₂	79.73 79.98	5.10 5.02	1600 1665	384(4.5) 272(3.7) 312(3.7)
9	2-furyl-ethenyl	phenyl	<i>E</i>	165—167	57.4	C ₁₉ H ₁₄ O ₄	74.50 74.15	4.61 4.30	1580 1640	288(3.9) 395(4.6)
10	2-furyl-ethenyl	<i>p</i> -methoxy-phenyl	<i>E</i>	182	44.0	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	71.42 71.69	4.79 4.51	1580 1650	298(3.9) 395(4.5)

TABLE II. ¹H NMR spectra of 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids^a

No	R	Ar	Isomer	H _{ethylenic}	H _{CH₂}	H _{CO₂H}	H _β	H _α	H _{arom}
1	iodo	phenyl	<i>E</i>	7.65(1Hs)	—	—	5.81(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	6.61(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.24—7.48
			<i>Z</i>	6.91(1Hs)	—	—	6.77(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.4	6.65(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.4	7.34—7.63 (5Hm)
2	iodo	<i>p</i> -methoxy	<i>E</i>	7.62(1Hs)	—	3.85(3Hs)	6.62(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	6.96(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.04(2H), (2H)
		phenyl	<i>Z</i>	6.79(1Hs)	—	3.83(3Hs)	6.74(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.4	6.58(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.4	A ₂ B ₂ = 7.8 7.47(2H), 7.54(2H) A ₂ B ₂ = 9.0
3	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>E</i>	7.86(1Hs)	—	—	6.45(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	6.62(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.17—7.57 (8Hm)
4	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>p</i> -methoxy-phenyl	<i>E</i>	7.78(1Hs)	—	3.86(3Hs)	6.33(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	6.67(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.20—7.58 (8Hm)
5	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -chloro-phenyl	<i>E</i>	7.60(1Hs)	—	—	6.75(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.00(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.15—7.55 (8Hm)
6	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -methoxy-phenyl	<i>E</i>	7.59(1Hs)	—	3.76(3Hs)	6.52(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	—	6.8—7.4 (9Hm)
7	<i>p</i> -chloro-phenyl	<i>m</i> -methyl-phenyl	<i>E</i>	7.60(1Hs)	2.3 (3Hs)	—	6.52(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	6.95(1Hd) <i>J</i> _{β,α} = 3.6	7.05—7.4 (8Hm)
8	styryl	phenyl	<i>E</i>	7.51(1Hs)	—	—	5.74(2Hs) H _{ethylenic} on styryl 6.18 and 5.76 (2Hd <i>J</i> = 16Hz)	—	6.54—7.29 (10Hm)
9	2-furyl-ethenyl	phenyl	<i>E</i>	7.68(1Hs)	—	—	6.13—6.48(5Hm)	—	7.22—7.4 (6Hm)
10	2-furyl-ethenyl	<i>p</i> -methoxy-phenyl	<i>E</i>	7.68(1Hs)	—	3.84(3Hs)	6.17—6.52(5Hm)	—	6.85—7.47 (5Hm)

a) Chemical shift given in ppm (δ); coupling constants given in Hz.

All other acids (3—10) were prepared in the last stage of the synthesis in the same manner, but we were able to isolate only the *E* stereoisomer which was also detected by ^1H NMR spectra. In the case of the acids (3—7) the corresponding (5-*p*-chlorophenyl)-2-furaldehyde was prepared first from the corresponding 5-chloroaniline and furfural over the diazonium salt by the known method⁵ (Fig. 2).



3. Ar = *p*-chlorophenyl, 4. Ar = *p*-methoxyphenyl, 5. Ar = *m*-chlorophenyl, 6. Ar = *m*-methoxyphenyl, 7. Ar = *m*-methylphenyl.
Fig. 2.

From the synthetic point of view the most interesting is the synthesis of the acids (8—10).

5-Styryl-2-furaldehyde was prepared from the corresponding 1-phenyl-2-(2-furyl)ethen² and subsequent Wilsmeier formylation⁵ (Fig. 3).

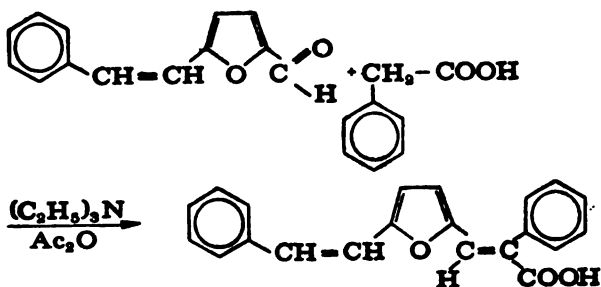
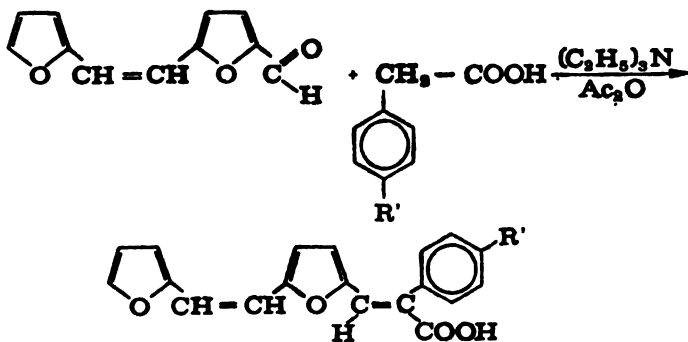


Fig. 3.

5-[2-(2-Furylethenyl)]-2-furaldehyde was prepared by the modified aldol condensation from furfural and 5-methylfurfural by the method described by Shapiro and Kulnevich⁷ (Fig. 4).



9 : R' = H, 10 : R' = *p*-OCH₃

Fig. 4.

Acids (8—10) are interesting as dyes because of their absorption in the visible spectrum as well as the acids which may be decarboxylated, and after repeated Wilsmeier formylation they can serve as the material for the repeating Oglialoro condensation. It means that using this synthetic methods (aldol condensation, decarboxylation and Wilsmeier formylation) we can prolong the chain with the ethylenic units and so prepare the new polymeric material.

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. IR spectra were taken on a Perkin-Elmer Model M—297 in KBr discs. The UV spectra were taken on a Perkin-Elmer 124 spectrophotometer using ethanolic solution. The ^1H NMR spectra were recorded on Varian T—60 or Joel J.M.M.—FX 100 FT spectrometers with tetramethyl silane as the internal reference.

Preparation of 5-bromofurfural

5-Bromofurfural was prepared by the known method⁶ from furfural 58 g (0.60 mol) and bromine 100 g (0.62 mol) in benzene solution; m.p. 82—83°C; yield 28.3 g (44.8%).

Preparation of 5-iodofurfural

5-Iodofurfural was prepared by the known method⁶ from 5-bromofurfural 13.0 g (0.074 mol) and KI 13.0 g (0.078 mol) in the acetic acid solution, m. p. 127 — 128°; yield 23.6 g (69.2%).

Preparation of 5-(p-chlorophenyl)-2-furfural

5-(p-Chlorophenyl)-2-furfural was prepared by the known method⁶ p-chloroaniline 12.8 g (0.12 mol) was diazotized and copulated with furfural 9.6 g (0.1 mol) under the influence of CuCl_2 in acetone solution, m.p. 153—154°; yield 3.7 g (18.2%).

Preparation of 5-styryl-2-furfural

5-Styryl-2-furfural was prepared by formylation of 1-phenyl-2-(2-furyl)ethen 1.7 g (0.01 mol) and N,N-dimethylformamide 1.4 g (0.02 mol) by the known method⁶. M.p. 64°; yield (72.1%).

Preparation of 5-[2-(2-furylethenyl)]-2-furfural

5-[2-(2-Furylethenyl)]-2-furfural was prepared from furfural 18.5 g (0.19 mol) and 5-methylfurfural 10 g (0.09 mol) in benzene solution with Na-butyrate by the known method⁷. Yield 11.7 g (69%).

General procedure for preparing 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids

2-Aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids were prepared by the known method¹ from the substituted phenylacetic acids (0.1 mol) and corresponding furaldehydes (0.12 mol) in a mixture of triethylamine (20 ml) and acetic anhydride (20 ml). The mixture was heated for 45—90 min at boiling point. After the reaction was over the mixture was cooled, acidified with hydrochloric acid and extracted with ether. The organic layer was washed with water and acids were reextracted into 5% sodium carbonate solution. The alkaline solution of sodium salts was acidified to pH 6 with acetic acid. The precipitated *E*-isomer was filtered off and recrystallized from methanol (yield 34—88%). To the filtrate hydrochloric acid was added and an additional crystalline crop consisting of the corresponding *Z*-isomer was filtered off and recrystallized from benzene/petroleum ether (yield 1—18%).

*

Acknowledgement. The financial support of the Selfmangement Communities for Scientific Work of SR Croatia is gratefully acknowledged.

IZVOD

SINTEZE NEKIH NOVIH 2-ARIL-3-(5-SUPSTITUIRANIH-2-FURIL)AKRILNIH KISELINA

G. KARMINSKI-ZAMOLA i L. FIŠER-JAKIĆ

Laboratorij za organsku kemiju Tehnološkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20
41000 Zagreb

Ogialoro-vom kondenzacijom supstituiranih teniloctenih kiselina i odgovarajućih furaldehida supstituiranih u poziciji 5 furanske jezgre s jod, *p*-klorfenil-, stiril- i 2-furiletetil-supstituentima, priredene su brojne nove 3-aril-2-(5-supstituirane-2-furil)akrilne kiseline.

(Primljeno 27. decembra 1982)

REFERENCES

1. G. Karminski-Zamola, L. Fišer-Jakić, K. Jakopčić, *Tetrahedron* **38**, 1329 (1982)
2. G. Karminski-Zamola, K. Jakopčić, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 193 (1981)
3. G. Karminski-Zamola, D. Palanović, K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **49**, 521 (1977)
4. G. Karminski-Zamola, M. Dukić, K. Jakopčić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 395 (1982)
5. A. F. Olejnik, T. J. Vozjakova, K. J. Novicki, *Pharm. Chem. J.* **5**, 407 (1971)
6. V. Knappová, A. Juraček, M. Dandarová, J. Kovač, *Collection Czech. Chem. Commun.* **46**, 515 (1981)
7. Yu. M. Shapiro, V. G. Kul'nevich, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **9**, 1168 (1977)
8. Z. N. Nazarova, *Zh. Obshch. Khim.* **24**, 573 (1955)
9. Z. N. Nazarova, *Ibid.* **25**, 539 (1955).

PREPARATION OF STEROIDAL DIMETHYL ACETALS FROM ALCOHOLS. A NEW APPLICATION OF PYRIDINIUM CHLOROCHROMATE OXIDATION

IVANA ALJANČIĆ-ŠOLAJA, MIRJANA BRALOVIĆ, BOGDAN ŠOLAJA and MILUTIN STEFANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 22 March 1983)

The chromate complexes, obtained in the reaction of steroidal 3β -alcohols with pyridinium chlorochromate in CH_2Cl_2 , were treated with methanol to yield the corresponding dimethyl acetals in the range of 40 to 100%. The saturated 3β -alcohols gave dimethyl acetals in good yield, while the yield of Δ^5 unsaturated dimethyl acetals was reduced due to the formation of Δ^4 -3,6-diketone.

Pyridinium chlorochromate (PCC) was used by Corey as a versatile reagent for oxidation of alcohols to aldehydes and ketones in aprotic solvents¹.

Now we wish to report that the complex obtained in the reaction of steroidal 3β -alcohols with PCC can be destroyed by addition of methanol which results in dimethyl acetal formation.

According to the easiness of dimethyl acetal formation it can be supposed that a sufficient amount of stable chromate ester is formed in the first stage of the oxidation.

3,3-Dimethoxy derivatives prepared from homoallylic alcohols (cholesterol and DA) were further quantitatively hydrolysed with 2 mol/dm³ HCl to the corresponding 4-en-3-ones, thus providing an alternative route for cholestenone and testosterone synthesis.

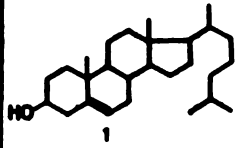
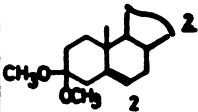
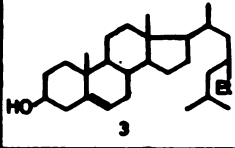
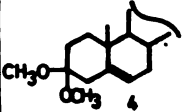
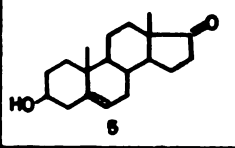
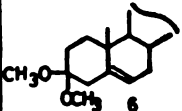
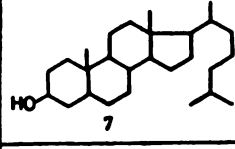
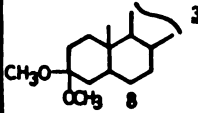
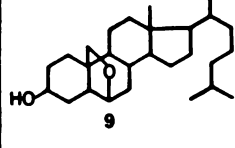
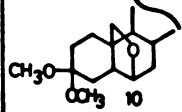
In the reaction of Δ^5 steroidal alcohols an appreciable amount of Δ^4 -3,6-diketone was formed if the oxidation was prolonged for over 40 minutes. Changing the reaction conditions (temperature, solvent) the formation of Δ^4 -3,6-diketone could not be avoided.

Saturated steroidal alcohols afforded dimethyl acetals in very good yields (77—95%).

The products (4), (6) and (10) were not reported in the literature.

Otherwise, steroidal dimethyl acetals could be prepared from steroidal ketones in refluxing methanol in the presence of various catalysts⁴.

TABLE

ALCOHOL	PRODUCT	YIELD
		45%
		45%
		40%
		77%
		95%

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on Boetius PHMK apparatus and were not corrected. IR spectra were recorded (KBr pellets or chl. solution) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337. ^1H NMR spectra were recorded on a FT-80A spectrometer in CDCl_3 using tetramethyl silane as internal standard. Chemical shifts were expressed in terms of δ (ppm) values and coupling constants (J) in Hz. Thin-layer chromatography was performed on Silicagel G.

General procedure: In a 250 ml round-bottom flask, equipped with a CaCl_2 tube, 5 g of hydroxy steroid was dissolved in 60 ml of anhydrous CH_2Cl_2 . To the well stirred solution pyridinium chlorochromate was added in one portion (1–1.5 moles per mole of hydroxy steroid). The progress of the reaction was monitored by TLC. After 40 min to 1.5 h the supernatant was decanted and the black gum washed twice with dry ether. Combined extracts were evaporated to dryness in vacuo. The resulting crystalline material was refluxed in dry methanol (50 ml) for 15 min. Cooling afforded the crystals of dimethyl acetal.

a) 3,3-Dimethoxy-cholest-5-ene (2), 2.4 g (45%), m.p. 91–93°; IR (ν_{max} , KBr): 1660, 1120, 1100, 1060; ^1H NMR (ppm, CDCl_3): 0.65 (3H, s, C-18), 0.85 (6H, d, $J = 6$ Hz, C-26 & 27), 0.95 (3H, d, $J = 6$ Hz, C-21), 1.00 (3H, s, C-19), 3.10 (3H, s, CH_3O -), 3.20 (3H, s, CH_3O -), 5.28 (1H, d, $J = 5$ Hz, C-5).

b) 3,3-Dimethoxy-stigmast-5-ene (4), 2.5 g (45%) m.p. 106—108°; $[\alpha]_D^{25} -29.72$ ($c = 0.9$, chl.); IR (ν_{\max} , KBr): 1106, 1055; $^1\text{H NMR}$ (ppm, CDCl_3): 0.70 (3H, s, C—18), 0.82 (6H, d, $J = 6$ Hz, C—26 & 27), 0.84 (3H, t, $J = 6$ Hz, C—29), 0.93 (3H, d, $J = 5$ Hz, C—21), 1.00 (3H, s, C—19), 3.13 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.20 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 5.32 (1H, d, $J = 5$ Hz, C—5). Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C, 81.16; H, 11.87. Found: C, 80.84; H, 11.64.

c) 3,3-Dimethoxy-androst-5-ene (6), 2.3 g (40%) m.p. 165—167°; $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ ($c = 1.06$ chl.); IR (ν_{\max} , KBr): 1750, 1120, 1105, 1055; $^1\text{H NMR}$ (ppm, CDCl_3): 0.86 (3H, s, C—18), 1.03 (3H, s, C—19), 3.13 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.20 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 5.33 (1H, d, $J = 5$ Hz, C—5). Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2$: C, 75.86; H, 9.70. Found: C, 75.94; H, 9.48.

d) 3,3-Dimethoxy-cholestane (8) 3.1 g (77%), m.p. 80—81°; IR (ν_{\max} , KBr) 1730, 1110, 1095, 1155; $^1\text{H NMR}$ (ppm, CDCl_3): 0.65 (3H, s, C—18), 0.83 (6H, d, $J = 6$ Hz, C—26 & 27), 0.90 (3H, d, $J = 6$ Hz, C—21), 0.90 (3H, s, C—19), 3.15 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.20 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$).

e) 3,3-Dimethoxy-6 β , 19-epoxy-cholestane (10), 5.2 g (95%), $[\alpha]_D^{25} +22.86$ ($c = 0.24$, chl.); IR (ν_{\max} , film) 1125, 1100; 1060, 1038; $^1\text{H NMR}$ (ppm, CDCl_3) 0.73 (3H, s, C—18), 0.87 (6H, d, $J = 6$ Hz, C—26 & 27), 0.91 (3H, d, $J = 6$ Hz, C—21), 3.18 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.23 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.71 (2H, s, C—19), 3.96 (1H, m, C—6).

*

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Found for financial support.

ИЗВОД

ДОБИЈАЊЕ СТВОРОДНИХ ДИМЕТИЛ АЦЕТАЛА ИЗ АЛКОХОЛА. НОВА ПРИМЕНА ОКСИДАЦИЈЕ ПОМОЋУ ПИРИДИНИЈУМ ХЛОРОХРОМАТА

И. АЉАНЧИЋ-ШОЛАЈА, М. БРАЛОВИЋ, В. ШОЛАЈА и М. СТЕФАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институту за хемију, технологију и мешалурiju, Београд.

Хроматни комплекс, који настаје оксидацијом стероидних 3 β -алкохола помоћу пиридинијум хлорохромата у метиленхлориду, третиран је кључалим метанолом при чему су добијени одговарајући диметил ацетали у приносу од 40—95%. Незасићени Δ^4 стероидни 3 β -алкохоли дају нижи принос диметил ацетала (40—45%) јер долази до конкурентне реакције грађења Δ^4 -3,6-дикетона, док засићени стероидни 3 β -алкохоли дају искључиво диметил ацетале у врло добром приносу (77—95%).

(Примљено 22. марта 1983)

REFERENCES

1. E. J. Corey, William Suggs, *Tetrahedron Letters*, 2647 (1957) and refs. cited therein
2. G. Just, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **42**, 79 (1964)
3. W. Voelter, C. Djerassi, *Chem. Ber.* **101**, 1154 (1968)
4. C. Djerassi, „*Steroid Reactions*”, Holden-Day, San Francisco 1963.

5-BROMO-5-DEOXY-3-O-ACETYL-1,2-O-CYCLOHEXYLIDENE- α -D-XYLOFURANOSE. I. NEIGHBOURING ACETOXY-GROUP PARTICIPATION

DUŠAN MILJKOVIĆ, NADA VUKOJEVIĆ and LJILJANA MILENKOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, V. Vlahovića 2, YU-21000
Novi Sad, Yugoslavia*

5-Bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**) was synthesized in several steps starting from 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**1**). For this synthesis partial esterification and nucleophilic substitution with bromide ion were used. Solvolytic reactions of 5-bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**), in presence or absence of metallic Zn, in N,N-dimethylformamide, afforded mainly 5-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**5**) formed by a neighbouring acetoxy-group participation.

Deoxyhalogenosugars represent carbohydrate derivatives in which hydroxyl groups at positions other than the anomeric one are replaced by fluorine, chlorine, bromine or iodine atoms. A direct nucleophilic displacement of sulphonate esters is the commonest method for replacing hydroxyl groups by a halogen atom^{1,2}. In addition, a variety of reagents are available for direct replacement of a hydroxyl group by halogens^{3,4}.

Deoxyhalogenosugars constitute an important and versatile class of compounds for potential application in syntheses of other carbohydrate derivatives.

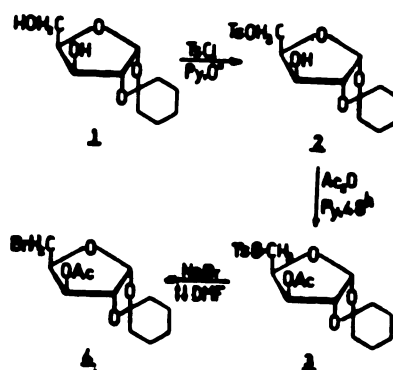
RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of 5-bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**) has not been described in the chemical literature. In our work, 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**1**) has been used as a starting material for this synthesis. The compound **1** has been obtained in two steps starting from D-xylose, according to a modified procedure^{5,6}.

Synthesis of the compound **4** is briefly outlined in the Scheme 1.

By a partial tosylation of the compound **1** with *p*-toluenesulphonylchloride in cold pyridine, 5-O-*p*-toluenesulphonyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**2**) was obtained in a yield of 71%. Under these reaction conditions *p*-toluenesulphonylchloride showed a marked selectivity for primary C-5 hydroxyl group. Structure of the compound **2** was confirmed by IR, NMR and M spectra.

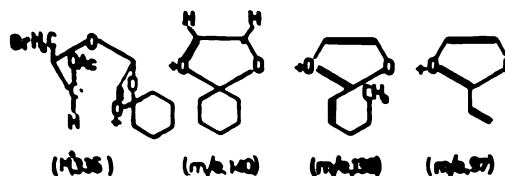
In the next step the secondary hydroxyl group at C-3 (in compound **2**) was protected by acetylation with acetic anhydride in pyridine at room temperature. 3-O-Acetyl-5-O-*p*-toluenesulphonyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**3**) was obtained in a yield of 62%. The IR, NMR and M spectra proved the introduction of the acetoxy group at the C-3 position.



Scheme 1.

The compound 3 was converted into 5-bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (4) by nucleophilic displacement of the C-5 tosyloxy group, using sodium bromide in *N,N*-dimethylformamide, in a yield of 90%. Structure of the compound 4 was confirmed on the basis of spectral data.

In the *M* spectrum of 5-bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (4) the following structures for the main fragments are assumed (Scheme 2).

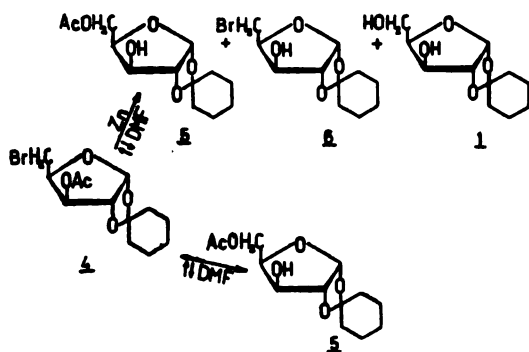


Scheme 2.

At the beginning of our study we were trying to induce a fragmentation reaction of the compound 4 using metallic Zn in refluxing *N,N*-dimethylformamide, in an atmosphere of N_2 . However, only a solvolysis process took place giving a mixture of products, which were separated on a column of silica gel. The following compounds (Scheme 3) were isolated and identified: 5-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (5), 5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (6), and 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (7).

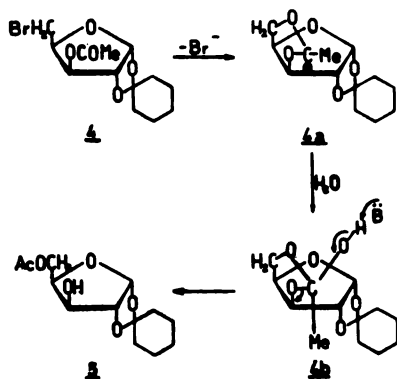
Thus the solvolytic reaction of compound 4 gave compound 5 as the main reaction product, whereupon a displacement reaction of the starting bromide took place via neighbouring acetoxy-group participation. A formation of the side-products 6 and 7 probably resulted from a deacetylation of the acetoxy group at C-3 under the mentioned reaction conditions (possibly due to a presence of ZnO as an impurity in the used Zn).

A number of different cases of the acetoxy group participation have been previously described in the chemical literature⁷⁻⁹. In our case the mechanism of fragmentation can be analogically explained by a formation of the cyclic carbonium



Scheme 3.

ion (4a) which further (with water) affords the orthoester (4b). Finally, this intermediate (4b) is transformed to 5-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (5) (Scheme 4).



Scheme 4.

In our later experiments, we proved that the solvolytic reaction of compound 4, without using metallic Zn, under the described reaction conditions, afforded exclusively compound 5. These experiments indicate that presence or absence of metallic Zn in N,N-dimethylformamide have no effect on the nature of reaction products.

The structure of compound 5 was confirmed by IR, NMR and M spectra and by a chemical transformation to the known compound.

Namely, by tosylation of compound 5 with *p*-toluenesulphonylchloride in dry pyridine 5-O-acetyl-3-O-*p*-toluenesulphonyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (7) was obtained in a yield of 70%¹⁰.

On the other hand, methanolysis of compound 5, with CH₃ONa in methanol, afforded 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (1).

Finally, in order to confirm chemically the structure of compound **6**, was converted to 5-bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**) with acetic anhydride in dry pyridine.

All the synthesized compounds in this work (**3**, **4**, **5**, **6** and **7**) have not been earlier described in the chemical literature and their structures were derived on the basis of the corresponding IR, NMR and M spectra, as well as by corresponding elemental microanalysis. (See experimental part of this work).

EXPERIMENTAL

General Remarks. Melting points are not corrected. IR-spectra were recorded in KBr pellets on a Perkin-Elmer infrared spectrophotometer, Model 457. NMR-spectra were taken in CDCl_3 solutions on a Varian 60 A Spectrometer using tetramethylsilane as an internal standard; chemical shifts (δ) are expressed in ppm (s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet, respectively). Mass spectra were recorded with a Varian CH-5 spectrometer (first number denotes the m/e value, while numbers in parentheses correspond to the abundance of mass peaks).

1,2-O-Cyclohexylidene-5-O-*p*-toluene-sulphonyl- α -D-xylofuranose (**2**)

p-Toluenesulphonyl chloride (4.15 g) was added to a solution of 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**1**) (5 g) in dry pyridine (50 cm^3) and the resulting solution was allowed to stand at 0°C for 2 h. The reaction mixture was then poured into water and acidified with 2 mol/dm³ HCl to pH 1. The obtained mixture was allowed to stand at room temp. overnight. The separated precipitate of crude 1,2-O-cyclohexylidene-5-O-*p*-toluene-sulphonyl- α -D-xylofuranose (**2**) was collected, washed with cold water and dried. Recrystallization from a mixture of CH_2Cl_2 and *n*-hexane gave 5.9 g (71%) of the compound **2**, m.p. 118–119^o.

3-O-Acetyl-1,2-O-cyclohexylidene-5-O-*p*-toluenesulphonyl- α -D-xylofuranose (**3**)

To a solution of 1,2-O-cyclohexylidene-5-O-*p*-toluenesulphonyl- α -D-xylofuranose (**2**) (5.92 g) in dry pyridine (20 cm^3) acetic anhydride (7.25 cm^3) was added. The reaction mixture was kept at room temp. for 2 days, then diluted with water and acidified with 2 mol/dm³ HCl to pH 1. The crude product was extracted with CHCl_3 . After drying and evaporation of CHCl_3 , the residue was directly crystallized from ethyl acetate. The yield of the compound **3** was 62.6% (4.2 g), m.p. 435 K. IR spectrum (KBr): 2940–2850, 1745, 1600, 1370, 1230, 990–810 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3) 1.4–1.8 (10H, two broad signals, from cyclohexane ring), 2.0 (3H, s, CH_3 from CH_3CO -group), 2.5 (3H, s, CH_3 from Ts-group), 4.18–4.7 (5H, m, C-2, C-3, C-4 and C-5), 6.0 (1H, d, C-1), 7.4–8.0 (4H, m, aromatic protons); M spectrum: 426 (5), 383 (15), 140 (50), 98 (90), 97 (100). Anal. Found: C, 56.03, H, 5.86, S, 6.84; Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}$: C, 56.34; H, 6.13; S, 7.41.

3-O-Acetyl-5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**)

3-O-Acetyl-1,2-O-cyclohexylidene-5-O-*p*-toluene-sulphonyl- α -D-xylofuranose (**3**) (16 g) was dissolved in *N,N*-dimethylformamide (560 cm^3) and to thus prepared solution was added solid NaBr (39.75 g). The reaction mixture was refluxed in an oil bath for 2 h. *N,N*-dimethylformamide was then evaporated in vacuum to a dark-brown syrup. Water (200 cm^3) was added and the formed suspension was extracted with CH_2Cl_2 . After drying and evaporation of CH_2Cl_2 , the crude product was directly crystallized from *n*-hexane, in a yield of 90% (11 g), m.p. 344–377 K. IR spectrum (KBr): 2960–2880, 1745, 1370, 990–810 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.6–1.72 (10H, two broad signals, from cyclohexane ring), 2.18 (3H, s, CH_3 from CH_3CO -group), 3.40–3.60 (2H, m, C-5), 4.5–4.8 (2H, m, C-3, C-4), 6.0 (1H, d, C-1); M spectrum: 335 (207), 292 (35), 140 (40), 98 (85), 97 (100); Anal. Found: C, 46.87; H, 5.70; Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$: C, 46.71; H, 5.69.

Solvolytic reaction of β -O-acetyl-5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**4**) in presence of Zn

A mixture of compound **4** (1.5 g), activated Zn (0.5 g) and *N,N*-dimethylformamide (12 cm^3) was refluxed in an atmosphere of N_2 for 10 h. Then DMF was evaporated in vacuum to a syrup. The crude product was treated with chloroform, and the resulting solution was filtered from Zn and other inorganic impurities. Finally CHCl_3 was evaporated in vacuum to give an oily residue. The crude product was chromatographed on a column of silica gel (50 g). Elution with CH_2Cl_2 afforded first the unreacted compound **4** (6%, 0.18 g) and then the pure 5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose **6** (5%, 0.13 g). By elution with CH_2Cl_2 –ethyl acetate (8:2) 5-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (**5**) was isolated in a

yield of 40% (0.52 g). Finally, 1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (*1*) was obtained by elution with ethyl acetate — CH_2Cl_2 (8:2) in a yield of 33% (0.34 g). Compound *5* was recrystallized from ether-light petroleum, m.p. 365 K.

IR spectrum (KBr): 3450, 2940—2870, 1450—1260, 1140—1000, 1000—860 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.6—1.8 (10H, two broad signals, from cyclohexane ring), 2.18 (3H, s, CH_3 from CH_3CO -group), 3—3.5 (1H, s, OH-group), 4.3—4.50 (2H, m, C—3 and C—4), 4.5—4.70 (2H, d, C—5), 6.0 (1H, d, C—1); M spectrum: 272 (5), 140 (10), 139 (100), 97 (62). Anal. Found: C, 57.25; H, 7.15. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$: C, 57.37; H, 7.35.

The compound *6* was recrystallized from CH_2Cl_2 , m.p. 369 K. IR spectrum (KBr): 3475—3500, 2940—2880, 950—800 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.3—1.8 (10H, two broad signals from cyclohexane ring), 2.3—2.5 (1H, s, OH-group from C—3), 3.4—3.7 (2H, d, C—5), 4.3—4.7 (2H, m, C—3 and C—4), 6.0 (1H, d, C—1). M spectrum: 293 (5), 229 (90), 140 (45), 139 (85), 98 (100), 97 (80); Anal. Found: C, 44.98, H, 5.63. Calc. for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4$ Br: C, 45.05, H, 5.80.

Solvolytic reaction of compound *4* in refluxing *N,N*-DMF

The reaction was carried out under the same conditions as described in the previous experiment with Zn, whereupon only compound *5* was obtained with some unreacted starting compound *4*, in a yield of 60% (0.89 g).

5-O-Acetyl-3-O-*p*-toluenesulphonyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (*7*)¹⁰

To a solution of compound *5* (0.5 g) in dry pyridine (20 cm^3), *p*-toluenesulphonyl chloride (0.4 g) was added. The reaction mixture was allowed to stand at room temp. for 48 h and then worked up as is described for the preparation of compound *2*. The crude product was recrystallized from MeOH, in a yield of 70% (0.55 g), m.p. 409 K. IR spectrum (KBr): 2940—2860, 1770, 1600, 1370, 1230, 1200—1180, 1100, 815 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.3—1.8 (10H, two broad signals, from cyclohexane ring), 2.0 (3H, s, CH_3 from CH_3CO -group), 2.5 (3H, s, CH_3 from Ts-group), 4.08—4.68 (1H, m, C—4), 4.75 (1H, d, C—2), 4.95 (1H, d, C—3), 6.0 (1H, d, C—1), 7.33—7.95 (4H, m, aromatic protons from Ts-group); M spectrum: 426 (59), 397 (12), 383 (50), 139 (100), 97 (65). Anal. Found: C, 56.31, H, 6.17, S, 7.55; Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}$: C, 56.34, H, 6.10, S, 7.51.

Methanolysis of 5-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (*5*)

A solution of compound *5* (0.25 g) in MeOH (10 cm^3) and sodium methoxide (2 mol/dm³, 1 cm^3), was refluxed for 1 h. Then the mixture was neutralized by HCl (1:1) and extracted with CHCl_3 . After drying and evaporation of CHCl_3 , the residue was directly crystallized from benzene-hexane, in a yield of 75% (0.15 g).

Acetylation of 5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose (*6*)

To a solution of compound *6* (0.5 g) in dry pyridine (10 cm^3), acetic anhydride (1 cm^3) was added. The reaction mixture was allowed to stand at room temp. for 48 h and then worked up as is described for the preparation of compound *3*. The crude product was recrystallized from *n*-hexane, in a yield of 60% (0.30 g), m.p. 344 K.

ИЗВОД

5-БРОМО-5-ДЕЗОКСИ-3-О-АЦЕТИЛ-1,2-О-ЦИКЛОХЕКСИЛИДЕН- α -D-КСИЛО- ФУРАНОЗА. I. ПАРТИЦИПАЦИЈА СУСЕДНЕ АЦЕТОКСИ-ГРУПЕ

ДУШАН МИЉКОВИЋ, НАДА ВУКОЈЕВИЋ И ЉИЉАНА МИЛЕНКОВИЋ

*Истийнитуј за хемiju, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Сагу,
В. Влаховића 2, 21000 Нови Саг*

5-Бромо-5-дезокси-3-О-ацетил-1,2-О-циклохексилден- α -D ксилофураноза (*4*) је синтетизована у неколико фаза полазећи од 1,2-О-циклохексилден- α -D-ксилофуранозе (*1*). При овој синтези коришћене су реакције парцијалне естерификације и нуклеофилне супституције бромидним јоном. Солволитичка реакција 5-бромо-5-дезокси-3-О-ацетил-1,2-О-циклохексилден- α -D-ксилофуранозе (*4*), у присуству или одсуству металног Zn у *N,N*-диметилформиду, даје као главни производ 5-О-ацетил-1,2-О-циклохексилден- α -D-ксилофуранозу (*5*) која настаје као производ реакције партиципације суседне ацетокси групе у једињењу *4*.

(Примљено 22. марта 1983)

REFERENCES

1. R. L. Whistler, C. C. Wang, *J. Org. Chem.* **33**, 4455 (1968)
2. J. Stanek, L. Tajmr, *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 1013 (1958)
3. R. F. Dods, J. S. Roth, *J. Org. Chem.* **34**, 1627 (1969)
4. H. B. Sinclair, *Ibid.* **30**, 1283 (1965)
5. V. F. Kazimirova, *Zh. Obshch. Khim.* **24**, 626 (1954)
6. V. M. Mićović, A. Stojiljković, *Tetrahedron* **4**, 186 (1958)
7. S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles, C. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 821 (1948)
8. E. M. Acton, K. J. Ryan, L. Goodman, *Ibid.* **86**, 5352 (1964)
9. R. S. Tipson, *Advan. Carbohydrate Chem.* **8**, 107 (1953)
10. M. Popsavin, *M. Sc. Thesis*, University of Novi Sad, 1981.

ISOPRENOID HYDROCARBONS IN THE OIL SHALE FROM ALEKSINAC

MIRJANA ŠABAN, ŽIVOSLAV TEŠIĆ 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 16 March 1983)

The main components of the fraction of branched and cyclic alkanes isolated from the bitumen of Aleksinac oil shale were found to be aliphatic and polycyclic isoprenoid compounds. Among the aliphatic isoprenoid alkanes all the members of the C_{15} to C_{30} homologous series were identified, except the C_{17} isoprenoid alkane. The following polycyclic isoprenoid compounds were identified: C_{27} to C_{29} steranes, methyl- C_{29} sterane, pentacyclic C_{27} to C_{32} triterpanes (except C_{28}) of the hopane and probably lupane type, and the bicyclic tetraterpane perhydro- β -carotane. The possible biological and geochemical sources of identified compounds are discussed.

In sediments, higher aliphatic and cyclic isoprenoid alkanes of sterane and triterpane type represent reliable biological markers. They were found in many of the crude oils and ancient sediments¹. Since biolipid steroids and triterpenoids, the precursors of geolipid steranes and triterpanes, are most often characteristic for specific plants and animals, the distribution of the corresponding geolipid molecules may be indicative for the kind of precursor material, its accumulation and preservation. On the other hand, sedimentation conditions were different depending on the location and geological time. As a consequence, it is probable that sediments today contain characteristic sets of biological indicators. Therefore, e.g., the composition of sterane and triterpane fractions of sediments and crude oils may serve as basis for the correlation of crude oils with their source rocks, particularly because steranes and triterpanes are sufficiently resistant towards various thermal and microbiological influences. Otherwise, they should suffer more changes on their way from the source rock to the reservoir.

As far as the shale from Aleksinac (Yugoslavia) is concerned, the hydrocarbon fraction, which involves isoprenoid constituents, has been examined only partially. In addition to *n*-alkanes C_{13} — C_{37} , with a dominance of odd-carbon-numbered members, and a homologous series of *iso*-alkanes, in the thiourea adduct of the fraction of branched and cyclic alkanes only isoprenoid aliphatic alkanes 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane) and 2,6,10,14-tetramethylhexadecane (phytane), as well as the C_{27} , C_{28} and C_{29} steranes of the 5 α H-series, were identified².

The thiourea non-adduct of the alkane fraction has not been studied earlier. Investigation of this fraction will be reported in this paper.

EXPERIMENTAL

The *oil shale sample* from Aleksinac was powdered to -100 mesh. It contained **20.44%** organic matter³.

Column chromatography was carried out on silica gel (Kieselgel 60 reinst, 0.063—0.02 mm, Merck), activated at 110°C for 4 h, and on neutral alumina (type 507C, Fluka, Brockmann activity I).

Gas chromatographic (GC) analyses were performed under several different conditions:

1) Packed stainless steel column $3\text{m} \times 3\text{mm}$, with 5% Dexil 300 on Chrom W HP, 80/100 mesh; nitrogen carrier gas, $20\text{ cm}^3/\text{min}$; injector and FID detector temperature $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$; programmed column temperature $100\text{--}330^{\circ}$ at $2\text{--}10^{\circ}/\text{min}$.

2) Capillary column (25m, glass, SE-30); nitrogen carrier gas; Ros injector and FID detector temperature 300° ; programmed column temperature $80\text{--}300^{\circ}$ at $2^{\circ}/\text{min}$.

3) Preparative gas chromatography: stainless steel $2\text{m} \times 6\text{mm}$ column, 3% SE-30 on Varaport 30, 100/120 mesh; hydrogen carrier gas, $60\text{ cm}^3/\text{min}$; injector temperature $290\text{--}310^{\circ}$; TC detector temperature $300\text{--}320^{\circ}$; programmed column temperature $150\text{--}310^{\circ}$.

Mass spectra of the total mixture of branched and cyclic alkanes as well as individual fractions of this mixture, isolated by preparative GC, were taken on a Varian MAT CH-5 mass spectrometer (MS).

Gas chromatographic-mass spectrometric analyses (GC-MS) were carried out on a Varian Aerograph 1200 gas chromatograph (packed column) coupled to a Varian MAT CH-5 mass spectrometer. For GC-MS analyses a system of a capillary GC column coupled to a Kratos MS 25 mass spectrometer was also used.

Infrared spectra (IR) were taken in CCl_4 or in KBr on a Perkin-Elmer 337 spectrometer.

Isolation and analysis of branched and cyclic alkanes

Branched and cyclic alkanes were isolated in two parallel experiments, using two different procedures, according to the scheme as outlined in Fig. 1. The two isolation and identification procedures differed slightly. Different methods were used in order to improve isolation and identification efficiencies.

Two methods were used for isolation of the *bitumen*: (a) 100 h Soxhlet extraction with benzene; and (b) ultrasonic treatment of the shale dispersed in benzene (5 times 10 min; ultrasonic generator Dawe Instruments, type 7530A) followed by 40 h Soxhlet extraction.

Saturated hydrocarbons were isolated in two different ways: (a) by direct silica gel column chromatography of the bitumen (bitumen to SiO_2 ratio 1:100), using petroleum ether ($40\text{--}70^{\circ}$) as eluent; and (b) by preliminary preparation of a *n*-pentane extract of the bitumen (bitumen to *n*-pentane ratio 1:50 at 0° for 64 h) followed by column chromatography of the pentane extract on alumina and silica gel (bitumen: Al_2O_3 : SiO_2 ratio 1:60:200), using petroleum ether as eluent. The chromatography was controlled by IR spectroscopy (100 cm^3 portions).

The *n*-alkanes were separated from the *branched and cyclic alkanes* with molecular sieves 5A Linde (alkanes to molecular sieves ratio 1:30 or 1:60). In one of the experiments the fraction not adsorbed by molecular sieves was purified by urea adduction.

The mixture of branched and cyclic alkanes was treated with thiourea⁴. The thiourea non-adduct was analyzed in this paper. Moreover, in one of the experiments the thiourea non-adduct was further separated with molecular sieves 10X⁵, into two fractions. Investigation of the non-adsorbed fraction will be reported in this paper.

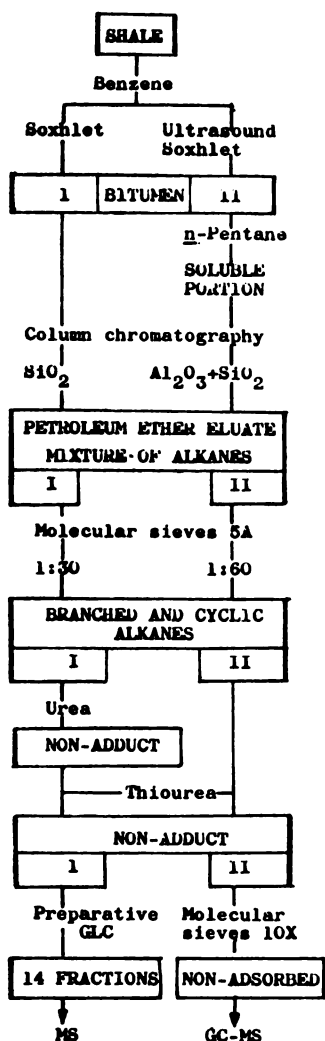


Fig. 1. Isolation scheme

RESULTS AND DISCUSSION

Quantitative data for the two experiments are presented in Table I. The yields in the first experiment were somewhat higher, although the differences were not big. The benzene soluble bitumen of the examined shale sample contained *ca.* 12% of alkanes consisting of over 70% of branched and cyclic alkanes. The thiourea adduct represented practically 50% of the branched/cyclic fraction. A smaller part of the thiourea non-adduct (14%) consisted of molecules which could have been separated with molecular sieves 10X. Under the conditions used for the separations, the molecular sieves 10X non-adsorbed part still contained certain amounts of pristane and phytane (2.5 and 6.5%, respectively).

TABLE I. Quantitative data for the two experiments

	Experiment	
	1	2
Amount of extracted shale, g	891.00	2040.30
Yield of bitumen		
g	2.2401	4.5237
% of total organic matter	1.23	1.09
% of sediment	0.25	0.22
<i>n</i> -Pentane soluble portion		
g	—	3.8691
% of bitumen	—	85.53
Alkane mixture		
g	0.2748	0.5238
% of bitumen	12.27	11.57
Branched and cyclic alkanes		
g	0.2362	0.3744
% of bitumen	10.54	8.28
% of alkanes	85.95	71.47
Urea non-adduct		
g	0.1716	—
% of bitumen	7.66	—
% of branched/cyclic alkanes	72.65	—
Thiourea non-adduct		
g	0.1321	0.1896
% of bitumen	5.89	4.19
% of branched/cyclic alkanes	55.93	50.64
% of alkanes	48.07	36.20
Molecular sieves 10X non-adsorbed		
g	—	0.1609
% of branched/cyclic alkanes	—	3.56
% of alkanes	—	42.97
% of bitumen	—	30.71

The approximate composition of cycloalkanes in the thiourea non-adduct was revealed by comparison of the mass spectrum of the total mixture (Fig. 2) with literature data⁶. In addition to the basic triterpane ion $m/z = 191$, the mass spectrum contained the following ions: m/z 370, 398, 412, 426, and 440, corresponding to molecular ions of triterpanes $C_{27}H_{46}$ to $C_{32}H_{56}$ (Fig. 3, I a-e), except

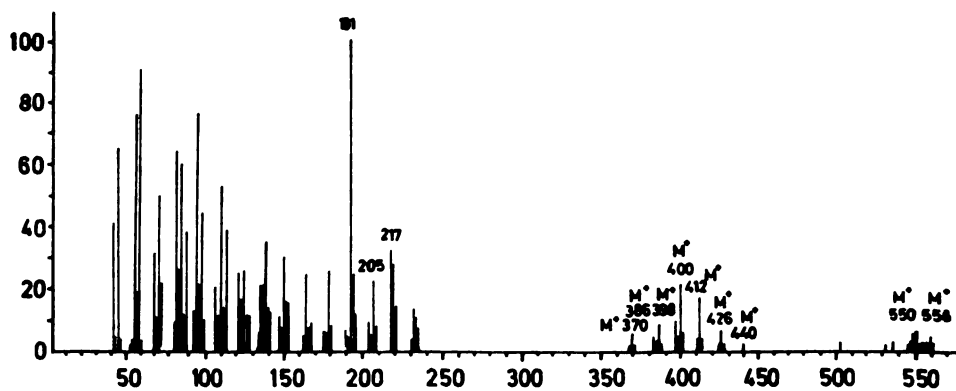


Fig. 2. Mass spectrum of the thiourea non-adduct of the mixture of branched and cyclic alkanes

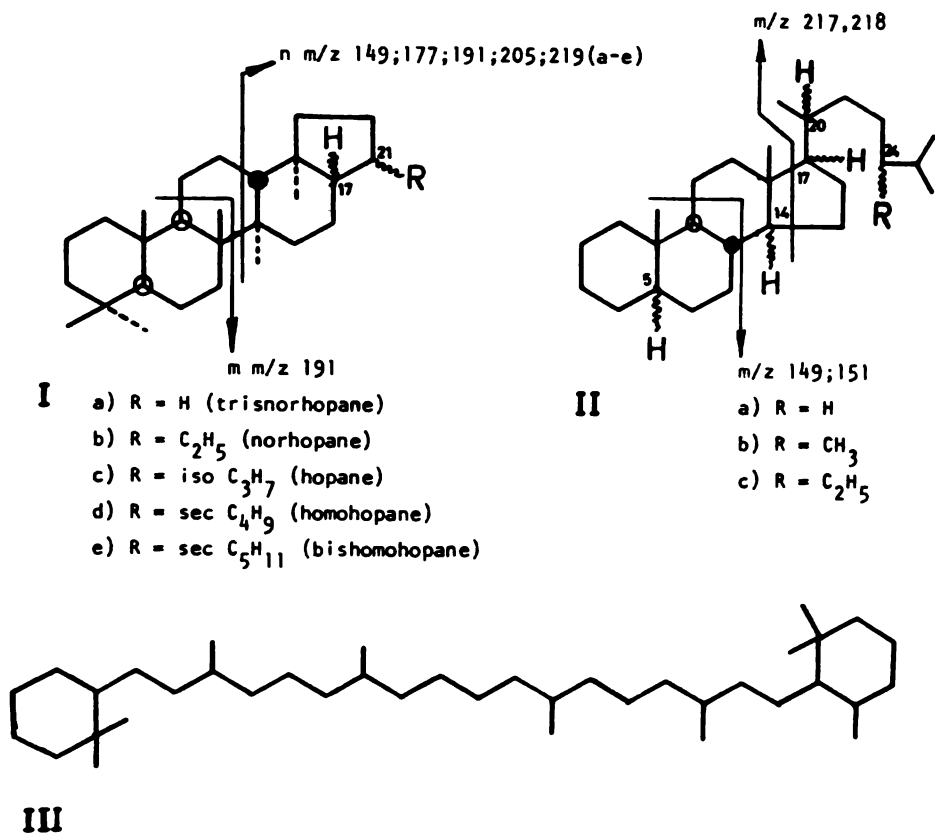


Fig. 3. Identified triterpanes, steranes and tetraterpane

$C_{28}H_{48}$. The sterane basic ion m/z 217, as well as molecular ions of $C_{28}H_{50}$ and $C_{29}H_{52}$ steranes, m/z 386 and m/z 400, respectively (Fig. 3, II b, c), were also

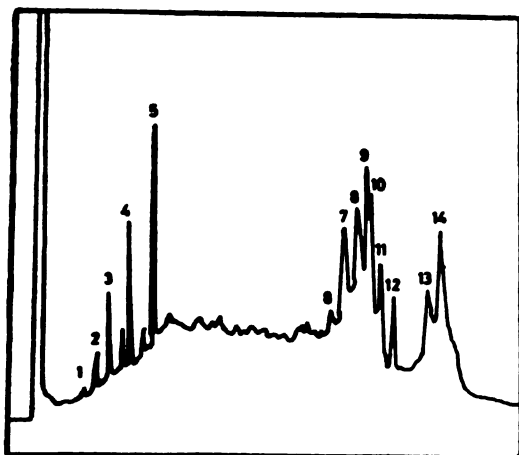


Fig. 4. Gas chromatogram obtained by preparative GC analysis of the thiourea non-adduct from experiment (1)

noticeable. In the region of higher mass fragments, in addition to a series of five ions of even mass, m/z 542—550, the ion of mass m/z 558 was also observed, which corresponded to the molecular ion of perhydro- β -carotane (Fig. 3, III).

The thiourea non-adduct from the first experiment was separated by preparative GC into 14 fractions. GC peaks 1—5, Fig. 4, corresponded to a homologous series of aliphatic isoprenoid alkanes C_{15} — C_{20} , except C_{17} . Molecular ions in the mass spectra of individual GC chromatographic peaks are presented in Table II.

TABLE II. Molecular ions in the mass spectra of GC peaks in Fig. 4

No. of peak in the chroma- togram in Fig. 4	Molecular ions												
	Aliphatic isoprenoid alkanes					Steranes			Triterpanes			Tetra- terpane	
	C_{15} , C_{16} , C_{18} , C_{19} , C_{20}	C_{27} , C_{28} , C_{29}	C_{27} , C_{29} , C_{30} , C_{31} , C_{32}	C_{30}	C_{32}	C_{40}							
1	212												
2	226												
3		254											
4			268										
5				282									
6					372	386	400	370					
7						386	400	370	398				
8						386	400		398	412			
9										412			
10									398	412			
11										412			
12											426		
13												440	
14													542—550 558

The molecular sieves 10X non-adduct, obtained in the second experiment, was analyzed by capillary GC-MS. Most of the mass spectra contained enough data for the determination of the stereochemistry of the sterane and triterpane constituents, i.e. the mode of binding of the rings A/B and C/D with the steranes, and D/E with the triterpanes. The identifications are listed in Table III.

The finding of a number of various C_{28} and C_{29} steranes is not surprising because it is known^{7,8} that, in addition to relatively stable steranes having a configuration of biological precursors, such as $5\alpha H$ (more seldom $5\beta H$), $8\beta H$, $14\alpha H$, $17\alpha H$, $20R$, in ancient sediments thermodynamically more stable isomers may be found. They are formed by epimerization at C-14 ($14\beta H$ i.e. C/D *cis*). Gallegos⁶ and Mulheirn and Ryback⁸ used mass spectrometry for differentiating isomers at C-5 and C-14. Thus, in the mass spectra of steranes having rings A/B in *trans* position ($5\alpha H$), the intensity of the fragmentation ion m/z 151 is smaller than the intensity of m/z 149, so that the ratio of these two intensities is 0.12—0.40, while with the A/B *cis* ($5\beta H$) steranes the ratio m/z 151/149 is greater than 1. The mode of binding of C/D sterane rings may be established on the basis of the ratio of intensities of fragmentation ions m/z 217 and 218: for C/D *trans* ($14\alpha H$) m/z 218/217 is 0.40—0.80, and for the C/D *cis* ($14\beta H$) this ratio is above 1. Mass spectra having m/z 218/217 ratio between 0.80 and 1 were attributed to a mixture of $14\alpha H$ and $14\beta H$ isomers. In a similar way mixtures of isomers $5\alpha H$ and $5\beta H$ ^{7,8} gave spectra with m/z 151/149 ratio 0.40—1.

TABLE III. Mass spectrometric identifications of steranes and triterpanes

	Number of peak in the capillary GC chromatogram												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Steranes	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₈	C ₂₉	C ₂₉	C ₂₉	4-Me C ₂₉						
Ratio of intensities of fragmentation ions <i>m/z</i> 151/149	0.40	0.64	0.15	0.33	0.36	0.25							
218/217	0.78	1.21	0.76	1.40	0.83	0.72							
Kind of linkage of the rings													
A/B	trans	trans + cis	?	trans	trans	trans							
(H—5)	(α)	(α+β)		(α)	(α)	(α)							
C/D	trans	cis	trans	cis	trans	trans							
(H—14)	+ cis (α+β)	(β)	+ cis (α+β)	(β)	+ cis (α+β)	(α)							
Triterpanes		C ₂₇	C ₂₇				C ₂₉	C ₃₀	C ₂₉ C ₃₀	C ₃₀ C ₃₁	C ₃₀ C ₃₁	C ₃₁	C ₃₂
Ratio of intensities of fragmentation ions <i>m/z</i> 191/ <i>n</i>		1.55	0.60				1.26	—	1.69	5.3	3.9	0.64	1.38
Kind of linkage of the rings													
D/E		cis	?				cis	—	?	?	?	trans	cis
(H—17)		(α)					(α)					(β)	(α)

Comparison of MS data from Table III with literature data showed that all C₂₇ to C₂₉ sterane mixtures contained at least one C/D *cis* (14βH) isomer: peaks 1, 3 and 5 contained mixtures of C/D *cis* and C/D *trans* isomers (*m/z* 218/217 = 0.76—0.83) while peaks 2 and 4 consisted of only C/D *cis* isomers of C₂₈ and C₂₉ steranes (*m/z* 218/217 = 1.21 and 1.40, respectively).

One of the C/D *cis* isomers of both C₂₈ and C₂₉ steranes had shorter retention times than the corresponding C/D *trans* isomer. This corroborated literature data⁷: isomers having configuration of precursor biolipid molecules have the longest retention times.

Except in peak 2 (Table III), which contained a mixture of A/B *trans* (5αH) and A/B *cis* (5βH) sterane isomers, A/B *cis* sterane isomers were not identified. This may be explained by the fact that 5βH isomers are more rarely found in biolipids than the 5αH isomers. Moreover, 5βH isomers are thermodynamically less stable than the 5αH isomers, so that one should not expect their genesis in any considerable amount in the course of maturation changes.

Only one methyl-sterane, C₃₀H₅₄, was identified on the basis of the mass spectrum of peak 8, which, in addition to fragmentation ions distinctive for C₃₀ triterpanes, contained the ion *m/z* 163, characteristic for methyl-steranes. 4-Methyl-steranes were identified in the Messel shale, a Miocene lacustrine sediment, together with the corresponding 3-ketones and 3-alcohols⁹.

According to GC-MS analysis (Table III), the triterpane fraction contained all the members of the hopane homologous series from C₂₇ to C₃₂, except C₂₈. More specifically, the triterpane fraction consisted of two isomers of C₂₇ and C₂₉,

four isomers of C_{30} , three isomers of C_{31} , and one isomer of C_{32} triterpanes. Identifications of individual stereoisomers were based on a known fact¹⁰ that isomers with all rings in *trans* position (these isomers are found in biolipids) give, in principle, mass spectra in which the fragmentation ion n is of a higher intensity than the fragmentation ion m (Fig. 3, I), and that with D/E *cis* ($17\alpha H$) isomers the ratio of intensities is $m/n > 1$. Stereoisomers characteristic for biolipid triterpanes, $17\beta H$, $21\beta H$, are thermodynamically unstable, because the *trans* position of rings D and E produces a deformation of ring E, as a consequence of mutual interaction of the methyl group at C-18 and the aliphatic chain at C-21. Epimerization of the chiral centre at C-17 produces stable $17\alpha H$, $21\beta H$ stereoisomers, without steric hindrance. Stable isomers were found in many crude oils, ancient sediments and recent matured sediments¹⁰⁻¹². Therefore they could be called geolipid triterpanes and may be used as diagenetic-maturation indicators. The finding of $17\alpha H$, $21\beta H$ (D/E *cis*) C_{29} — C_{31} triterpanes in recent sediments, e.g., in a lacustrine sediment in England and a marine sediment in the Baltic sea^{1,2} represents an exception and provides a basis for assumption that $17\alpha H$ configuration may be formed in early diagenetic stages in some geological environments⁹.

On the basis of mass spectra it was not possible in this paper to determine the configuration of the rings D/E for the C_{27} triterpanes of peak 3, C_{29} triterpanes of peak 9, and C_{31} triterpanes of peaks 10 and 11, because of the presence of another compound in the same peaks, producing the same fragmentation ions. Four isomers of the triterpane C_{30} suggested that in addition to the less stable $17\beta H$, $21\beta H$ -hopane isomer, the more stable $17\alpha H$, $21\beta H$ -hopane and $17\beta H$, $21\alpha H$ -moretane, the mixture contained one more C_{30} pentacyclic triterpane, probably lupane, whose mass spectrum does not differ much from mass spectra of compounds of the hopane series. However, for a more reliable identification of these four C_{30} triterpanes a more efficient GC column should be necessary, as well as authentic compounds for GC coinjection.

The identification of the tetraterpane perhydro- β -carotane was based on the retention time and mass spectrum of peak 14 (Table III). According to the identified tetraterpane, the Aleksinac shale was more like the Eocene Green River shale which also contained perhydro- β -carotane^{4,6}, than the Miocene Messel shale in which acyclic lycopane was identified⁹. Such differences probably originate in different participation of various carotenoids in the biolipids of the flora and fauna whose remains were incorporated into the sediments.

CONCLUSIONS

Branched and cyclic alkanes isolated from the hydrocarbon fraction of the bitumen from Aleksinac shale represent a very complex mixture. The main components were shown to be aliphatic and polycyclic isoprenoid compounds. Among the aliphatic isoprenoid alkanes, all the members of the C_{15} to C_{20} homologous series were identified, except the C_{17} alkane: 2,6,10-trimethyl-dodecane (farnesane), -tridecane, and -pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-pentadecane (pristane), and -hexadecane (phytane). The following polycyclic isoprenoid compounds were identified: C_{27} to C_{29} steranes, methyl- C_{29} sterane, pentacyclic C_{27} to C_{32} triterpanes (except C_{28}) of the hopane and probably lupane type, and the bicyclic tetraterpane perhydro- β -carotane.

The identified isoprenoid hydrocarbons, as biological indicators, provide a reliable organic-geochemical proof of biogenic origin of the bitumen constituents of the Aleksinac shale organic matter. Moreover, the composition of identified alkanes suggests that the sedimentation environment was rich in high plants whose remains contained precursors such as phytol from chlorophyll, phytosterols, triterpenoids and carotenoids.

However, it is quite possible that a certain number of identified triterpanes of hopane type originate in lower, procaryotic organisms. Hopane oxygen compounds were identified recently in such organisms¹⁰. Procaryotic organisms might have taken part in early diagenetic microbiological transformations of the sedimented organic matter.

On the basis of the identified thermodynamically stable sterane and triterpane stereoisomers, nonspecific for biological molecules: 5 β H, 14 β H-ergostane, 5 α H, 14 β H-cholestane and -sitostane, 17 α H, 21 β H-trisnorhopane, -norhopane and -bis-homohopane, it is possible to speculate about the type of later diagenetic-maturation changes of the organic matter of Aleksinac shale.

Acknowledgements. The authors thank Mrs. Ljiljana Galebović for the infrared spectra, Mr. Predrag Rajković for the GC-MS spectra, and Dr André Ambler for the capillary GC-MS spectra. This work was supported in part by the Research Fund of the S.R. Serbia (Yugoslavia).

ИЗВОД

ИЗОПРЕНОИДНИ УГЉОВОДОНИЦИ У АЛЕКСИНАЧКОМ БИТУМИНОЗНОМ ШКРИЉЦУ

МИРЈАНА ШАБАН, ЖИВОСЛАВ ТЕШИЋ И ДРАГОМИР ВИТОРОВИЋ

Хемички институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Нађено је да су алифатични и полициклични изопреноидни алкани главни састојци фракције рачвастих и цикличних алкана битумена алексиначког шкриљца. Од алифатичних изопреноидних алкана идентификовани су сви чланови хомологог низа од C₁₅ до C₂₉, сем C₁₇, а од полицикличних изопреноидних алкана C₂₇-C₂₈ стерани, метил-C₂₈ стеран, пентациклични C₂₇-C₂₈ тритерпани хопановог и лупановог типа, сем C₂₈, и бидициклични тетратерпан перхидро- β -каротан. Дате су претпоставке о биолошком и геохемијском пореклу идентификованих једињења.

(Примљено 16. марта 1983)

REFERENCES

1. A. L. Burlingame, P. Haug, T. Belsky, M. Calvin, *Proc. Nat. Acad. Sci. US* **54**, 1406 (1965); J. R. Hills, G. W. Smith, E. V. Whitehead, *J. Inst. Petrol.* **57**, 127 (1970); W. Henderson, V. Wollrab, G. Eglinton, *Chem. Commun.* 710 (1968)
2. D. Vitorović, M. Šaban, *J. Chromatogr.* **60**, 147 (1972); M. Šaban, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade, Belgrade 1975
3. S. Jovanović, D. Vitorović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **17**, 347 (1952)
4. M. T. J. Murphy, A. McCormick, G. Eglinton, *Science* **151**, 1040 (1967)
5. E. V. Whitehead, in *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B. Tissot, F. Biennet, eds.), Technip, Paris 1975, p. 225
6. E. J. Gallegos, *Anal. Chem.* **43**, 1151 (1971)

7. A. A. Petrov, S. D. Pustilnikova, N. N. Abryutina, G. R. Kagramanova, *Neftekhimiya* **26** 1 (1976)
8. L. J. Mulheirn, G. Ryback, in *Advances in Organic Geochemistry 1975* (R. Campos, J. Goni eds.), Enadisma, Madrid 1977, p. 173; L. J. Mulheirn, G. Ryback, *J. C. S. Chem. Comm.* 886 (1974)
9. B. J. Kimble, J. R. Maxwell, R. P. Philp, G. Eglinton, P. Albrecht, A. Ensminger, P. Arpino, G. Ourisson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1165 (1974)
10. A. Ensminger, A. van Dorsselaer, C. Spyckerelle, P. Albrecht, G. Ourisson, in *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B. Tissot, F. Bienner, eds.), Technip, Paris 1975, p. 245
11. A. Ensminger, P. Albrecht, G. Ourisson, B. Tissot, in *Advances in Organic Geochemistry 1975* (R. Campos, J. Goni, eds.), Enadisma, Madrid 1977, p. 45
12. A. van Dorsselaer, A. Ensminger, C. Spyckerelle, M. Dastillung, O. Sieskind, P. Arpino, P. Albrecht, G. Ourisson, W. P. Brooks, J. S. Gaskell, J. B. Kimble, P. R. Philp, J. R. Maxwell, G. Eglinton, *Tetrahedron Letters* **14**, 1349 (1974).

EXPERIMENTAL EVALUATION OF CYBOTACTIC BEHAVIOR OF
 ALKYL HALIDE LIQUIDS IN SPHERICAL AND CHAIN-LIKE DILUENT
 SOLVENTS

C.-F. CHIEN and R. J. LAUB*

Department of Chemistry, San Diego State University, San Diego, CA 92182, U.S.A.

(Received 7 March 1983)

GLC-based liquid-gas activity γ_A^∞ and partition K_R^0 coefficients are presented for aliphatic, alicyclic, aromatic, and chloroaliphatic solutes (A) at infinite dilution with nine blends each of *n*-octadecane (OD) and tetra-*n*-butyltin (TBT) solvents (B) with *n*-hexadecyl iodide (HDI) additive (C) over the volume-fraction range $\phi = 0$ to 1 at 35° to 45°C. The fully-corrected activity coefficients of *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, and benzene solutes with the pure phases OD and HDI agree to within ± 1 –2% with those published elsewhere. The range of γ_A^∞ covers 0.671 (cyclohexane with TBT) to 1.815 (1,2-dichloroethane with OD); the solute-solvent interactions hence span modestly negative to positive deviations from ideality. Plots of $K_{R(M)}^0$ ($M = B + C$) against ϕ_B are everywhere curved positively, although the extent of deviations from linearity nowhere exceeds 2%. The curves for combinations of HDI additive with the pseudo-spherical medium TBT are virtually indistinguishable from those found for HDI with the pseudo-linear solvent OD; that is, cybotactic behavior of the former system could not be detected. The experimental interaction parameters $\chi_{C(B)}$ cover only a small range (0.111 for *n*-pentane with OD/TBT to 0.646 for dichloromethane with OD/HDI) which nevertheless present discernible trends.

Conventional treatments¹ of ternary non-electrolyte blends A + B + C (with A at infinite dilution) result quantitatively in equations of the general form²:

$$\ln K_{R(M)}^0 = \phi_B \ln K_{R(B)}^0 + \phi_C \ln K_{R(C)}^0 + (\bar{V}_A/\bar{V}_C) \chi_{C(B)} \phi_B \phi_C \quad (1)$$

where $K_{R(M)}^0$ ($M = B + C$) is the liquid-gas partition coefficient of solute A at infinite dilution with blends of the solvents B and C of volume fractions ϕ , and where $K_{R(i)}^0$ ($i = B$ or C) pertains to a pure liquid. V_i ($i = A$ or C) is a molar volume, and $\chi_{C(B)}$ is a Flory-type interaction parameter³ for C with B. In all instances other than those pertaining to *n*-alkanes, values of χ are derived from experimental data as empirically-fitted parameters.

In contrast to the above, Laub, Purnell, and Vargas de Andrade^{4,5} demonstrated that the bulk of published data support within only moderate limits of approximation the simple relation

$$K_{R(M)}^0 = \phi_B K_{R(B)}^0 + \phi_C K_{R(C)}^0 \quad (2)$$

Since eqn. (2) was shown to apply to several thousand ternary mixtures, including blends of *n*-alkanes⁶ to those exhibiting consolute temperature⁷, Laub and Purnell christened the relation the diachoric solutions hypothesis and the extension of it to molecular complexing the microscopic partition (MP) theory of solutions⁵. Experiment^{2,8} has since shown that even in those instances where plots of $K_R^0(\phi)$ of indisputable accuracy⁹ against ϕ are curved, supposition e.g. of self-association of one of the solvent components¹⁰ with appropriate extension of eqn. (2) provides fits of the $K_R^0(\phi)$ data for interactive (haloalkane, aromatic) as well as supposed inert (alkane) solutes to better than $\pm 1.5\%$. In contrast, extension of eqn. (1) to include stoichiometric 1:1 or 2:1 association of A or B with C fails to converge for the same systems, even with arbitrarily-chosen values of association constants taken at intermediate solvent compositions^{2,8,11}.

Of the arguments voiced in opposition¹² to eqn. (2), presumably the most telling is that it can be derived only on the basis that B and C are completely ideal or completely immiscible. Furthermore, while molecular aggregation (cybotaxis) has been observed in systems of liquid crystals¹³, soap solutions¹⁴ and other mixture types¹⁵, the phenomenon has not heretofore been thought to apply to those (simple) systems considered in refs. 4 and 5. Moreover, difficulties frequently arise in experimental utilization¹⁶ and associated data treatments¹⁷ of small-molecule solvents considered "appropriate" for direct evaluation of the premise of aggregation. Generally, such materials are volatile and/or give rise to gas-liquid interfacial (Gibbs) adsorption. Exceptions to this appear to be *n*-alkyl iodide liquids. For example, the low-angle x-ray diffraction studies by Brady¹⁸ suggest that *n*-octyl iodide in the pseudo-spherical medium decalin is aggregated in concentrations as low as 5 mol % to the extent of about 80%. Aggregation is also said to reach completion for *n*-alkyl iodides of ten to twenty carbon atoms for which the integrated scattering intensity per mole fraction of halogen is essentially constant. Aggregation was not observed, however, when a pseudo-linear (e. g. *n*-alkane) solvent was employed. We therefore chose in this work to examine blends of *n*-hexadecyl iodide (HDI) additive (C) with the solvents (B) tetra-*n*-butyltin (TBT) and *n*-octadecane (OD), the former representing a nearly spherical medium while the latter exists as chains which are taken to be similar in configuration to HDI. For comparative purposes, mixtures of TBT with OD were also examined, where in each case eleven compositions ranging from $\phi=0$ to 1 were used. The solute probes chosen for the study include aliphatic (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane), alicyclic (cyclohexane, methylcyclohexane), aromatic (benzene, toluene), and chloroaliphatic (dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane) hydrocarbons over the temperature range 35°—45°C (for which solvent volatility is negligible). The results obtained here thus provide further and important supplemental evidence regarding eqns. (1) and (2), since the solute-solvent combinations range from those where some form of hydrogen-bonding would ordinarily be anticipated to those for which little if any specific interactions can be envisaged. The importance of this assessment with regard to analytical applications of eqn. (2) (e. g. ref. 12) thus is likely also to be significant.

EXPERIMENTAL SECTION

The equipment, techniques, and procedures relevant to high-precision data acquisition by glc have been presented elsewhere^{9,16}; the instrument utilized in this work was identical to that reported by us previously⁸. Tetra-*n*-butyltin (TBT) was obtained from Aldrich and was

distilled under vacuum prior to use. *n*-Octadecane (OD) from ChemSamCo., *n*-hexadecyl iodide (HDI) from Pfaltz and Bauer, and the solutes (reagent-grade) were employed as received. Packings of θ -increment of 0.1 from $\theta_B = 0$ to 1 were prepared by rotary evaporation with 60/80-mesh Chromosorb G (acid-washed; treated with dimethylchlorosilane) and were displaced by suction into 6-mm i.d. tubes of stainless steel or nickel of length 1 to 2 m. The total mass of column liquid (ca. 5% w/w throughout) was assessed for each column to $< \pm 1\%$ relative standard deviation by ashing (mixtures of HDI/OD) or by exhaustive extraction followed by ashing of the extracted support (mixtures of HDI/TBT and of OD/TBT). Columns containing liquid loadings of 10% w/w of TBT, HDI, and OD were routinely employed to test for gas-liquid interfacial adsorption as well as sample size effects; the partition coefficients obtained corresponded to within experimental error with those found with the lighter loadings, and all peaks were symmetric.

The properties of the pure compounds are listed in Table I, the solute and solvent molar volumes and Antoine constants being taken from the compilations of Dreisbach¹⁹ and Boublik Fried, and Hala²⁰. Solute second virial coefficients B_{AA} were calculated as usual from the relation of Guggenheim and Wormald²¹

$$B_{AA} = V_0 \left[0.430 - 0.886 \left(\frac{T_c}{T} \right) - 0.694 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 0.0375 (n-1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4.5} \right] \quad (3)$$

TABLE I. Properties of the Pure Compounds at 35° — 45°C

compound	$V/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			p°/torr			$-B_{AA}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		
	35°	40°	45°	35°	40°	45°	35°	40°	45°
<i>n</i> -pentane	118.0	118.9	119.9	732.5	867.2	1020	1099	1055	1013
<i>n</i> -hexane	133.5	134.4	135.4	229.5	279.4	337.7	1726	1650	1579
<i>n</i> -heptane	149.3	150.3	151.2	73.82	92.51	114.9	2585	2462	2348
cyclohexane	110.1	110.7	111.4	150.5	184.7	224.9	1544	1479	1420
methylcyclohexane	129.8	130.5	131.3	73.62	91.57	113.0	2081	1987	1900
benzene	90.50	91.07	91.63	148.3	182.8	223.5	1351	1294	1242
toluene	108.0	108.6	109.2	46.78	59.14	74.12	2154	2055	1962
dichloromethane	65.45	65.92	66.40	639.6	766.7	913.1	623.5	600.3	578.5
chloroform	81.04	81.22	81.41	291.3	352.8	424.2	1107	1062	1019
carbon tetrachloride	98.31	98.92	99.54	176.0	214.9	260.6	1537	1469	1406.1
1,2-dichloroethane	80.38	80.86	81.35	124.8	154.8	190.5	1074	1029	986.1
<i>n</i> -octadecane	330.0	331.4	332.8						
tetra- <i>n</i> -butyltin	334.6	336.1	337.5						
<i>n</i> -hexadecyl iodide	317.9	319.2	320.4						

where the critical volume V_0 and temperature T_0 were taken from ref. 19 and where the carbon number n was estimated after the fashion of McGlashan and Potter²².

Solute retentions were converted to fully-corrected partition coefficients via the relation (e.g. ref. 16)

$$K_R = jF_0 t'_n / V_S \quad (4)$$

where j is the James-Martin carrier (helium) compressibility correction factor, F_0 is the volume flow rate adjusted to the column temperature, t'_n is the adjusted retention time, and V_S is the column liquid-phase volume. Evaluation of the densities of pure and blended solvents with a Mettler Paar DMA 45 density meter failed to reveal mixing volumes of in excess of 0.1%, whence the relation

$$\rho_M = \theta_B \rho_B^\circ + \theta_C \rho_C^\circ \quad (5)$$

was employed to calculate V_S . Since the carrier was helium at less than 1 atm inlet gauge pressure, cross virial corrections were trivial and measured partition coefficients K_R corresponded to those at zero column pressure drop K_R° . Plots of $\ln K_R^\circ$ against T^{-1} were used to temperature-smooth the data, where only rarely (dichloromethane, *n*-pentane solutes; $K_R^\circ < 100$) did the linear least-squares regression correlation coefficients r fall below 0.9995. Fully-corrected solute activity coefficients at infinite dilution γ_A^∞ were then calculated from the relation

$$K^{\circ} = \frac{RT}{\bar{V}_s p_A^{\circ} \gamma_A^{\infty}} \exp \left[- \frac{(B_{AA} - \bar{V}_A) p_A^{\circ}}{RT} \right] \quad (6)$$

where \bar{V}_s and \bar{V}_A are molar volumes and where p_A° is the solute bulk vapor pressure.

RESULTS

We report in Table II the partition coefficients of all solutes at the indicated temperatures with each pure phase and with nine blends each of TBT/OD, HDI/OD, and HDI/TBT. In order to assess the accuracy of the data of this study, we compare

TABLE II. Solute Partition Coefficients with Indicated Pure and Blended Solvents at 35°C to 45°C

A. Tetra- <i>n</i> -butyltin (TBT)/ <i>n</i> -Hexadecyl Iodide (HDI): 35°C											
solute	ϕ_{TBT}										
	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.501	0.600	0.700	0.800	0.897	1
<i>n</i> -pentane	79.82	82.82	84.73	87.60	90.09	91.47	93.41	95.32	97.32	99.17	99.62
<i>n</i> -hexane	243.5	252.0	257.0	266.0	273.8	275.4	283.6	288.6	293.1	298.0	301.4
<i>n</i> -heptane	726.9	753.7	770.2	796.5	815.1	823.1	847.4	859.8	873.5	883.9	890.3
cyclohexane	480.5	493.1	503.7	519.8	530.7	536.2	546.7	556.6	561.2	567.4	572.8
methylcyclohexane	947.9	972.1	991.2	1022	1043	1053	1074	1093	1103	1116	1122
benzene	527.2	526.2	516.4	512.2	502.0	492.6	486.2	476.2	459.8	447.8	440.9
toluene	1701	1691	1657	1638	1604	1550	1525	1481	1435	1387	1353
dichloromethane	105.9	104.9	103.7	101.0	99.69	96.47	94.47	91.89	89.21	86.67	85.95
chloroform	289.4	288.1	284.1	281.9	278.4	271.4	266.8	263.1	254.1	249.9	245.9
carbon tetrachloride	472.6	481.2	480.8	486.7	487.9	487.9	486.3	485.8	481.6	481.3	481.0
1,2-dichloroethane	390.7	385.5	377.0	370.7	362.2	349.2	340.5	331.3	317.8	308.9	305.1

B. Tetra- <i>n</i> -butyltin (TBT)/ <i>n</i> -Hexadecyl Iodide (HDI): 40°C											
solute	ϕ_{TBT}										
	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.501	0.601	0.700	0.800	0.897	1
<i>n</i> -pentane	68.82	71.44	72.56	75.75	77.41	78.99	80.74	82.51	83.75	85.64	86.50
<i>n</i> -hexane	204.2	211.3	214.9	223.6	228.6	231.2	237.9	241.1	245.7	249.7	251.9
<i>n</i> -heptane	592.0	613.0	625.8	648.7	662.0	669.6	688.8	699.3	709.2	717.7	721.6
cyclohexane	399.7	410.9	419.7	432.9	441.2	444.6	454.9	462.5	466.4	471.3	474.5
methylcyclohexane	774.7	795.6	812.3	837.5	853.1	859.3	879.5	893.3	900.9	910.8	913.9
benzene	438.4	435.3	429.2	426.0	417.7	409.5	403.8	397.1	384.7	374.7	367.8
toluene	1365	1360	1330	1319	1291	1249	1231	1199	1159	1123	1095
dichloromethane	91.70	90.82	88.88	87.66	86.13	83.56	81.87	79.53	76.99	74.97	74.76
chloroform	243.7	242.2	238.5	237.5	234.4	228.4	225.6	221.7	214.1	211.0	207.8
carbon tetrachloride	394.5	399.3	400.4	405.0	405.8	406.3	405.4	405.7	401.7	401.3	401.7
1,2-dichloroethane	326.8	321.9	314.8	310.6	303.2	293.0	286.1	278.3	267.4	260.5	257.2

C. Tetra- <i>n</i> -butyltin (TBT)/ <i>n</i> -Hexadecyl Iodide (HDI): 45°C											
solute	ϕ_{TBT}										
	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.501	0.601	0.700	0.800	0.897	1
<i>n</i> -pentane	59.61	61.90	62.45	65.80	66.83	68.52	70.11	71.75	72.41	74.29	75.44
<i>n</i> -hexane	172.2	178.1	180.7	189.0	192.0	195.1	200.7	204.2	207.2	210.4	211.8
<i>n</i> -heptane	485.2	501.8	511.7	531.1	541.2	548.3	563.5	572.5	579.6	586.6	588.7
cyclohexane	334.4	344.3	351.7	362.6	368.9	370.7	380.7	386.6	389.9	393.7	395.4
methylcyclohexane	637.1	655.2	670.0	690.4	701.9	705.5	724.5	734.5	740.8	748.0	749.4
benzene	366.7	362.3	358.9	356.3	349.6	342.5	337.3	333.1	323.6	315.2	308.5
toluene	1103	1101	1075	1070	1046	1014	1001	976.8	942.0	915.9	892.6
dichloromethane	79.76	79.01	76.56	76.43	74.76	72.71	71.27	69.15	66.74	65.16	65.32
chloroform	206.4	204.8	201.3	201.1	198.3	193.2	191.8	187.9	181.5	179.1	176.5
carbon tetrachloride	331.1	333.3	335.4	339.1	339.4	340.3	339.9	340.8	337.0	336.5	337.4
1,2-dichloroethane	274.9	270.4	264.4	261.7	255.2	247.1	241.7	235.1	226.2	220.9	218.0

Continued on next page

D. *n*-Octadecane (OD)/*n*-Hexadecyl Iodide (HDI): 35°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.100	0.200	0.296	0.393	0.501	0.601	0.697	0.801	0.899	1
<i>n</i> -pentane	79.82	81.97	83.52	86.21	89.22	91.24	92.75	94.48	97.10	97.11	97.67
<i>n</i> -hexane	243.5	252.5	257.4	265.1	271.1	278.4	284.4	290.4	293.7	297.4	299.2
<i>n</i> -heptane	726.9	759.6	775.0	794.5	816.4	834.8	854.5	872.7	884.5	896.2	905.2
cyclohexane	480.5	491.2	495.7	502.3	505.5	513.7	518.3	523.1	524.4	526.5	526.7
methylcyclohexane	947.9	974.4	984.5	1004	1015	1030	1049	1062	1068	1072	1076
benzene	527.2	524.9	512.5	506.6	492.5	483.1	470.9	459.9	442.5	426.0	413.7
toluene	1701	1700	1661	1640	1600	1574	1545	1504	1451	1395	1354
dichloromethane	105.9	106.0	99.54	97.43	93.41	92.20	87.85	84.04	79.99	76.18	72.99
chloroform	289.4	286.7	277.1	268.7	262.1	254.2	246.2	237.0	228.0	216.9	209.2
carbon tetrachloride	472.6	478.3	472.3	471.2	467.7	467.1	465.2	459.0	453.6	452.5	440.8
1,2-dichloroethane	390.7	383.7	369.6	354.4	340.7	328.5	316.5	301.8	287.5	270.7	258.7

E. *n*-Octadecane (OD)/*n*-Hexadecyl Iodide (HDI): 40°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.100	0.199	0.297	0.393	0.501	0.601	0.697	0.801	0.899	1
<i>n</i> -pentane	68.81	70.59	72.70	74.46	76.43	77.81	80.04	81.45	83.20	84.06	84.90
<i>n</i> -hexane	204.2	211.1	215.7	221.6	226.6	231.7	237.9	241.9	245.8	248.7	250.7
<i>n</i> -heptane	592.0	617.3	629.4	645.9	662.2	675.5	694.5	708.9	718.3	725.7	733.9
cyclohexane	399.7	409.7	412.5	418.3	421.9	426.9	433.9	436.3	437.6	439.3	438.4
methylcyclohexane	774.7	797.3	805.9	819.8	830.5	843.4	859.2	868.5	873.4	876.7	880.1
benzene	438.4	436.0	425.2	420.0	409.8	399.5	392.4	382.7	370.6	358.2	346.7
toluene	1365	1366	1335	1320	1292	1264	1245	1213	1176	1132	1096
dichloromethane	91.70	91.06	85.56	84.33	80.64	78.54	76.12	73.27	69.10	66.41	63.50
chloroform	243.7	240.5	232.5	227.6	221.2	214.3	208.2	201.9	192.8	185.7	177.3
carbon tetrachloride	394.5	397.7	393.8	392.5	391.2	389.8	387.2	384.8	379.3	376.8	368.9
1,2-dichloroethane	326.9	320.0	308.3	297.5	286.9	275.8	265.5	255.7	241.8	230.8	218.4

F. *n*-Octadecane (OD)/*n*-Hexadecyl Iodide (HDI): 45°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.100	0.199	0.297	0.393	0.501	0.601	0.697	0.801	0.894	1
<i>n</i> -pentane	59.60	61.07	63.56	64.60	65.79	66.69	69.39	70.54	71.63	73.10	74.12
<i>n</i> -hexane	172.2	177.5	181.7	186.3	190.5	193.9	200.1	202.7	206.8	209.1	211.3
<i>n</i> -heptane	485.2	504.9	514.5	528.6	540.7	550.3	568.2	579.7	587.1	591.6	599.0
cyclohexane	334.4	343.7	345.3	350.4	354.2	356.8	365.3	366.0	367.3	368.6	366.9
methylcyclohexane	637.1	656.4	663.9	673.9	684.1	694.7	708.3	715.2	719.0	721.8	724.1
benzene	366.7	364.3	354.8	350.3	343.0	332.4	328.8	320.3	312.1	302.9	292.1
toluene	1103	1105	1081	1070	1050	1022	1010	985.6	958.7	924.5	892.9
dichloromethane	79.76	78.61	73.90	73.32	69.94	67.26	66.26	64.16	59.97	58.15	55.48
chloroform	206.4	202.9	196.2	193.8	187.6	181.7	177.1	172.8	163.9	159.8	151.1
carbon tetrachloride	331.1	332.7	330.3	328.9	329.0	327.1	324.1	324.4	318.9	315.5	310.5
1,2-dichloroethane	274.9	268.5	258.7	251.1	242.9	232.8	223.9	217.8	204.5	197.8	185.4

G. *n*-Octadecane (OD)/Tetra-*n*-butyltin (TBT): 35°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.095	0.200	0.300	0.400	0.499	0.600	0.699	0.800	0.900	1
<i>n</i> -pentane	99.62	101.2	102.5	101.6	102.2	100.9	101.2	102.3	101.2	99.74	97.67
<i>n</i> -hexane	301.4	304.2	306.9	307.1	310.0	306.6	308.8	309.6	307.2	303.1	299.2
<i>n</i> -heptane	890.3	900.8	914.6	913.6	920.3	917.4	924.5	929.0	917.2	907.2	905.2
cyclohexane	572.8	571.0	576.1	569.2	569.7	560.7	561.4	554.2	545.6	533.6	526.7
methylcyclohexane	1122	1128	1141	1131	1134	1120	1128	1117	1104	1082	1076
benzene	440.9	432.7	438.3	436.0	436.9	431.6	433.5	430.1	420.3	417.0	413.7
toluene	1353	1340	1361	1365	1370	1369	1384	1384	1358	1351	1354
dichloromethane	85.95	82.59	83.49	81.76	81.33	78.85	79.28	78.13	76.05	73.48	72.99
chloroform	245.9	238.8	240.3	235.2	234.1	228.5	227.3	223.1	219.4	211.6	209.3
carbon tetrachloride	481.0	477.0	478.8	473.9	475.1	466.9	467.9	462.6	455.7	446.3	440.8
1,2-dichloroethane	305.1	294.2	294.6	291.6	286.5	283.1	279.4	275.8	270.7	262.1	258.7

H. *n*-Octadecane (OD)/Tetra-*n*-butyltin (TBT): 40°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.095	0.200	0.300	0.400	0.499	0.600	0.699	0.800	0.900	1
<i>n</i> -pentane	86.50	87.31	87.61	87.30	87.87	87.17	86.96	87.64	86.68	85.95	84.90
<i>n</i> -hexane	251.9	254.8	255.7	256.9	258.5	256.8	257.0	258.1	255.7	253.3	250.7
<i>n</i> -heptane	721.6	732.3	737.6	741.5	746.7	744.3	746.7	751.4	742.6	736.4	733.9
cyclohexane	474.5	476.6	475.8	473.0	472.3	465.5	464.9	460.5	453.2	444.8	438.4
methylcyclohexane	913.9	922.8	924.3	920.6	924.0	914.5	917.3	912.2	898.6	885.5	880.1
benzene	367.8	363.3	363.7	365.0	364.3	361.3	361.7	360.0	352.8	349.7	346.7

Continued on next page

	1095	1088	1097	1107	1110	1109	1117	1121	1104	1096	1096
toluene	74.76	71.66	71.68	71.17	70.40	68.74	68.44	68.00	66.12	64.60	63.50
dichloromethane	207.8	202.2	201.3	199.2	198.6	193.5	193.2	189.6	185.8	180.5	177.3
chloroform	401.7	397.6	396.4	394.9	396.7	389.6	390.7	386.9	380.9	373.7	368.9
carbon tetrachloride	257.2	247.8	246.0	245.6	242.6	238.8	236.3	233.2	228.0	222.3	218.4

I. *n*-Octadecane (OD)/Tetra-*n*-butyltin (TBT): 45°C

solute	ϕ_{OD}										
	0	0.095	0.200	0.300	0.400	0.499	0.600	0.699	0.800	0.900	1
<i>n</i> -pentane	75.44	75.68	75.26	75.37	75.94	75.67	75.07	75.47	74.64	74.41	74.12
<i>n</i> -hexane	211.8	214.7	214.3	216.1	216.9	216.3	215.2	216.4	214.1	212.8	211.3
<i>n</i> -heptane	588.7	599.2	598.8	605.8	609.9	607.9	607.2	611.9	605.3	601.7	599.0
cyclohexane	395.4	400.0	395.4	395.3	393.9	388.7	387.3	384.8	387.7	372.9	366.9
methylcyclohexane	749.4	760.0	753.9	754.3	757.8	751.3	751.0	749.7	736.5	729.5	724.1
benzene	308.5	306.7	303.5	307.2	305.5	304.1	303.4	303.0	297.8	295.0	292.1
toluene	892.6	889.4	889.8	904.2	905.1	904.8	907.7	914.1	902.6	895.0	892.9
dichloromethane	65.32	62.46	61.84	62.23	61.21	60.19	59.35	59.44	57.73	57.03	55.48
chloroform	176.5	172.0	169.6	169.6	169.3	164.8	165.1	162.0	158.1	154.8	151.1
carbon tetrachloride	337.4	333.2	330.1	331.0	333.1	327.0	328.1	325.5	320.2	314.7	310.5
1,2-dichloroethane	218.0	209.9	206.6	208.0	206.4	202.5	200.9	198.3	193.0	189.4	185.4

in Table III the fully-corrected activity coefficients of *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, and benzene solutes with HDI and OD phases with those published elsewhere; the level of agreement is everywhere within $\pm 2\%$. Table IV lists the activity coefficients of all solutes with each pure phase at 35°, 40°, and 45°C, where the data range from 0.671 (cyclohexane with TBT; 40°C) to 1.815 (1,2-

TABLE III. Comparison of Pure-Phase Infinite-Dilution Activity Coefficients of Indicated Solutes with *n*-Octadecane (OD) and *n*-Hexadecyl Iodide (HDI) Solvents

solute	γ_A^∞ (OD)		γ^∞ (HDI)
	35°	40°	45°
<i>n</i> -pentane	0.849 0.871 ^a	0.850	1.077 1.095 ^c
<i>n</i> -hexane	0.865 0.877 ^a	0.867 0.876 ^b 0.862 ^c	1.096 1.121 ^c
<i>n</i> -heptane	0.881 0.893 ^a	0.879 0.897 ^b 0.883 ^c	1.126 1.133 ^c
benzene	0.959	0.944 0.966 ^d 0.946 ^e	0.766

^aref 23 ^bcompilation average reported in ref 6 ^cref 8 ^dref 24
calculated from the specific retention volumes reported in
ref 25

TABLE IV. Solute Activity Coefficients γ_A^∞ at Infinite Dilution with *n*-Octadecane (OD), Tetra-*n*-butyltin (TBT), and *n*-Hexadecyl Iodide (HDI) Solvents

solute	γ_A^∞ (OD)			γ_A^∞ (TBT)			γ_A^∞ (HDI)		
	35°	40°	45°	35°	40°	45°	35°	40°	45°
<i>n</i> -pentane	0.849	0.850	0.834	0.824	0.817	0.810	1.080	1.086	1.077
<i>n</i> -hexane	0.865	0.867	0.858	0.847	0.850	0.845	1.106	1.100	1.096
<i>n</i> -heptane	0.881	0.879	0.879	0.883	0.882	0.881	1.138	1.133	1.126
cyclohexane	0.744	0.740	0.734	0.676	0.671	0.674	0.847	0.841	0.838
methylcyclohexane	0.742	0.737	0.738	0.701	0.702	0.702	0.873	0.873	0.869
benzene	0.959	0.944	0.926	0.889	0.874	0.866	0.781	0.775	0.766
toluene	0.924	0.917	0.907	0.912	0.903	0.895	0.763	0.765	0.763
dichloromethane	1.275	1.245	1.211	1.071	1.036	1.018	0.911	0.897	0.874
chloroform	0.972	0.963	0.952	0.817	0.808	0.805	0.730	0.727	0.724
carbon tetrachloride	0.761	0.758	0.751	0.689	0.684	0.682	0.738	0.734	0.732
1,2-dichloroethane	1.815	1.763	1.704	1.524	1.465	1.434	1.250	1.218	1.196

-dichloroethane with OD; 35°C). The types of solute-solvent interaction thus represent only moderate deviations from ideality. We note in addition that with the exception of *n*-heptane, γ_A^∞ for all solutes is less with TBT than with OD, the relative deviations ranging from ca. 2% (*n*-alkanes) to ca. 20% (haloalkanes).

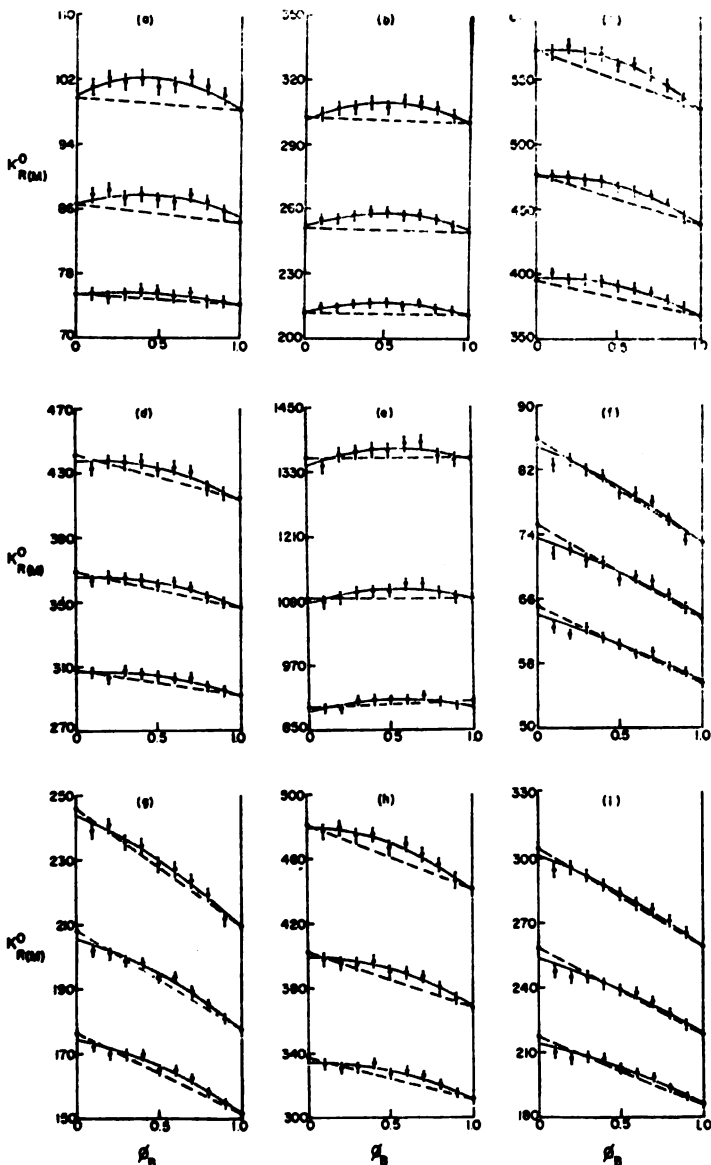


Fig. 1. Plots of $K_{R(M)}^0$ against ϕ_B for blends of *n*-octadecane (B) + tetra-*n*-butyltin (C) with the solutes: (a) *n*-pentane, (b) *n*-hexane, (c) cyclohexane, (d) benzene, (e) toluene, (f) dichloromethane, (g) chloroform, (h) carbon tetrachloride, and (i) 1,2-dichloroethane at 35° (lower curves), 40°, and 45°C. Curves constructed from least-squares fitting of eqn. (7); dashed lines drawn between the respective solute endpoints eqn. (2). Error bars represent $\pm 1\%$.

Shown in Figs. 1—3 are representative plots of $K_{R(M)}^0$ against $\phi_B (= 1 - \phi_C)$ for the indicated solutes with blends of OD+TBT (1), OD+HDI (2), and TBT+HDI (3) at 35°—45°C. The solid lines were in each case constructed from non-weighted least-squares fitting of eqn. (2) in the form^{2,8}:

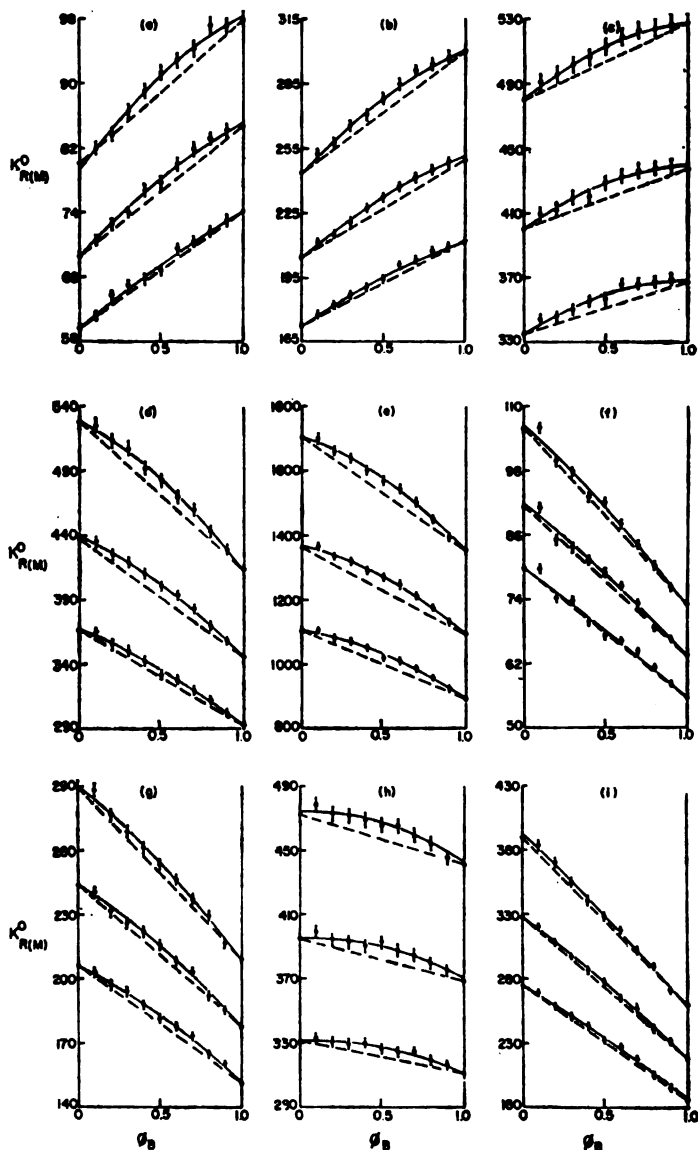


Fig. 2. As in Fig. 1; solvent system is *n*-octadecane (B) + *n*-hexadecyl iodide (C).

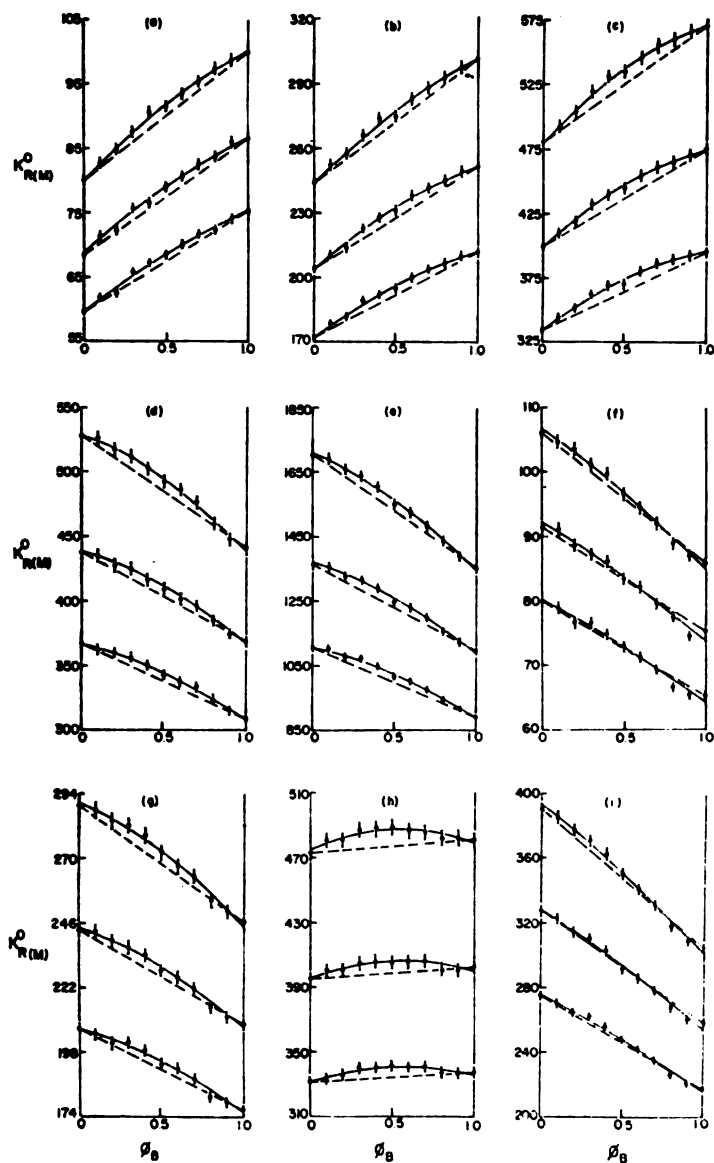


Fig. 3. As in Fig. 1; solvent system is tetra-*n*-butyltin (B) + *n*-hexadecyl iodide (C).

$$\ln K_{R(M)}^0 = u + v\phi_C + w\phi_C^2 \quad (7)$$

where $u = \ln K_{R(M)}^0$, $v = [(\bar{V}_A/\bar{V}_C - \bar{V}_A/\bar{V}_B) + (\chi_{A(B)} - \chi_{A(C)} + (\bar{V}_A/\bar{V}_C)\chi_{C(B)})]$, and $w = -(\bar{V}_A/\bar{V}_C)\chi_{C(B)}$. Only in a very few instances do the data (error bars of $\pm 1\%$) fall beyond the respective curves, and then only for the most volatile of the solutes.

The dashed lines were constructed solely from the end-points ($K_R^0(B)$, $K_R^0(C)$) and without regard to data at intermediate composition.

In order to provide further clarification of the results the data were treated in accordance with what are generally regarded as conventional theories of solutions² :

$$\ln \gamma_A^\infty(B) = \ln(\bar{V}_A/\bar{V}_B) + (1 - \bar{V}_A/\bar{V}_B) + \chi_{A(B)} \quad (8a)$$

$$\ln \gamma_A^\infty(C) = \ln(\bar{V}_A/\bar{V}_C) + (1 - \bar{V}_A/\bar{V}_C) + \chi_{A(C)} \quad (8b)$$

$$\ln \gamma_A^\infty(M) = \ln(\bar{V}_A/\bar{V}_M) + (1 - \bar{V}_A/\bar{V}_M) + \chi_{A(B)} + (\chi_{A(C)} - \chi_{A(B)})\theta_C - (\bar{V}_A/\bar{V}_C) \times \chi_{C(B)}\theta_B\theta_C. \quad (8c)$$

The interaction parameters $\chi_{A(B)}$ and $\chi_{A(C)}$ are presented in Table V. With the exception of methylcyclohexane with TBT (near-zero), the values are positive and range up to 1.252 (1,2-dichloroethane solute with OD).

TABLE V. Solute Interaction Parameters χ_A with *n*-Octadecane (OD), Tetra-*n*-butyltin (TBT), and *n*-Hexadecyl Iodide (HDI) Solvents

solute	χ_A (OD)			χ_A (TBT)			χ_A (HDI)		
	35°	40°	45°	35°	40°	45°	35°	40°	45°
-pentane	0.222	0.221	0.200	0.201	0.191	0.179	0.439	0.443	0.431
<i>n</i> -hexane	0.165	0.165	0.153	0.152	0.154	0.146	0.388	0.381	0.376
<i>n</i> -heptane	0.119	0.115	0.114	0.129	0.126	0.124	0.355	0.349	0.342
cyclohexane	0.136	0.129	0.120	0.049	0.041	0.044	0.241	0.233	0.227
methylcyclohexane	0.028	0.021	0.021	-0.020	-0.020	-0.021	0.168	0.167	0.161
benzene	0.526	0.509	0.488	0.460	0.442	0.431	0.294	0.285	0.271
toluene	0.365	0.357	0.345	0.361	0.351	0.341	0.149	0.150	0.147
dichloromethane	1.059	1.033	1.003	0.896	0.860	0.840	0.693	0.675	0.646
chloroform	0.621	0.614	0.603	0.458	0.449	0.446	0.307	0.304	0.301
carbon tetrachloride	0.236	0.230	0.220	0.146	0.138	0.133	0.179	0.172	0.168
1,2-dichloroethane	1.252	1.222	1.186	1.088	1.047	1.024	0.851	0.824	0.804

Combination of the data of Table V with the fitted parameters of eqn. (7) yields $\chi_{C(B)}$ either from v or w , both sets of which are presented in Table VI. These cover the range: 0.111 for *n*-pentane with OD/TBT at 45° to 0.541 for 1,2-dichloroethane with OD/HDI at 40°C.

DISCUSSION

We set out to interpret, as one alternative, the solute excess molar Gibbs free energy of solution as:

$$RT \ln \gamma_A^\infty = \Sigma g^\circ = g^\circ (\text{combinatorial}) + g^\circ (\text{energetic}) + g^\circ (\text{free volume}) + g^\circ (\text{order/disorder}). \quad (9)$$

By analogy, the solvent-solvent interaction parameters $\chi_{C(B)}$ are also taken to comprise the sum of combinatorial, energetic, free-volume, and ordering contributions. We derive below estimates of the respective excess enthalpic h° and entropic TS° contributions to g° from previous studies²⁶ of finite-concentration binary mixtures of normal and branched alkanes.

n-Octadecane + Tetra-*n*-butyltin. The molar volumes of these solvents (Table I) are very nearly identical despite a difference in densities of upwards of 25%. It was also found, not surprisingly, that plots of solution specific volume against weight fraction of either component were linear ($r=0.9999$) to within the fourplace accuracy of the density apparatus. We therefore take the combinatorial contribution to the apparent $\chi_{C(B)}$ to be negligible. In addition, the energetic contribution must be taken as zero for these alkane solvents. We next estimate from extrapolation of the equimolar mixture data of Barbe and Patterson²⁶, a free-volume enthalpic excess h^e (FV) of ca. -80 J mol^{-1} and a corresponding entropic excess TS^e (FV) of -200 J mol^{-1} (net solution contraction). g^e (FV) is then expected to be large and positive since TS^e (FV) is more than double h^e (FV), i.e. mixing is not favored although g^e (FV) is not nearly sufficiently positive to induce phase separation²⁷. In contrast, values of h^e (O/D) and TS^e (O/D) for induced order/disorder are expected to be large and positive, ca. 350 and 200 J mol^{-1} , respectively. However, the enthalpic contribution is now much larger than that from the entropic term and so, g^e (O/D) is estimated still to be positive by 150 J mol^{-1} . The respective overall contributions thus would appear to amount to 270 J mol^{-1} for h^e and near-zero for TS^e , according to which the overall excess Gibbs free energy is expected to be ca. 270 J mol^{-1} . $\chi_{C(B)}$ is therefore predicted to be positive as borne out by the data of Table VI.

TABLE VI. Solvent/Solvent Interaction Parameters $\chi_{C(B)}$ ^{a,b}

solute	OD/TBT			OD/HDI			TBT/HDI		
	35°	40°	45°	35°	40°	45°	35°	40°	45°
<i>n</i> -pentane	0.326	0.240	0.111	0.377	0.274	0.164	0.306	0.256	0.248
	0.330	0.219	0.115	0.346	0.253	0.162	0.297	0.270	0.245
<i>n</i> -hexane	0.290	0.252	0.209	0.301	0.273	0.211	0.234	0.266	0.268
	0.280	0.249	0.218	0.296	0.254	0.211	0.242	0.254	0.264
<i>n</i> -heptane	0.245	0.227	0.216	0.250	0.202	0.235	0.264	0.272	0.285
	0.250	0.235	0.222	0.254	0.215	0.235	0.266	0.273	0.282
cyclohexane	0.338	0.315	0.259	0.227	0.256	0.274	0.328	0.325	0.350
	0.342	0.307	0.278	0.228	0.249	0.272	0.325	0.335	0.343
methycyclohexane	0.276	0.237	0.219	0.229	0.222	0.251	0.272	0.288	0.311
	0.284	0.254	0.225	0.223	0.230	0.242	0.263	0.287	0.305
benzene	0.312	0.304	0.256	0.474	0.402	0.320	0.353	0.332	0.356
	0.292	0.264	0.235	0.493	0.411	0.312	0.382	0.365	0.351
toluene	0.261	0.264	0.251	0.443	0.430	0.418	0.387	0.330	0.341
	0.244	0.237	0.227	0.451	0.435	0.422	0.432	0.365	0.368
dichloromethane	0.349	0.353	0.256	0.609	0.492	0.415	0.260	0.143	0.163
	0.310	0.224	0.139	0.646	0.517	0.393	0.334	0.290	0.247
chloroform	0.319	0.379	0.399	0.472	0.517	0.537	0.325	0.309	0.312
	0.297	0.317	0.337	0.500	0.507	0.505	0.363	0.352	0.336
carbon tetrachloride	0.310	0.313	0.294	0.259	0.268	0.258	0.268	0.255	0.244
	0.301	0.277	0.255	0.252	0.252	0.253	0.301	0.280	0.261
1,2-dichloroethane	0.260	0.341	0.319	0.495	0.541	0.532	0.230	0.196	0.203
	0.225	0.236	0.245	0.528	0.522	0.515	0.298	0.280	0.258

^aBest-fit of eq 7. ^bFirst value of $\chi_{C(B)}$ from the fitted parameter v ; second value from w for each set of data.

The pairs of values of $\chi_{C(B)}$ derived from eqn. (7), v and w , are remarkably consistent for each alkane solvent with OD + TBT, are so to a lesser extent for the aromatic hydrocarbons and carbon tetrachloride, and show large discrepancies for dichloromethane, chloroform, and 1,2-dichloroethane. (We ascribe the latter to weak interaction of these solutes with TBT; see later.) The interaction parameters derived from the alkane solutes decrease well beyond experimental error over the 10° temperature span, which is consistent with destruction of the order presumed to be inherent in pure OD as T is increased. However, $\chi_{C(B)}$ for all solutes at all temperatures covers only a small range, viz. 0.225 (1,2-dichloroethane) to 0.349 (dichloromethane) at 35° and 0.111 (*n*-pentane) to 0.399 (chloroform) at 45°.

n-Octadecane + Hexadecyl Iodide Solvents. The values of $\chi_{C(B)}$ derived from the *n*-alkane solutes seem to suggest little interaction between these solvents. The data decrease uniformly with temperature and there is only mild inconstancy for each data set. In sharp contrast, the values of $\chi_{C(B)}$ deduced from cyclohexane, methylcyclohexane, and carbon tetrachloride (globular) solutes generally show an increase with temperature. There is also good agreement between each data pair derived from *v* and *w*, yet the averages of these are noticeably smaller than those for OD/TBT. $\chi_{C(B)}$ decreases with temperature for the aromatic solutes for which there is the likely possibility of dipole/induced-dipole interaction with HDI. The remaining three haloalkane solutes present several anomalies. The $\chi_{C(B)}$ data for dichloromethane solute decrease with temperature but the agreement between the values derived from *v* and *w* is poor. The averages of those for chloroform tend generally to rise from 35° to 45°C, whereas the respective (divergent) data pairs for 1,2-dichloroethane present no discernible trends. Curvature in the plots of $K_{R(M)}^0$ against ϕ_{OD} for the latter three compounds (Figs. 2 f,g,i) is also reduced by at least factor of two from that extant with all other solutes.

We take these data to confirm that whatever globular aggregation¹⁸ exists within *n*-alkyl iodides is destroyed upon the addition of linear alkane solvents such as OD. The experimental interaction parameter data derived from the alkane and alicyclic hydrocarbon and carbon tetrachloride solutes therefore largely reflect only free-volume effects. Those found with the aromatic and remaining haloalkane solutes appear in contrast to comprise energetic interactions with HDI.

We also recognize the possibility that short-range correlation of linear molecular ordering is extant for OD+HDI. Such ordering, if real, should persist over the entire range $\phi_B=0$ to 1 since both solvents are chainlike. As a result, the $\chi_{C(B)}$ data derived from non-interactive solutes such as the lower *n*-alkanes should be larger than the respective values of OD/TBT, since the latter solvent is presumed to destroy molecular ordering in the former. $\chi_{C(B)}$ should also decrease in a regular fashion on passing from *n*-pentane to *n*-heptane which is in fact observed at 35°C. On the other hand, globular solutes such as cyclohexane, methylcyclohexane, and carbon tetrachloride should cause local disruption of the solvent system and so, would be expected to yield values of $\chi_{C(B)}$ which are lower than those found for OD/TBT. These trends are indeed followed by the data at 35°C. However, free-volume effects appear to predominate on passing to 45°C, at which temperature $\chi_{C(B)}$ in fact increases from *n*-pentane to *n*-heptane.

*Tetra-*n*-butyltin + *n*-Hexadecyl Iodide Solvents.* TBT is expected to promote globular aggregation of HDI even in solutions of very low mole % of the latter. There is hence good agreement generally between the $\chi_{C(B)}$ data pairs found with the *n*-alkane and alicyclic hydrocarbon and carbon tetrachloride solutes, and little variation with temperature of the averages of these. However, the data for the other solutes show different trends. For example, the respective averaged $\chi_{C(B)}$ derived from benzene is smaller than that from toluene solute at 35°, while at 40°C the average for benzene is identical with that for toluene. At 45°C, $\chi_{C(B)}$ from toluene solute is appreciably greater than that for benzene. Although the data pairs for the haloalkane solutes dichloromethane, chloroform, and 1,2-dichloroethane diverge well beyond experimental error, broadly speaking the values are half those found with OD/HDI at all three temperatures. Whatever (solute) haloalkane-HDI interactions are extant hence appear to be reduced sharply on passing from OD to TBT solvent, a result presumably of globular association of HDI in

TBT. In addition, there may be competitive association of HDI with TBT, the tin atom acting in this case as a Lewis acid, although UV-spectroscopic evaluation of solutions of TBT/HDI failed to reveal unique bands which could be correlated with intermolecular association of these compounds.

Comparison of Eqns. 1 and 2. It is clear that the curvature exhibited by all solutes for all systems in Figs. 1—3 is within 2% at worst of the dashed (straight) lines required by eqn. (2). Furthermore, these lines were constructed simply by connection of the end-point data and without regard for those between $K_{R(B)}^0$ and $K_{R(C)}^0$. Formulation of the lines from non-weighted linear least-squares in fact yields correlation coefficients of in excess of 0.999 for all solutes with all solvent systems. We can therefore assert with confidence that within these limits, cybotactic systems comprising *n*-alkyl iodide additives with pseudo-linear or pseudo-spherical alkane solvents must be included in the very many solution types now known to conform to the diachoric solutions hypothesis.

Nevertheless, we note that the accuracy of the glc data (cf. Table I) is $\pm 1\%$, and that residuals analysis of linear least-squares treatment of the data produces a net positive result beyond this limit for all solutes except dichloromethane, chloroform, and 1,2-dichloroethane. The curvature in Figs. 1—3 is therefore not an artifact. Furthermore, the curves for all systems are described to well within experimental error by eqn. (1), albeit empirically-fitted chi values must be used to do so. On the other hand, there are notable disagreements in the values of $\chi_{C(B)}$ as deduced from v and w of eqn. (7) (cf. Table VI).

The three haloalkane solutes mentioned above exhibit partition coefficients which give linear correlation coefficients of in excess of 0.9995 with HDI additive either with TBT or OD solvents. (Indeed, except for carbon tetrachloride, the curves for all solutes with OD/HDI are strikingly similar to those found with TBT/HDI, i.e. the OD and TBT diluents appear to be indistinguishable.) While it might be assumed that these solutes interact specifically with HDI, the same trends are also observed in Fig. 1, that is, there is little difference in their behavior with HDI/TBT, HDI/OD, or TBT/OD. There does not seem to be much point, therefore, in extending the data treatment to extract a supposed non-interactive component $\chi_{A(C)}$ nor a value of K_{AC} from $\chi_{C(B)}$, as was carried out in previous work².

We conclude by echoing the view of Tiley²⁸ that "nobody today would claim that eqn. (1) is anything other than a first approximation to a comprehensive thermodynamic treatment of solutions." We add to this the observation that whatever form of relation arises, each must conform to experiment. On this basis, the current study establishes that eqns. (1) and (2) are entirely equivalent for the systems considered.

Acknowledgments. We acknowledge support provided in part by the U.S. Department of Energy and by the National Science Foundation.

ИЗВОД

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ПРОЦЕЊИВАЊЕ ЦИБОТАКТИЧКОГ ПОНАШАЊА АЛКИЛ
ХАЛОГЕНИДНИХ ТЕЧНОСТИ У РАСТВОРАЧИМА СФЕРИЧНИХ И ЛАНЧАСТЕ
МОЛЕКУЛА

Ч. Ф. ЧЕН и Р. Ј. ЛАУБ

Хемијски одсек, Државни универзитет Сан Диега, Сан Диего,
Калифорнија, САД

Из података гасно-течне хроматографије добивени су коефицијени активности, γ_A^x и коефицијенти расподеле, K_A , за алифатичне, алицикличне, ароматичне и хлороалкилне растворе (А) при бесконачном разблажењу за девет смеша растворача, који се састоје од растворача (В) *n*-октадекана (ОД) и тетра-*n*-бутилкалаја (ТВТ) са додатком (С) *n*-хексадецилјодида (НДИ) у запреминским уделитема $\phi = 0$ до 1, при 35 до 45°C. Потпуно кориговани коефицијенти активности растворака *n*-пентана, *n*-хексана, *n*-хептана и бензена са чистим фазама ОД и НДИ сагласни су у оквирима од 1 до 2% са подацима објављеним у литератури. Вредности γ_A^x се налазе у опсегу од 0,671 (циклохексан са ТВТ) до 1,815 (1,2-дихлоретан са ОД); интеракција растворак-растварач изазива само умерена одступања од идеалности. Дијаграми зависности вредности $K_A^{(M)}$ ($M = B + C$) од ϕ свуда су закривљени позитивно, иако величина одступања од линеарности не премашују 2%. Криве комбинација адитива НДИ са псеудо-сферичним медијумом ТВТ не могу се практично разликовати од кривих нађених за НДИ са псеудо-линеарним растварачем ОД; значи да се циботактично понашање првог система не може запазити. Експериментални параметри интеракције $\chi_{c(v)}$ налазе се у уском опсегу (од 0,111 за *n*-пентан са ОД/ТВТ до 0,646 за дихлорметан са ОД/НДИ), али ипак показују приметан тренд.

(Примљено 7. марта 1983)

REFERENCES

1. G. M. Janini, J. W. King, D. E. Martire, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5368 (1974); G. M. Janini, D. E. Martire, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70**, 837 (1974); D. E. Martire, J. P. Sheridan, J. W. King, S. E. O'Donnell, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3101 (1976)
2. M. W. P. Harbison, R. J. Laub, D. E. Martire, J. H. Purnell, P. S. Williams, *J. Phys. Chem.* **83**, 1262 (1979)
3. D. D. Deshpande, D. Patterson, H. P. Schreiber, C. S. Su, *Macromolecules* **7**, 530 (1974)
4. J. H. Purnell, J. M. Vargas de Andrade, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3585, 3590 (1975)
5. R. J. Laub, J. H. Purnell, *Ibid.* **98**, 30, 35 (1976)
6. R. J. Laub, D. E. Martire, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 1686 (1977); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 213 (1978)
7. R. J. Laub, J. H. Purnell, D. M. Summers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **76**, 362 (1980)
8. C.-F. Chien, M. M. Kopećni, R. J. Laub, C. A. Smith, *J. Phys. Chem.* **85**, 1864 (1981) and references therein.
9. R. J. Laub, J. H. Purnell, P. S. Williams, M. W. P. Harbison, D. E. Martire, *J. Chromatogr.* **155**, 233 (1978)
10. M. M. Kopećni, R. J. Laub, Dj. M. Petković, *J. Phys. Chem.* **85**, 1595 (1981). M. M. Kopećni, R. J. Laub, Dj. M. Petković, C. A. Smith, *Ibid.* **86**, 1008 (1982)
11. E. F. Meyer, J. A. Meyer, *Ibid.* **85**, 94 (1981)
12. C. L. Young, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 103 (1970). The treatment was originally formulated in response to analogs of eqn. 2 in terms of specific retention volumes [G. R. Primavesi, *Nature* **184**, 210 (1959)] and capacity factors [G. P. Hildebrand, C. N. Reilly, *Anal. Chem.* **36**, 47 (1964)]. See the reviews: R. J. Laub, C. A. Smith, in „*Molecular Association*”, Vol. 2, R. Foster, Ed., Academic Press, London 1979, Ch. 3; R. J. Laub, *Am. Lab.* **13**, 47 (1981)

13. A. DeVries, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **10**, 219 (1970); **11**, 361 (1971); G. W. Brady, C. Cohen-Addad, E. F. X. Lyden, *J. Chem. Phys.* **51**, 4309 (1969); G. W. Brady, *Ibid.* **57**, 91 (1972)
14. W. Phillipoff, *Disc. Faraday Soc.* **11**, 96 (1951); W. D. Harkins, „*The Physical Chemistry of Surface Films*“, Reinhold, New York, 1952; H. F. Reiss, V. Luzzatti, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 534 (1966)
15. A. R. Osseroff, P. W. Robin, M. M. Borger, *Ann. Rev. Biochem.* **42**, 647 (1973). J. Rolinski, *Phys. Z.* **29**, 658 (1928). H. K. Ward, *J. Chem. Phys.* **2**, 153 (1934); F. Franks, Ed., „*Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*“, Elsevier, New York 1967; in „*Water: A Comprehensive Treatise*“, Vol. 4, Plenum, New York 1975, pp. 1, 759
16. R. J. Laub and R. L. Pecsok, „*Physicochemical Applications of Gas Chromatography*“, Wiley-Interscience, New York 1978
17. J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.* **73**, 700 (1969); D. F. Cadogan, J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell, *Ibid.* **73**, 708 (1969)
18. G. W. Brady, *J. Chem. Phys.* **32**, 45 (1960); **58**, 3542 (1973); **60**, 3466 (1974); *Polym. Prepr.* **14**, 181 (1973); *Accounts Chem. Res.* **7**, 174 (1974)
19. R. R. Dreisbach, „*Physical Properties of Chemical Compounds*“, Vol. I, American Chemical Society, Washington, D. C., 1955; Vol. II, 1959; Vol. III, 1961
20. T. Boublík, V. Fried, and E. Hála, „*The Vapor Pressure of Pure Substances*“, Elsevier, Amsterdam, 1973
21. E. A. Guggenheim, C. J. Wormald, *J. Chem. Phys.* **42**, 3775 (1965)
22. M. L. McGlashan, D. J. B. Potter, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **267**, 478 (1962)
23. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, *Trans. Faraday. Soc.* **64**, 337 (1968)
24. B. W. Gainey, C. L. Young, *Ibid.* **64**, 349 (1968)
25. W. L. Zielinski, D. E. Martire, *Anal. Chem.* **48**, 1111 (1976)
26. M. Barbe, D. Patterson, *J. Solution Chem.* **9**, 753 (1980)
27. D. Patterson, *Macromolecules* **2**, 672 (1969)
28. P. F. Tiley, *J. Chromatogr.* **170**, 247 (1979).

VISIBLE-LIGHT INDUCED HYDROGEN FORMATION FROM AQUEOUS
SOLUTIONS OF VARIOUS ELECTRON DONORS IN CADMIUM
SULPHIDE SUSPENSIONS

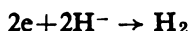
TIJANA RAJH and OLGA I. MIČIĆ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001
Belgrade, Yugoslavia*

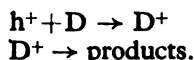
(Received 15 March 1983)

Visible light irradiation of an aqueous solution containing CdS dispersion and various sacrificial electron donors (EDTA, S^{2-} , SO_3^{2-} , *l*-cysteine, ethanol, 2-propanol, formate, acetate, glycine, glucose and albumin) led to hydrogen formation. The largest yield of hydrogen was produced with EDTA, *l*-cysteine and sulphide. Deposits of rhodium oxide on CdS powder was found to be more efficient for H_2 production than ruthenium oxide or platinum. In presence of formic acid a catalytic reaction of formic acid with water takes place. The main product is carbon dioxide with concomitant formation of hydrogen, formaldehyde and traces of methanol and methane.

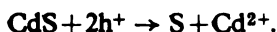
In recent years much attention has been focussed on light-induced chemical reactions on semiconducting particles dispersed in liquid medium. Cadmium sulphide is a semiconductor which has been studied in various laboratories during the past years with respect to its use as the light-absorbing component in photo-electrochemical cells¹⁻⁴. Cadmium sulphide has a band gap of 2.4 eV (517 nm) and a position of the valence and conduction band edge at ca. +1.5 and -0.9 V, respectively (vs. NHE). It has been shown that suspensions of CdS, photosensitize water reduction in presence EDTA⁵⁻⁷, cysteine⁸, S^{2-} ¹⁰ and hydrazine¹¹. The observations may be understood in terms of band-gap excitation of the CdS particles producing electrons in the conduction and holes in the valence band. The former migrate to the interface where reduction of water to H_2 occurs



while the holes react with the electron donor, D, which irreversibly decomposes:



Kalyanasundaram *et al.*⁶ reported hydrogen and oxygen production when CdS particles charged with Pt and RuO_2 are illuminated. However, CdS is inherently unstable under illumination¹ and holes oxidize sulphide ions to sulphur on the surface



In this work, we undertook a comparison of quantum yields of hydrogen production with various electron donors in CdS dispersed solutions, in order to obtain more information about hydrogen evolution activities, since the data for the quantum yields in the literature of semiconductor suspensions are very scarce. The CdS powder was loaded with platinum, ruthenium dioxide or rhodium oxide in order to determine optimum conditions for hydrogen evolution.

EXPERIMENTAL

All the reagents used were commercially available and the highest purity; CdS (Fluka or Koch Light, 99.999%) was used as supplied. The solutions were prepared with triply distilled water and oxygen was removed by bubbling with argon or helium. The solution pH was adjusted with H_2SO_4 , NaOH or phosphate buffers. The semiconductor powders were dispersed with sonication.

Particles of CdS were platinized (5 wt% Pt) as follows: 24 mg of H_2PtCl_6 were added to a solution containing 200 mg CdS and 10^{-1} mol dm $^{-3}$ formaldehyde in methanol. The dispersion was illuminated for 3 h by the light of a 150 W Xe-lamp that passed through a 320 nm cut-off filter. The excess of formaldehyde was then removed evaporating the solution. The deposition of RuO_2 (15 wt% RuO_2) was done as follows: 200 mg CdS was mixed with 60 mg RuCl_3 in water. After drying in air, the powder was heated at 300° for 1 h in a stream of Ar and subsequently under air to afford oxidation of Ru^{3+} to RuO_2 .

The rhodium oxide was deposited photochemically on CdS powders (0.25% Rh) as described elsewhere¹². The rhodium containing solutions with CdS dispersions were irradiated for at least 8 h to allow oxidation of the rhodium by the hole generated in the semiconductor. Rhodium oxide was also deposited on CdS thermally in air.

The ferric oxide was also deposited on CdS thermally. Suspension of 200 mg CdS was mixed with 57 mg FeCl_3 in a solution at pH 8. After drying, the mixture was heated at 300° in air for 2 h.

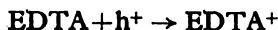
Continuous production of hydrogen was observed when the solution was illuminated by the light from an Osram XBO 150 lamp after passage through a long wavelength pass 380 nm cut-off filter. Each irradiation was carried out on 8 cm 3 samples of argon-saturated solutions. The absorbed light intensity was 7×10^{-7} einstein min $^{-1}$, as measured by potassium ferrioxalate actinometry. Dark reactions were performed under exactly the same conditions. Samples were taken at suitable intervals and analysed for Cd^{2+} , H_2 , formaldehyde, methanol and methane.

Hydrogen, oxygen, methane and carbon dioxide were detected by gas chromatography, using a 154D Perkin-Elmer instrument equipped with a thermal conductivity detector. A silica gel column was used for H_2 and CO_2 and Ar gas carrier, while a molecular sieve column and a helium gas carrier was used for O_2 . Each column was maintained at 50°. A Porapak Q column was used for methane at 50° and for methanol at 170°. The concentration of Cd^{2+} ions produced during photocorrosion was determined by atomic absorption spectrophotometry. Formaldehyde in formate solution was determined by spectrophotometry using phenylhydrazine as a reagent¹³.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Effect of different catalyst deposits

When a dispersion of catalyst-free CdS powder was illuminated in presence of EDTA ($\lambda > 380$ nm), hydrogen is produced in a very low amount. The amount of H_2 production was enhanced if the CdS dispersion was photoetched in carbonate solution. Catalyst loading of CdS caused a pronounced increase in H_2 production. Table I summarizes the results obtained with various catalyst deposits on CdS in a solution containing EDTA. Hydrogen production is understood in terms of the previously proposed mechanisms⁵⁻⁷.



There are difficulties in determining absolute quantum yields for dispersions. These arise from a large amount of the light scattered by the particles. It is more useful to consider the formal quantum efficiency¹⁴ defined as the number of molecules of H₂ produced per incident photon. This corresponds to the lowest limit for the true quantum yield.

Each quantum yield in Table I represents the average of at least five independent measurements with freshly prepared samples. It was found that the quantum

TABLE I. Hydrogen production over CdS containing various metal deposits^a

Catalyst	Approximate concentration of deposited material	$\Phi(H_2) \times 100$
CdS	—	0.03
CdS photoetched	—	0.5
CdS/Pt	5%Pt	3.0
CdS/RuO ₂	15%RuO ₂	10
Pt/CdS/RuO ₂	5%Pt, 5%RuO ₂	0.9
CdS/RhO _x ^b	0.2—0.4%Rh	10—13
CdS/RhO _x ^c	0.25%Rh	5
CdS/Fe ₂ O ₃	50%Fe ₂ O ₃	0.06
CdS/WO ₃	50%WO ₃	0.03

a) Solution contained 0.1 mol dm⁻³ EDTA with 1 mg cm⁻³ semiconductor at pH 6.2. Each irradiation was carried out on a sample of 8 cm³ volume saturated with argon at 20°C. The quantum yield is the relative yield obtained as the ratio of the number of molecules of H₂ to the number of photons incident on the solution. b) Catalyst obtained by photodepositing and then oxidation of rhodium. c) Catalyst was prepared thermally in air.

yields for hydrogen production differ by 30% from the same catalyst which is related to the loading of CdS with metal oxide. Reproducibility of the quantum yields was improved when the catalyst was kept in water several days before use. (Probably a better dispersion is achieved.) With same catalysts the reproducibility did not exceed 10%. Figure 1 shows hydrogen generation on CdS/RhO_x (0.2% Rh) catalyst as a function of time of irradiation in EDTA (0.1 mol dm⁻³ solution at pH 6). After a brief induction period the H₂ generation rate was established. The catalyst CdS/RuO₂ (15% RuO₂) and CdS/RhO_x (0.2% Rh) show approximately the same activity (Table I) though the quantity of depositing materials is not the same. Compared to these materials, there is a three-fold decrease in the rate of H₂ evolution when CdS is loaded with platinum. No experimental evidence is available in literature for hydrogen evolution with CdS/RuO₂ and CdS/RhO_x catalysts. A quantum yield of hydrogen evolution was published only for CdS/Pt in the presence of EDTA Pt and the value of 0.04 is slightly higher than 0.03, our obtained value.

With CdS/RhO_x or CdS/RuO₂ catalysts, a large fraction of electrons ($\Phi(e^-) = 2\Phi(H_2) = 0.2$) participates in formation of hydrogen. This process was not accompanied by any decomposition of CdS. This was checked by determining

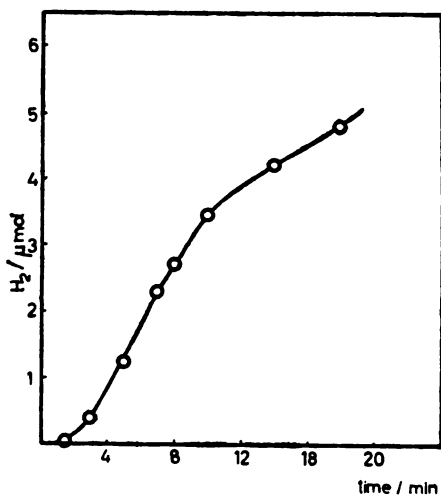


Fig. 1. Hydrogen production from illuminated 1 g/l CdS/RhO_x (0.2%Rh), suspensions in presence of EDTA (0.1 mol dm⁻³) solution at pH 6.2.

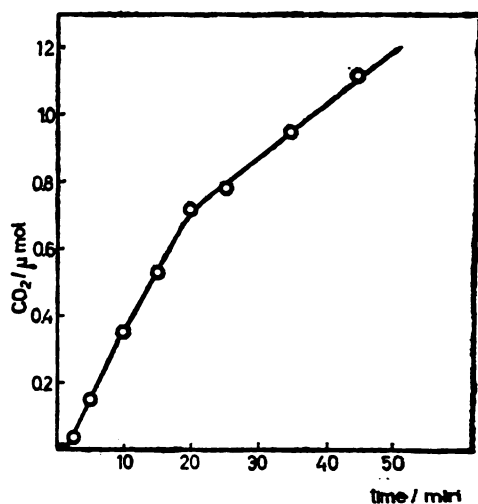


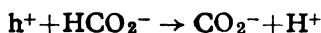
Fig. 2. Carbon dioxide production from 1 g/l CdS/RhO_x (0.2%Rh) suspensions in presence of HCOONa (0.1 mol dm⁻³) equilibrated with air at pH 6.2.

the Cd²⁺ concentration in the solution after illumination. Electrons generated by light can be also picked up by suitable acceptors such as MV²⁺ at the surface of CdS¹⁵⁻¹⁷. The quantum yield of MV⁺ formed in CdS suspension by reaction with electrons was found to be 0.2¹⁸ which is in good agreement with quantum yield of hydrogen obtained on CdS/RhO_x (Table I).

2. Different electron donors

We have found that when CdS/RhO_x is illuminated in the presence of different electron donors hydrogen is produced very efficiently (Table II). The highest yields were found for a solution containing EDTA, *l*-cysteine and sulphide. Glucose, glycine and albumin are also active in hydrogen production although much less than sulphide or EDTA. Alcohols lead to low yields of hydrogen. Glycine, glucose, sulphide and *l*-cysteine activities depend on the solution pH and they are more active in the alkaline solution.

Formic acid solutions. In the solutions containing formic acid, the hydrogen quantum yield is very small, 0.044, although HCO₂⁻ is oxidized to CO₂ very the efficiently in the reaction with holes



and in presence of oxygen the carboxyl radical, CO₂⁻, transfer electron to oxygen

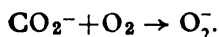


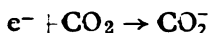
Figure 2 shows a CO₂ production in the formate solution in presence of air. The initial quantum yield of CO₂ was found to be 0.24 in HCO₂⁻ solution equilibrated with air at pH 6.2. The consumption of O₂ was measured in 8 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ O₂

TABLE II. H₂ production from water and various donors using CdS/RhO_x catalysts^a

Donor	pH	$\Phi(\text{H}_2) \times 100$
EDTA	6.2	13
<i>l</i> -cysteine	8.5	7.4
Na ₂ S	8.5	13 ^b
Na ₂ SO ₃	9	0.18
HCO ₂ Na	6.2	0.44
CH ₃ CO ₂ Na	6	0.03
Glycine	8	0.13
Isopropanol	7	0.03
Ethyl alcohol	7	0.03
Glucose	9	0.03—1
Albumin	8.5	0.1
Cellulose	10	0.03

a) Solutions contained 0.1 mol dm⁻³ donors with 1 mg cm⁻³ CdS/RhO_x (0.4% Rh). Each irradiation was carried out on a sample of 8 cm³ volume saturated with argon at 20°C. b) Same result is obtained at pH 12.5.

solution and found to be $\Phi(-\text{O}_2)=0.15$. In the absence of O₂, the quantum yield of CO₂ is lower ($\Phi=0.01$) which is understood in terms of the CO₂ being able to scavenge electrons



and probably CO₂⁻ radicals recombine to form oxalic acid¹⁸. In the airfree solution of formate ions (0.1 mol dm⁻³, pH 6) a relative high initial yield of formaldehyde of 0.08 was found. Formaldehyde is formed up to 3.5×10^{-6} einstein light intensity, and then its concentration decreases. It should be mentioned that aldehyde is formed also thermally in the solution of HCO₂⁻ on CdS/RhO_x in argon saturated solution. The rate of this reaction, however, was much slower than the photocatalysed reaction. It is noteworthy that traces of methane and methanol were also registered in solution of CdS/RhO_x and 0.1 mol dm⁻³ HCO₂⁻ saturated with Ar at pH 6. We could not increase the yield of these reduction products by changing the pH of the medium, or by changing the method of the catalyst preparation. The disappearance of formic acid in photochemical reactions on CdS must therefore be mainly due to oxidation, yielding CO₂ and probably to formation of oxalic acid. *Sulphide solutions.* Sulphide ions are very effective electron donors and photo-reactions produce H₂ and S^{9,10}



This process may be used in principle for removal of H₂S from waste streams and their conversion into useful products. Our results are qualitatively in accordance with those obtained by Grätzel *et al.*⁹ for CdS/RuO₂ and Meier *et al.*¹⁰ for CdS/Pt. Under our experimental conditions, CdS loaded with rhodium oxide show the highest hydrogen quantum yield (Table III). In presence of electron acceptors such as O₂ or CO₂, the hydrogen quantum yield decreases. The presence of SO₃²⁻ in solutions at pH 8.5 and 12.5 decreases the hydrogen quantum yield for CdS/RhO_x. However, for lower amounts of RuO₂ on CdS the presence of SO₃²⁻ increases the

TABLE III. Effect of various additive on the induced H_2 generation from 8 ml aqueous suspensions of 10 mg catalyst at pH 8.5 in the presence $0.1 \text{ mol dm}^{-3} Na_2S$

Additive	Catalyst	$\Phi(H_2) \times 100$
—	CdS/Rh _x (0.4% Rh)	13
HCO ₃ ⁻ (0.1 mol dm ⁻³)		5.6
O ₂ (2.5×10^{-4} mol dm ⁻³)		6.2
Na ₂ SO ₃ (0.1 mol dm ⁻³)		5.6
—	CdS/RuO ₂ (15% RuO ₂)	4
Na ₂ SO ₃ (0.1 mol dm ⁻³)		1.56
—	CdS/RuO ₂ (5% RuO ₂)	1
Na ₂ SO ₃ (0.1 mol dm ⁻³)		1.4
—	CdS/RuO ₂ (0.5% RuO ₂)	0.62
Na ₂ SO ₃ (0.1 mol dm ⁻³)		1.4

hydrogen evolution. This catalytic effect of SO_3^{2-} on hydrogen production has been seen earlier by Merier¹⁰. However, this effect does not exist for the CdS/RhO_x catalyst. Our results show that hydrogen generation over CdS/RhO_x particles upon illumination with visible light is very efficient in the sulphide solution and the efficiency of conversion reaches 26%.

Acknowledgement. This work was supported by the U.S. Department of Energy and the Serbian Scientific Foundation through funds made available to the U.S. — Yugoslav Joint Board on Scientific and Technological Cooperation.

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ВОДОНИКА ИЗАЗВАНО ВИДЉИВОМ СВЕТЛОШЋУ У СУСПЕНЗИЈАМА CdS ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА РАЗЛИЧИТИХ ЕЛЕКТРОНСКИХ ДОНОРА

ТИЈАНА РАЈХ и ОЛГА И. МИЋИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, б. бр. 522, 11001 Београд

Озрачивање видљивом светлошћу водених раствора који садрже CdS дисперзије и различите електронске доноре који се троше (EDTA, S²⁻, SO₃²⁻, l-цистеин, етанол, 2-пропанол, формијат, ацетат, глицин, глукоза и албумин) доводи до стварања водоника. Највећи принос водоника добијен је у растворима EDTA l-цистеина и сулфида. Нађено је да је стварање H₂ много ефикасније кад је на CdS прах нанесен слој родијум-оксида него слој рутенијум-диоксида или платине. У присуству мравље киселине долази до каталитичког разлагања мравље киселине и воде. Главни продукт ове разградње је угљен-диоксид који је праћен ослобађањем водоника, формалдехида и трагова метанола и метана.

(Примљено 15. марта 1983)

REFERENCES

1. H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **58**, 263 (1975)
2. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Nature* **261**, 403 (1976)
3. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 635 (1976)
4. B. Miller, A. Heller, *Nature* **262**, 680 (1976)
5. J. R. Darwent, G. Porter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 145 (1981)
6. K. Kalyanasundaram, E. Borgerello, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **64**, 363 (1981)

7. K. Kalyanasundaram, E. Bogerello, D. Dounghong, M. Grätzel, *Agnew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 987 (1981)
8. J. R. Darwent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77** 1703 (1981)
9. E. Bogerello, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **65** 243 (1982)
10. J. F. Reber, K. Meier, N. Buehler, *4th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Av. 8—13, Jerusalem 1982, Book of Abstracts, p. 252
11. A. A. Krasnovski, G. P. Brin, A. N. Lugaskaya, V. V. Nikandrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **294**, 896 (1981)
12. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, L. Hilaize, *Israel J. Chem.* **22**, 168 (1982)
13. D. N. Kramer, N. Klein, R. A. Baselice, *Analyt. Chem.* **31**, 250 (1959)
14. T. Watanabe, T. Takizawa, K. Houda, *J. Phys. Chem.* **81**, 1845 (1977); **82**, 1391 (1978)
15. J. R. Harbour, M. L. Haiz, *Ibid.* **81**, 1791 (1977)
16. D. Dounghong, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2977 (1982)
17. A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **86**, 2291 (1982)
18. M. T. Nenadović, O. I. Mičić, T. Rajh, D. Savić, *J. Photochem.* **21**, 35 (1983).

CONFORMATIONS OF SIX-MEMBERED COBALT(III)—AMINO ACID CHELATE RINGS

RAJNA HERAK

Laboratory of Solid State Physics and Radiation Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

and

KÁLMÁN SIMON

Chinoin Research Centre, P. O. Box 110, H-1325 Budapest, Hungary

(Received 24 February 1983)

In order to find the most appropriate way to describe specific conformations of the six-membered amino acid chelates, different methods were applied to investigate the conformations of six-membered rings in compounds of cobalt(III) with amino acids. Calculations were made by using the Cambridge Crystallographic Data Centre files and the program RING, which gives endocyclic torsion angles, puckering parameters¹, Boeyens's nomenclature¹⁰, asymmetry parameters² and the ring conformation according to Foces-Foces *et al.*³ Puckering descriptor $\tau^{7,8}$, was also calculated. The comparison of the data obtained by these calculations indicates that puckering parameters and Boeyens's nomenclature give the most reliable results allowing a quantitative distinguishing between similar, rather irregular shapes.

The great importance of the conformation of molecules in organic ring systems imposed numerous theoretical studies and a considerable effort to characterize the ring forms and to propose a logical nomenclature. Although there is no generally accepted method, a few of them¹⁻³, which give a quantitative description of the conformation, are widely used in conformational analysis of organic ring systems.

In coordination chemistry, the conformation of chelate rings is also very important. It is of special interest in connection with the interpretation of CD spectra and the relation of the sign of the Cotton effect in the T_{1g} region of related compounds. The ligand conformation is an important source of dissymmetry in the metal complex. The exact features of conformation that govern the size of the rotational strength are unknown, but it seems reasonable to expect that the degree of puckering of the chelate ring is important⁴.

The conformational analysis in coordination chemistry is mainly concentrated on the study of five- and six-membered diamine chelate rings. A metal trimethylenediamine chelate ring has basically the same conformational possibilities as the cyclohexane ring, but three conformations are characterized by their energy minima: a chair and two enantiomeric twist-boat forms⁵. The conformation of the six-membered chelate ring is usually described by six endocyclic torsion angles. For describing the chair rings, dihedral angles between NMN, the least-square NCCN and the CCC planes⁶ are used. Recently, Niketić and Rasmussen^{7,8} defined

the ring descriptor τ as a dihedral angle between the line connecting ligating nitrogen atoms and the line connecting methylene carbon atoms which are directly attached to the N atoms of the ring.

EXPERIMENTAL

The conformations of the six-membered cobalt(III)-amino acid rings were calculated using the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) files⁹ and the program RING, written by L. Parkanyi from the Central Research Institute for Chemistry, Budapest. The Cambridge Crystallographic Database consists of files comprising bibliographic chemical connectivity and numeric structural data for organics, organometallics and metal complexes studied by X-ray and neutron diffraction. Each entry in the bibliographic file has a corresponding entry in the data file which contains numeric structural data associated with each structure determination, i.e. cell parameters, space group, symmetry, densities, fractional coordinates of atoms, bond lengths and accuracy indicators. The program RING calculates endocyclic torsion angles and interatomic distances, puckering parameters¹, section of the Boeyens's diagram¹⁰, asymmetry parameters³ and the ring conformation according to Foces-Foces *et al.*³

Torsion angles are widely used for conformational analysis of cyclic and acyclic systems. Schwarz¹¹ and later Boeyens¹⁰ defined six types of special conformers for the six-membered rings in terms of the signs of the endocyclic torsion angles. The six canonical forms are as follows (Fig. 1): Chair, Halfchair, Screwboat, Twisted boat, Envelope. Indices subscript and super-

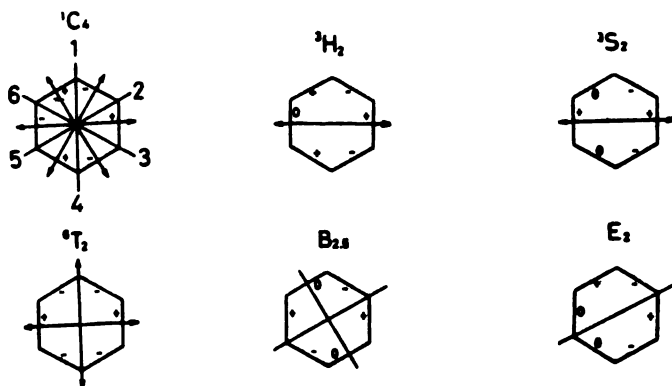


Fig. 1. Canonical forms of six-membered rings; signs of torsion angles and symmetry elements.

script give the atoms which are below or above the plane of the ring, respectively. Cremer and Pople¹ describe the shape of the ring by puckering parameters. For the six-membered rings there are three puckering degrees of freedom, three puckering parameters (Q , Θ , Φ), defined in a spherical coordinate system which can be calculated from the coordinates of the individual atoms. Q is a total puckering amplitude, Θ and Φ characterize the shape of the ring. Θ and Φ values of the special conformers are given in Fig. 2. The relation between a given conformer and their mirror image can be seen in the lower left corner of the figure.

The asymmetry parameters of non-ideal systems measure the degree of departure from ideal symmetry at any of the possible symmetry locations. The related torsion angles are compared in a way that will result in zero if the symmetry in question is present. The two equations used to calculate the asymmetry parameters are:

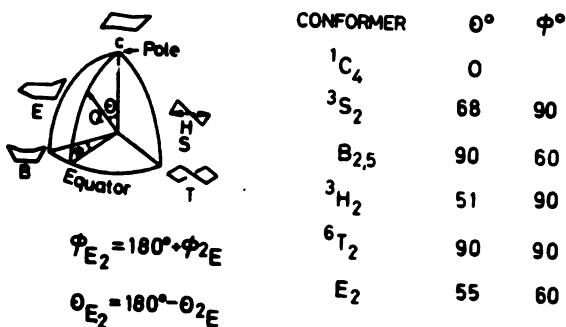


Fig. 2. The definition of the puckering parameters by Cremer and Pople¹ and the θ and ϕ values of special conformers.

$$\Delta C_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Phi_i + \Phi_i')^2}{m}}$$

$$\Delta C_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Phi_i - \Phi_i')^2}{m}}$$

where m is the number of individual comparisons, and Φ_i and Φ_i' are the symmetry related torsion angles. The locations of the symmetry elements are illustrated in Fig. 1. An atom or a bond label are also included with the asymmetry parameters which uniquely fix the location of the parameter in the ring.

Foces-Foces *et al.*³ proposed the distinction between C, H, B and T conformations according to the following relation between torsion angles.

$$\begin{aligned} \text{I} &= |\Phi_i + \Phi_{i+3}| \\ \text{II} &= \sum |\Phi_i + \Phi_{i+1}| \\ \text{III} &= \sum |\Phi_i| \\ \text{IV} &= \sum |\Phi_i - \Phi_{i+3}| \\ \text{V} &= \sum (|\Phi_i| - |\Phi_{i+1}|) \end{aligned}$$

These criteria adopt certain values for ideal conformations.

The ring puckering descriptor was calculated by the program written by S. R. Niketić for this occasion. It is defined as a dihedral angle between the line connecting ligating nitrogen and oxygen atoms and the line connecting methylene carbon atoms which are directly attached to the ligating atoms.

RESULTS AND DISCUSSION

The theoretical studies concerning the conformation of amino acid six-membered chelates are in infancy; even the experimental data are not numerous. The common feature is planarity of the carboxylato group; the conformation is usually described as twist (skew) boat. However, the examining of the data on torsional angles reveals rather large variations. Therefore, we thought it worthwhile to make an attempt to find the most appropriate way for describing the conformation of the six-membered amino acid chelate ring, applying different methods to experimental data on the structures of cobalt(III)-amino acid compounds containing six-membered rings.

The six-membered cobalt(III)-amino acid ring was defined as a fragment shown in Fig. 3. The analysis included compounds of cobalt(III) with β -alanine and multidentate ligands which coordinating to the metal, form the six-membered

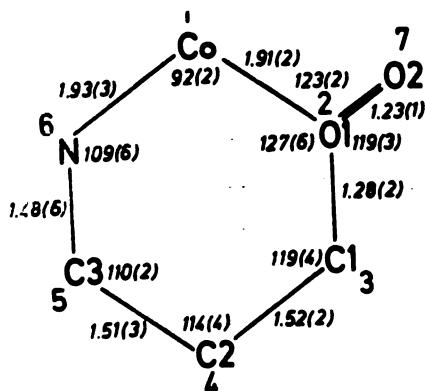


Fig. 3. The fragment defining the six-membered cobalt — amino acid chelate ring and its average geometry.

Table 1.
Compounds of cobalt(III) with amino acids containing six-membered rings

Compound	Abbreviated formula	Qualifier synonym	Reference
1. <i>Mer</i> -tris(β -alaninato)cobalt(III) tetrahydrate	<i>mer</i> -[Co(β -ala) ₃] \cdot 4H ₂ O	BALCOT	12
2. <i>Trans</i> -(β -alaninato)(1,3-diaminopropane)dinitrocobalt(III)	<i>trans</i> -[Co(NO ₂) ₂ (β -ala)tn]	NALAPC	13
3. <i>Cis</i> -(β -alaninato)(1,3-diaminopropane)dinitrocobalt(III) monohydrate	<i>Cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (β -ala)tn] \cdot H ₂ O	CNALCO	4
4. Potassium <i>trans</i> -bis(β -alaninato)dinitrocobaltate(III)	<i>K trans</i> -[Co(NO ₂) ₂ (β -ala) ₂]	NALACO	15
5. Calcium <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -bis[(<i>S</i>)-aspartato]cobaltate(III) <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -bis[(<i>S</i>)-aspartato]cobaltate(III) decahydrate	Ca- <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -[Co(<i>S</i> -asp) ₂] <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -[Co(<i>S</i> -asp) ₂] \cdot 10H ₂ O	CALACO	16
6. Calcium <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -bis[(<i>S</i>)-aspartato]cobaltate(III) hydrate	Ca- <i>cis</i> (<i>N</i>)- <i>trans</i> (<i>O</i>) ₂ -[Co(<i>S</i> -asp) ₂] \cdot 7.5 H ₂ O	CAASPC	17
7. Lithium (<i>S,S</i>)- <i>N,N'</i> -ethylenediaminedisuccinatocobaltate(III) trihydrate	Li[Co(<i>S,S</i> -EDDS)] \cdot 3H ₂ O	LIESCO	18
8. Lithium (<i>R,S</i>)- <i>N,N'</i> -ethylenediaminedisuccinatocobaltate(III) trihydrate	Li[Co(<i>R,S</i> -EDDS)] \cdot 3H ₂ O	ENSCCO	19
9. Cobalt(III) (<i>R,S</i>)- <i>N,N'</i> -ethylenediaminedisuccinatocobaltate(III) tetradecahydrate	Co ₃ [(<i>R,S</i> -EDDS)] ₂ \cdot 14H ₂ O	ENSCCO	20
10. (+) ₅₄₆ - <i>cis</i> (<i>O</i>)(<i>O</i>)triammine(sarcosinate- <i>N</i> -propionato)cobalt(III) (+) ₅₄₆ -(ethylenediamine)tetraacetato]cobaltate(III) monohydrate	(+) ₅₄₆ - <i>cis</i> (<i>O</i>)[Co sarpmp(NH ₃) ₃] (+) ₅₄₆ -[CoEDTA]	SARCOE	21
11. (-)- <i>cis,trans,cis</i> -bis[(<i>S</i>)-2,3-diaminopropionato]cobalt(III) bromide	(-)-[Co(<i>S</i> -apr) ₂] ₂ Br	APRCOB	22
12. α -(<i>N</i> ² -2-aminoethylamidino)alaninato- <i>ONH</i> '''-(ethylenediamine)cobalt(III) tetrachlorozincate monohydrate	[Co(<i>aa</i> ala)(<i>en</i>)]ZnCl ₄ \cdot H ₂ O	AEIACO	23

ring as a part of the system of fused rings. Two compounds, containing the six-membered ring as a corollary of two five-membered rings, are also included in the analysis. Having different shape, these rings are suitable for comparison of different methods. Table 1 summarizes the investigated compounds, their abbreviated formulae and qualifier symbols. In Table 2 are given six endocyclic torsion angles. Table 3 contains puckering parameters Q , Θ and Φ , the symbols obtained by the use of the Boeyens's diagram, asymmetry parameters ΔC_s (A) and ΔC_2 (A—B), conformation according to criteria of Foces-Foces *et al.* and the puckering descriptor τ .

Table 2.
Torsion angles in cobalt(III)-amino acid six-membered rings

Complex	Ring	1-2-3-4	2-3-4-5	3-4-5-6	-4-5-6-1	5-6-1-2	6-1-2-3
BALCOT	1	19.9	-9.7	-36.7	68.4	-53.0	12.8
	2	0.6	9.2	-42.2	65.3	-55.3	22.9
	3	-16.8	8.6	35.4	-69.2	55.7	-16.2
NALAPC CNALCO NALACO CAASPC		15.7	-11.6	-29.0	64.3	-55.7	18.4
		-27.6	20.2	29.0	-65.8	52.8	-11.0
		-33.8	31.0	20.4	-66.9	57.0	-11.4
	1	-24.0	-0.1	-6.4	49.4	-78.5	58.2
CALACO	2	-16.9	-7.9	-4.1	52.0	-79.8	55.2
	3	-7.7	-19.2	1.0	52.8	-81.6	53.7
	4	-11.2	-13.5	-2.5	52.2	-80.2	53.3
	1	-24.1	-1.6	-4.9	49.4	-79.5	59.5
LIESCO	2	-19.8	-5.8	-4.5	51.2	-81.0	57.8
	3	-22.8	-7.5	2.2	44.9	-80.2	61.1
	4	-31.9	13.0	-17.5	52.9	-77.6	60.0
	1	-18.0	-3.3	-9.8	54.7	-78.5	53.7
ENSCCO SARCOE AIRCBO AELACO	2	-12.5	-16.9	4.4	47.2	-78.1	55.3
		13.0	11.8	5.3	-55.6	81.0	-57.1
		27.4	-7.1	16.1	-57.8	80.6	-57.0
		-30.1	22.3	27.7	-71.4	55.9	-9.6
	-58.1	-1.6	83.2	-70.1	-8.1	6.9	
	49.7	6.4	-72.8	67.9	1.5	-53.7	

Table 3.
Conformational parameters of cobalt(III)-amino acid six-membered rings

Complex	Ring	Ruckering parameters			Boeyens' diagram	E H		Focus-Focus criteria	Puckering descriptor $\psi(\theta)$
		Q(pm)	$\phi(\theta)$	$\theta(\theta)$		Asymmetry $\Delta C_s(A)^\theta$	$\Delta C_2(A-B)^\theta$		
BALCOT	1	56.6	221.2	68.4	δ_S	17.4(2)	19.7(1-2)	H	15.1
	2	48.9	224.2	52.0	$\delta_{H\delta}$, δ_E	13.8(2)	13.4(1-2)	H	11.7
	3	54.4	44.3	114.6	δ_S	14.4(2)	22.6(1-2)	H	-15.0
NALAPC		51.7	230.9	65.0	δ_S , δ_E	8.2(2)		H	15.7
CNALCO		58.4	43.5	105.9	δ_S , E_δ	13.5(2)	27.8(1-2)	?	-16.8
NALACO		63.3	49.1	102.4	$B_{2,5}$, δ_S , E_δ	7.8(2)		?	20.1
CAASPC	1	66.5	295.0	57.0	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$	19.2(3)	13.9(3-4)	H	20.4
	2	66.9	289.0	54.1	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$		9.4(3-4)	?	22.3
	3	68.5	283.5	58.8	δ_S , $\delta_{H\delta}$, E_δ		6.2(3-4)	H	24.9
	4	66.0	285.0	56.4	$\delta_{H\delta}$, E_δ		6.2(3-4)	H	23.2
CALACO	1	68.3	290.8	53.2	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$		11.7(3-4)	H	21.2
	2	66.4	295.5	43.7	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$	16.0(3)	11.3(3-4)	?	22.7
	3	71.7	298.2	55.5	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$	17.2(3)	21.1(3-4)	H	22.3
	4	68.9	296.0	51.9	$E_{\delta\delta}$, $\delta_{H\delta}$	19.0(3)	15.4(3-4)	?	18.04
LIESCO	1	64.4	286.4	51.4	$\delta_{H\delta}$, E_δ		5.8(3-4)	?	21.0
	2	68.5	290.0	59.0	$E_{\delta\delta}$, δ_S		13.2(3-4)	H	23.9
ENSCCO		70.2	103.7	124.4	δ_E , $\theta_{H\delta}$		5.6(2-3)	?	-22.6
ENSCCO		68.8	110.2	134.0	δ_E , $\theta_{H\delta}$		8.0(2-3)	?	-21.5
SARCOE		61.4	44.3	105.7	$B_{2,5}$, δ_S	14.7		?	-17.6
APRCOB		122.2	354.2	82.5	I, δ_B, T_S	9.7(1)		H	8.0
						18.6(2-3)			
AELACO		102.8	177.8	93.0	$\delta_{\delta,1}$	5.9(1)		B	1.3
						19.2(2-3)			

The presence of the planar carboxylato group and a rather large difference in values of particular bond lengths and angles in the ring (see Fig. 3) impose a specific shape of the six-membered cobalt(III)-amino acid rings. Therefore, some of the methods, developed for much more regular organic ring systems, could

not indicate the real shape of the ring. This especially stands for the method proposed by Foces-Foces *et al.* Most of the investigated rings are by this method described as H, even the six-membered ring in APRCOB, which is apparently I.

The analysis of the asymmetry parameters shows that most of the rings have a distorted conformation with the plane or axis of symmetry, or midway between these two shapes. Boat conformation is observed only in compounds APRCOB and AEIACO, where the six-membered amino acid ring is a corollary of two five-membered rings.

Puckering parameters, Q , Φ and Θ , indicate the difference in conformation of β -alaninato rings, the rings which are a part of the fused ring systems, and six-membered rings which are corollary of two five-membered rings. A total puckering amplitude shows that β -alaninato rings are less puckered than the six-membered rings of the fused ring systems, while the two compounds of the third group are most puckered. It is also evident that there is a difference in the puckering of six-membered chelates depending on the mode of coordination of amino acid to the cobalt ion, i.e. on whether the fused ring system contains one or two mutual bonds (SARCOE and CAASPC, CALACO, LIESCO, ENSCCO, respectively). The total puckering amplitude of SARCOE lies in the range of the values found in β -alaninato rings. Values of Φ and Θ of all the six-membered rings, except those in APRCOB and AEIACO, lie in a relatively narrow range and define the shape as midway between E, S and H. The shape of six-membered chelates is even more evident on the Boeyens's two-dimensional polar projection of the spherical surface. The inspection of this diagram shows that β -alaninato rings in most cases have a conformation which is midway between 5S_4 , 5E or 5H_4 or their enantiomeric forms. The six-membered chelates of fused ring systems have the conformation midway between E_6 and 5H_6 (and their enantiomeric forms), except the ring in SARCOE, which is again more similar to β -alaninato rings. Finally, the puckering analysis and the Boeyens's diagram clearly indicate the shape of the rings in APRCOB and AEIACO as boat. The validity of this description is supported by the analysis of torsion angles.

The values of the puckering descriptor τ are in accordance with the conclusions obtained by the analysis of the total puckering amplitude, i.e. that β -alaninato rings and the six-membered chelate, which is a part of the fused ring system containing one mutual bond, are less puckered than chelates in ring systems with two mutual bonds. However, two boat conformations have large values of Q , but small angles τ . This is a consequence of the fact that τ demonstrates the puckering of the plane containing ligating nitrogen and oxygen atoms and two neighbouring carbon atoms, not the puckering of the whole ring.

The comparative analysis of the six-membered cobalt(III)-amino acid rings performed in this work indicated that most of the applied methods give valuable results which are more or less coincident or complementary. Our opinion is that puckering analysis and the Boeyens's nomenclature are most convenient, giving all the conformational parameters which are necessary for theoretical and practical considerations.

Acknowledgements. We thank Dr S. R. Niketić for calculations of the τ angles.

ИЗВОД

КОНФИГУРАЦИЈЕ ШЕСТОЧЛАНИХ ХЕЛАТНИХ ПРСТЕНОВА КОБАЛТА(III) И АМИНОКИСЕЛИНА

РАЈНА ХЕРАК и КАЛМАН ШИМОН*

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд и *Истраживачки центар Chinoin Будимпешта*

Да би се наша најпогоднији начин описивања специфичних конформација шесто-чланих хелата аминокиселина, примењени су различити методи истраживања хелата Co(III) са аминокиселинама. Израчунавања су извођена уз помоћ материјала Кембричког центра за кристалографске податке и програма RING, који даје ендоцикличне углове торзије, параметре набирања, Воеуенс-ову номенклатуру, параметре асиметрије и конформације прстенова. Израчунат је такође и дескриптор набирања τ . Поређење података добивених овим израчунавањем показује да параметри набирања и Воеуенс-ова номенклатура дају најпоузданије податке дозвољавајући квантитативно разликовање сличних, прилично нерегуларних облика.

(Примљено 24. фебруара 1983)

REFERENCES

1. D. Cremer, J. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975)
2. W. L. Duax, C. M. Weeks, D. C. Rohrer, „*Topics in Stereochemistry*”, Vol. 9, J. Wiley & Sons, New York 1976, p. 271
3. C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst.* **B32**, 3029 (1976)
4. C. J. Hawkins, „*Absolute Configuration of Metal Complexes*”, Wiley-Interscience, New York 1971
5. S. R. Niketić, F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.* **27**, 621 (1973)
6. R. J. Geue, M. R. Snow, *J. Chem. Soc. A* 2981 (1971)
7. S. R. Niketić, K. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* **A32**, 391 (1978)
8. S. R. Niketić, K. Rasmussen, *Ibid.* **A35**, 623 (1981)
9. F. H. Allen, Sh. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelnik, B. G. Hummelnik-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Cryst.* **B35**, 2331 (1979)
10. J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **8**, 6 (1978)
11. J. C. P. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 505 (1973)
12. R. Soling, *Acta Chem. Scand.* **A32**, 361 (1978)
13. R. M. Herak, M. B. Čelap, I. Krstanović, *Acta Cryst.* **B33**, 3368 (1977)
14. R. Herak, M. Jeremić, M. B. Čelap, *Ibid.* **A31**, S 173 (1975)
15. B. Prelesnik, M. B. Čelap, R. Herak, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 569 (1973)
16. I. Oonishi, M. Shibata, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Cryst.* **B29**, 2448 (1973)
17. I. Oonishi, S. Sato, Y. Saito, *Ibid.* **B31**, 1318 (1975)
18. F. Pavelčík, J. Majer, *Ibid.* **B34**, 3582 (1978)
19. F. Pavelčík, J. Garaj, J. Majer, *Ibid.* **B36**, 2152 (1980)
20. F. Pavelčík, J. Soldanova, J. Majer, *Collection Czech. Chem. Commun.* **45**, 1766 (1980)
21. K. Okamoto, T. Tsukihara, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 3534 (1978)
22. C. F. Liu, J. A. Ibers *Inorg. Chem.* **8**, 1911 (1969).
23. J. Springberg, R. J. Geue, A. M. Sargeson, D. Taylor, M. R. Snow, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 647 (1978).

STABILITY OF SILICA SOLS IN THE PRESENCE OF VARIOUS SODIUM SALTS

SLOBODAN K. MILONJIĆ, MIROSLAV M. KOPEČNI and ZOJA E. ILIĆ

*Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 7 March 1983)

The stability of laboratory made silica, and four commercial silica sols, were studied in the presence of sodium chloride. It was shown that the coagulation of SiO_2 sols with sodium chloride does not depend on the SiO_2 particle size, for particles ranging from 9 to 41 nm. The differences in critical coagulation concentrations of various sodium salts (anion influence) are explained by taking into account activity coefficients of the electrolytes under study.

The coagulation of a colloidal system may take place influenced by numerous factors such as the aging of the system, the change in the disperse phase concentration, the mechanical and the light action, the change in temperature, etc. However, the coagulation caused by adding an electrolyte into a sol, has the greatest theoretical and practical importance of all. The interaction between a colloid and an electrolyte depends on the nature of the solid phase, especially on its surface composition, as well as on the type and the concentration of ionic species in the solution.

The stability of the hydrophobic colloids is mainly connected to the particle charge, while this factor is less significant for hydrophilic colloids. The liophobic colloids more easily coagulate under the electrolyte influence than the liophilic ones. The factor that alters the surface charge will also influence the stability of the sol itself. The size, the shape, the degree of hydration, the role of the ligand in a complexation process, and other parameters, also play an important role.

The stability of colloidal SiO_2 in the presence of an electrolyte, was the subject of numerous investigations¹⁻¹⁶. On the basis of experimental results, Allen and Matijević²⁻⁵ have concluded that the SiO_2 sol coagulation mechanism is different from those valid for liophobic colloids. They failed to correlate different electrolyte critical coagulation concentrations with the electrophoretic mobility and zeta potentials. Similar conclusions have been drawn by Depasse and Watillon⁷ and by Harding⁸, who have found that the behaviour of colloidal silica and small SiO_2 particles could not be explained by the DLVO (Deryagin, Landau, Verwey, Overbeek) theory. In order to interpret the mechanism of SiO_2 coagulation produced by electrolyte addition, Allen and Matijević^{2,4-6} have shown that the ion exchange of cations with silanol protons plays a dominant role in the SiO_2 sol destabilization process. In other words, the SiO_2 surface dehydration, being a consequence of ion exchange process, is responsible for the SiO_2 coagulation.

In his recent theoretical publication, Lyklema¹⁷ attempted to interpret SiO₂ coagulation by introducing a modification in the DLVO theory. Yet, the author¹⁷ concluded that at present, there are no sufficient information that can provide verification of such a modified DLVO theory.

Regardless of numerous publications on this matter, the mechanism of the colloidal SiO₂ coagulation process caused by an electrolyte, is still not clear, and Depasse and Watillon's⁷ conclusion that further experimentation will be necessary in order to understand the exact nature of this mechanism, is therefore justified.

This paper presents the continuation of our work devoted to the study of colloidal SiO₂ stability¹⁸⁻²². Here, we present the results on stability of the laboratory prepared colloidal SiO₂ as a function of pH of different sodium salt solutions (the anion influence). On the other hand, as a means of comparison, identical experiments have been performed using four commercial SiO₂ sols.

EXPERIMENTAL

Five different forms of colloidal silica, one laboratory made (hereinafter denoted as experimental silica sol) and four commercial silica sols, were chosen for stability experiments.

Experimental silica sol. The silica sol was prepared by the ion exchange method, which is similar to the method described in literature^{1,23}. Aqueous solution of sodium silicate, having a mass ratio of SiO₂ : Na₂O of 3 : 1, was diluted to give a solution containing approx. 3.5% SiO₂, and passed through a column of hydrogen form of an acid ion exchange resin (Amberlite IR 120). The effluent solution of polysilicic acid was alkalinized by adding a sufficient amount of sodium hydroxide solution, to give pH from 7.2 to 7.6. In order to develop a desired size nuclei, a part of the diluted sol (1/6 in volume) was heated and stirred at 375 K, for about 1.5 h. The rest of the effluent was added to the boiling sol over a period of 3.5 h. Upon these conditions, a SiO₂ sol with 9 nm particles was obtained.

Commercial silica sols Silica sols used in this work were Nalcoag 1030 and Nalcoag 1060, products of Nalco Chemical Co.; Syton X-30 and Syton W-30, products of Monsanto Co. According to the manufacturers, the particles are nonporous, discrete, uniform, amorphous silica spheres.

The characterization of the used sols was accomplished by determining the content of SiO₂, Na₂O, pH and SiO₂ particle size. The SiO₂ content was measured volumetrically^{24,25} and gravimetrically. The volumetric method²⁴ was also used in the determination of the Na₂O content. The specific surface area of the solid phase was determined by titration of the silica surface with sodium hydroxide²⁶.

The properties of all used silica sols are listed in Table I.

TABLE I. Characteristics of silica sols used for coagulation experiments

	Laboratory made	Nalcoag		Syton	
		1030	1060	X-30	W-30
Silica content, mas. %	3.5	32 (30)*	52 (50)	31 (30)	19 (30)
Na ₂ O content, mas. %	0.036	—	—	— (0.34)	— (0.13)
pH	9.9	— (10.2)	— (8.5)	— (9.9)	— (10.2)
Particle size, nm	9	17 (11-16)	41 (50-70)	11 (25)	22 (125)
Specific surface area of silica, m ² g ⁻¹	294	160 (190-270)	66 (40-60)	244 (250)	125 (75)

*Values in parentheses are given by the manufacturer: see reference 27 for Nalcoag silica sols, reference 28 for Syton products.

All other chemicals used in this work were of A. R. grade, commercially available, and were used without further purification. The solutions were prepared by doubly distilled water.

For the stability studies the silica concentrations were $1.0 \text{ g SiO}_2/250 \text{ cm}^3$ electrolyte. The pH titration technique was employed to determine the stability of used silica sols. The details of the procedure have been described previously²¹. The titrations were started from $\text{pH} \approx 3$, corresponding to the point of zero charge of silica²². At this pH value, the silica is completely in its hydrogen form.

Prior to adding the electrolyte to the silica sol, the pH of each was initially adjusted to $\text{pH} \approx 3$ in order to avoid coagulation of the sol. The titrant consisted of 0.1 mol dm^{-3} solution of NaOH. The temperature was maintained at $298 \pm 0.5 \text{ K}$, and purified N_2 gas was bubbled through the suspension during the titration, while the volume of the suspension was stirred with a magnetic stirrer. The titration experiments were carried out in a PVC vessel.

RESULTS AND DISCUSSION

Sodium chloride was chosen to study the stability of the experimental silica sol. This electrolyte has been chosen on the basis of literature^{2,4,9}, and our^{21,22} results, because it can coagulate SiO_2 in the pH range between 7 and 12.

Fig. 1 shows the dependence of logarithm of the critical coagulation concentration of NaCl ($\log C_{\text{NaCl}}$), as a function of pH for experimental silica and selected commercial silica sols. The coagulation took place in the region above the line. Single, common linear dependence $\log C_{\text{NaCl}} = f(\text{pH})$ is obtained for

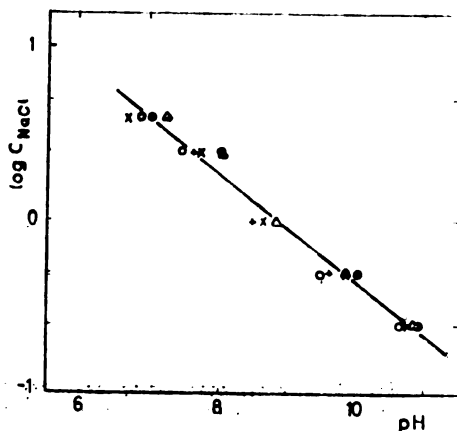


Fig. 1. Critical coagulation concentration of NaCl for colloidal silicas as a function of pH. ● laboratory made, × Nalcoag 1030, ○ Nalcoag 1060, + Syton W-30, Δ Syton X-30. $T = 298 \text{ K}$.

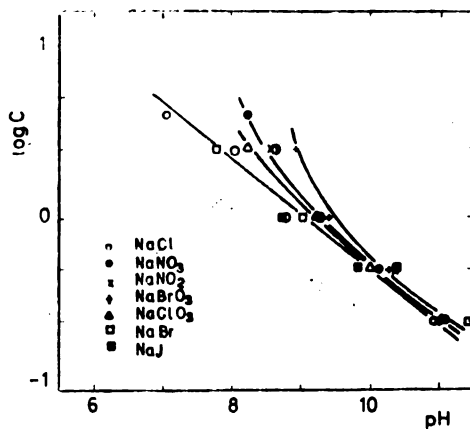


Fig. 2. Critical coagulation concentrations of various sodium salts for laboratory made silica sol as a function of pH. $T = 298 \text{ K}$.

all the studied SiO_2 sols. We can safely conclude that the experimental silica sol had the same stability properties, as the commercial do. Since the studied SiO_2 sols have different specific surface areas i.e. different particle sizes, it can be concluded (cf. Fig. 1) that the coagulation of SiO_2 sol with NaCl does not depend on the particle size in the region from 9 to 41 nm, which was examined here.

In order to investigate the influence of anions on the colloidal SiO_2 coagulation, besides NaCl, the coagulation experiments were also performed with NaBr, NaI,

NaNO_3 , NaNO_2 , NaBrO_3 and NaClO_3 . The results obtained, in the form $\log C = f(\text{pH})$, are displayed in Fig. 2. A single common line is obtained for NaCl , NaBr and NaI , while for other sodium salts the influence of the anion on critical coagulation concentration is evident, especially in the region $C > 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

It should be pointed out that Depasse and Watillon⁷ state that the anion nature does not have a significant influence on SiO_2 sol coagulation. Unfortunately, these authors do not offer the information to which anion is the above observation related to. Using NaCl , NaBr and NaI , Allen and Matijević⁴ have found that the nature of anion does not alter the coagulation of colloidal SiO_2 modified with Al (Ludox AM).

The obtained differences in critical coagulation concentrations in the presence of NaNO_3 , NaBrO_3 and NaClO_3 in comparison to NaCl , could be explained by introducing mean activity coefficients (γ_{\pm}) of the named electrolytes. If critical coagulation concentrations, C (mol dm^{-3}) are converted to critical coagulation activities, a (mol kg^{-1}), a single common dependence is obtained for all the electrolytes studied here (Fig. 3). Densities, necessary to recalculate concentrations C (mol dm^{-3}) to the molality scale, m (mol kg^{-1}), and corresponding mean activity coefficients, are taken from literature^{29,30}. Unfortunately, we could not find literature γ_{\pm} data necessary for NaNO_2 , and therefore the results for this electrolyte are not incorporated in the data presented in Fig. 3.

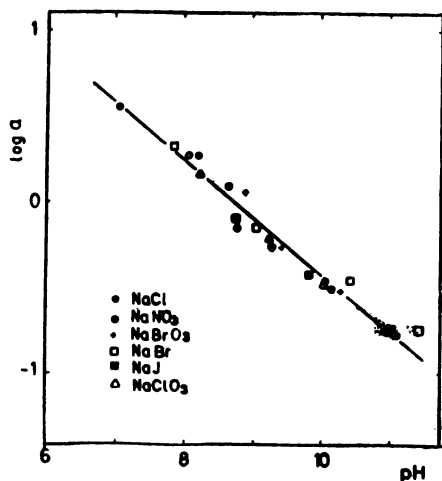


Fig. 3. Critical coagulation activities of various sodium electrolytes for laboratory made silica sol as a function of pH. $T = 298 \text{ K}$.

Thus the anion influence on the SiO_2 sol coagulation is fully explained taking into account the activity coefficients. It could be expected that, for a given pH, the greatest concentration necessary to produce coagulation will be for an electrolyte whose anion attracts Na^+ ion the most. This has been proved in our experiments, and it turned out to be NaBrO_3 (cf. Fig. 2).

The judgment of the cation — anion bond strength, could be verified on the ground of corresponding activity coefficients. Since the $\text{Na}^+ - \text{BrO}_3^-$ bond is the strongest among the studied electrolytes, the mean activity coefficients of this electrolyte have the lowest value, as compared to others. Normally the comparison is valid for solutes at same concentration (isomolal solutions).

In respect to corresponding chloride solutions, alkali metal sulphates exhibit the same influence on colloidal SiO_2 coagulation as nitrites, nitrates, bromates and chlorates. Allen and Matijević⁴ have shown that the critical coagulation concentration of Na_2SO_4 (up to 0.5 mol dm^{-3}) is similar to those of NaCl , regardless of the fact that Na_2SO_4 contains a twofold amount of sodium ions. These authors have shown, using appropriate activity coefficients, that the activity of Na^+ ions at critical coagulation concentration is in good agreement for both electrolytes, and this holds for all pH values. Similarly, in our recent studies^{21,22}, covering the concentration range limited by electrolyte solubility, the obtained differences in critical coagulation concentration values for alkali metal sulphates and chlorides have been advocated by taking into account the activity of the electrolytes used.

Acknowledgements — The assistance of Mrs. M. Pavlović in the experimental work is greatly acknowledged. We are grateful to the *Nalco Chemical Co.*, m. b. H., Vienna, Austria, and *Monsanto Europe SA*, Brussels, Belgium, for supplying us with the colloidal silica samples. Many thanks to Miss Marina Vilotijević for correcting carefully the manuscript in English. The work was supported financially by the Scientific Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

СТАБИЛНОСТ КОЛОИДНОГ СИЛИЦИЈУМ-ДИОКСИДА У ПРИСУСТВУ РАЗЛИЧИТИХ НАТРИЈУМОВИХ СОЛИ

СЛОБОДАН К. МИЛОЊИЋ, МИРОСЛАВ М. КОПЕЧНИ и ЗОЈА Е. ИЛИЋ

Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522, 11001 Београд

Испитивана је стабилност колоидног силицијум-диоксида припремљеног у лабораторији као и четири комерцијална производа, у присуству натријум-хлорида. Добијени резултати указују да колоидни SiO_2 припремљен у лабораторији има исте особине, у погледу стабилности, као и одговарајући комерцијални производи. Показано је да коагулација SiO_2 сола помоћу натријум-хлорида не зависи од величине честица силицијум-диоксида у области $9 - 41 \text{ nm}$. Добијене разлике у вредностима критичних концентрација коагулације за различите натријумове соли (утицај анјона) објашњене су узимајући у обзир коефицијенте активности ових електролита.

(Примљено 7. марта 1983)

REFERENCES

1. R. K. Iler, „Colloidal Silica”, in „*Surface and Colloid Science*”, vol. 6, Ed. E. Matijević, Interscience, New York 1973, pp. 1—100
2. L. H. Allen, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 420 (1970)
3. E. Matijević, L. H. Allen, *Environ. Sci. Technol.* **3**, 264 (1969)
4. L. H. Allen, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 287 (1969)
5. L. H. Allen, E. Matijević, *Ibid.* **35**, 66 (1971)
6. E. Matijević, *Ibid.* **43**, 217 (1973)
7. J. Depasse, A. Watillon, *Ibid.* **33**, 430 (1970)
8. D. R. Harding, *Ibid.* **35**, 172 (1971)
9. M. Tschapek, R. M. Tores Sanchez, *Ibid.* **54**, 460 (1976)
10. E. Matijević, R. Brace, A. Bleier, *Proc. Symp. on Oilfield Chemistry, Soc. Petroleum Engs. AIME*, Denver, Colo. 1973, pp. 151—158

11. E. Matijević, F. J. Mangravite, Jr., E. Alan Cassell, *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 560 (1971)
12. P. McFadyen, E. Matijević, *Kolloid Z. Z. Polymere* **251**, 665 (1973)
13. R. Brace, E. Matijević, *Colloid Polym. Sci.* **255**, 153 (1977)
14. C. R. O'Melia, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 437 (1967)
15. W. Stumm, C. R. O'Melia, *J. Am. Water Works Assoc.* **60**, 514 (1968)
16. H. H. Hahn, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 134 (1968)
17. J. Lyklema, *Croat. Chem. Acta* **50**, 77 (1977)
18. V. L. Razin, S. K. Milonjić, Yu. G. Frolov, *Deposited in VINITI*, No. 2286—78, 26. 6. 1978
19. V. L. Razin, S. K. Milonjić, Yu. G. Frolov, *Deposited in VINITI*, No. 2287—78, 26. 6. 1978
20. Yu. G. Frolov, S. K. Milonjić, V. L. Razin, „*Polucheine i primenenie gidrozolei kremnezema*” v. 107, Ed. Yu. G. Frolov, MHTI, Moscow, 1979, pp. 65—70
21. S. K. Milonjić, V. L. Razin Yu. G. Frolov, *Kolloidn. Zh.* **42**, 147 (1980)
22. S. K. Milonjić, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade, Belgrade 1981
23. Yu. G. Frolov, N. A. Shabanova, V. V. Leskin, A. I. Pavlov, *Kolloidn. Zh.* **38**, 1205 (1976)
24. M. A. Matveev, N. A. Gludina, *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.* **21**, 49 (1956)
25. V. E. Sokolovich, *Zavodsk. Lab.* **29**, 1178 (1963)
26. G. W. Sears, Jr., *Anal. Chem.* **28**, 1981 (1956)
27. *Product Bulletins K-1030, K-1060 and K-5*; Nalco Chemical Ges. m. b. H., Vienna, Austria
28. *Technical Bulletin 53—3 (E) M—E—4* (1979), Monsanto Europe SA, Brussels, Belgium
29. R. A. Robinson and R. H. Stokes, „*Electrolyte Solutions*” 2nd ed., Butterworths, London 1959, pp. 476—510
30. „*Spravochnik khimika*”, vtoroe izd., tom tretii, Khimia, Moscow—Leningrad 1964, pp. 496—550 and 580—598.

OXIDATION OF FORMALDEHYDE ON NOBLE METAL ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS

MILKA L. AVRAMOV-IVIĆ and RADOSLAV R. ADŽIĆ

Institute of Electrochemistry, ICTM, and Centre for Multidisciplinary Studies, University of Belgrade, P. O. Box 815, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 21 February 1983)

The oxidation of formaldehyde was investigated on gold, silver, platinum, palladium, rhodium and iridium electrodes in sodium hydroxide solution. A considerable activity for this reaction was found with all metals investigated, with a negligible difference in activity of the platinum metals. Surprisingly, gold and silver have shown a higher activity than the former metals. The hydrogen adsorption on platinum metals, the AuOH formation on gold, and the oxide formation on all the metals investigated inhibit the oxidation of formaldehyde. A physical adsorption of formaldehyde has been assumed. Formaldehyde interacts with a metal surface through a water molecule chemisorbed on it. A reaction scheme is given which assumes a formation of the gem-diol anion before the electrochemical reaction.

The electrochemical oxidation of small organic molecules, potential fuels, has not been studied in alkaline solutions as much as in acid, because of carbonate formation in the former. The interest is tilting towards alkaline solutions again, since the elimination of carbonates seems to be a solvable problem. Besides the electrochemical energy conversion, the oxidation of formaldehyde is interesting as the reaction of a model molecule. A pronounced reactivity of formaldehyde on some noble metal electrodes¹⁻⁴ has been reported without detailed description of the mechanism and kinetics of reaction. The reactivity in alkaline solutions contrasts its behaviour in acid electrolytes. A special feature of the behaviour of formaldehyde in alkaline solutions is a formation of the gem-diols, whose role in determining its reactivity has not been clarified. In this work we report a comparative study of the oxidation of formaldehyde on the Pt, Pd, Rh, Ir, Au and Ag electrodes in alkaline solutions. A comparison of the reactivity of formaldehyde on these electrodes, with a quite differing electronic structure could give some information on the mechanism of its oxidation and on unusual reactivity observed with some of the above electrodes. Data obtained with stationary electrodes will be given in this work. The rotating disc studies, steady-state measurements and mechanistic and kinetic data and analysis will be published on another occasion.

EXPERIMENTAL

The studies were carried out in 1 mol dm^{-3} NaOH solution prepared from triply distilled water with the first distillation from alkaline permanganate. Polycrystalline Au, Ag, Pt, Rh, Pd and Ir plates to serve as the test electrodes, have been first polished to obtain a mirror finish. After polishing the electrodes were washed with KOH and HNO_3 solutions and stored in triply distilled water. The counter electrode was a platinum electrode. The reference electrode was a mercury mercuric-oxide electrode connected via a Luggin capillary. All potentials are given vs. this reference electrode. Nitrogen was bubbled through the electrolyte before measurements. All measurements were carried out at $22 \pm 1^\circ\text{C}$. The state of the electrode surface has been first established by applying the standard potential sweep technique in the absence of formaldehyde. Paraformaldehyde has been refluxed during four hours in order to obtain a pure formaldehyde. Formaldehyde was added to the electrolyte in the concentration of 0.1 mol dm^{-3} . The standard circuitry included a PAR Model 173 potentiostat, a PAR Model 175 Universal programmer and a Hewlett-Packard XY recorder. Potential sweeps have been made at a rate of 10 to 50 mV s^{-1} .

RESULTS

Gold. Fig. 1 shows voltammetry curves for the oxidation of HCHO in 1 mol dm^{-3} NaOH. The curve for Au in the absence of HCHO is given by a dashed line. Gold shows exceptional activity for this reaction. The oxidation commences at the very negative potentials ($\approx -0.8 \text{ V}$). From -0.3 to $+0.4 \text{ V}$ a plateau-like region is seen, which is caused by a combined diffusion and kinetic control of the reaction rate. A certain decrease of the current is in fact seen in this potential region. Simultaneous hydrogen evolution, observed mainly for Au and Ag, is one of the cause

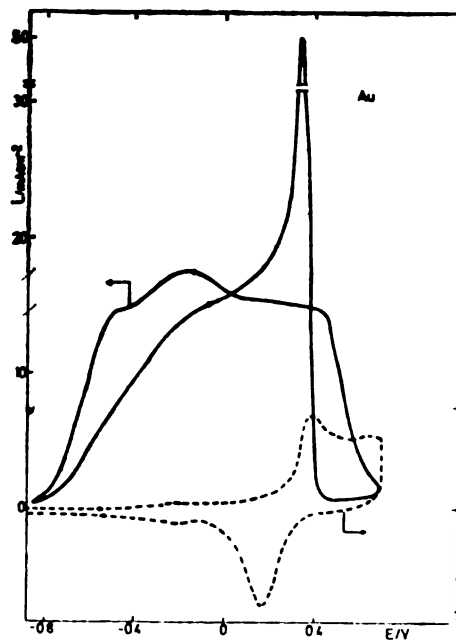


Fig. 1. Voltammetry curves for Au in 1 mol dm^{-3} NaOH without (---) and with (—) 0.1 mol dm^{-3} HCHO. Sweep rate 50 mV s^{-1} .

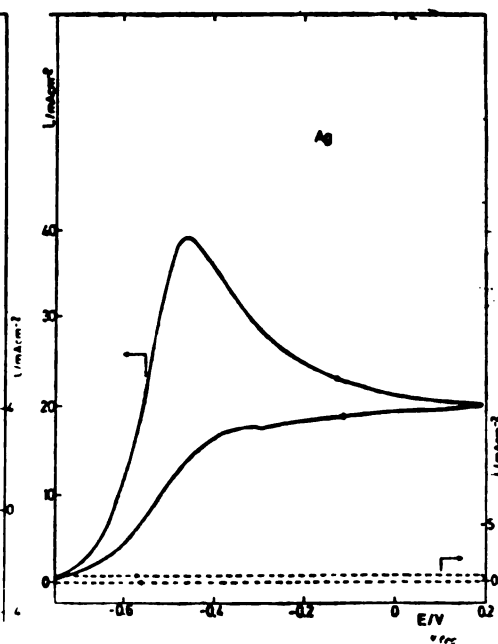


Fig. 2. The same data as in Fig. 1 but for Ag.

of this decrease. It also coincides with the OH adsorption on Au, forming AuOH, with a partially discharged OH species⁴. An abrupt fall of the current coincides with a formation of the bulk gold oxide. The gold oxide is partially reduced with HCHO, since the peak in cathodic going sweep occurs at a potential less positive than the reduction of oxide (Fig. 1). An exceptionally high and narrow current spike ($\approx 50 \text{ mA cm}^{-2}$) is seen at 0.4 V. It is an indication of the possible oscillatory phenomena that might occur with this system. After this spike the current gradually falls to zero at -0.85 V . With the concentration of HCHO above 0.3 mol/dm^3 oscillations readily occur.

Silver. Even higher activity than with gold is observed with the silver electrode. Fig. 2 shows the voltammetry curves for silver in sodium hydroxide without and with formaldehyde. The anodic potential limit has been selected in such a way as to avoid a formation of silver oxide. If the sweep encompasses the potentials where silver oxides are formed, the electrode gradually loses its activity. The peak at -0.25 V is not diffusion controlled. It is associated with a high current density, $\approx 40 \text{ mA cm}^{-2}$, causing a formation of a considerable amount of gaseous hydrogen and other reaction products which partially block the surface. This is the reason why at higher anodic potential, i.e., higher overvoltage for the oxidation of CH_2O , no further increase in the current is seen. Another indication of a very high activity of silver for this reaction is the very negative, -0.8 V , incipient potential for this reaction.

Platinum. The oxidation of HCHO on Pt shows a different behaviour in comparison with Au or Ag. The reaction commences at more positive potentials, -0.52 V , which is outside the hydrogen adsorption region for Pt (Fig. 3). The current increases up to the beginning of oxide formation on Pt, giving the peak at the voltammetry curve in that potential region. As the coverage of oxide increases, the

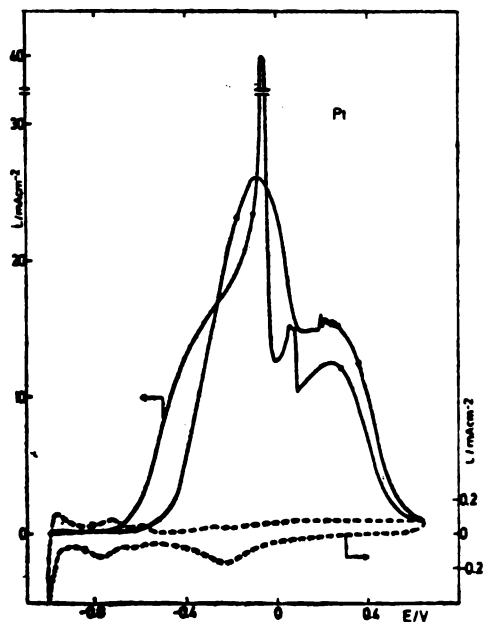


Fig. 3. The same data as in Fig. 1 but for Pt.

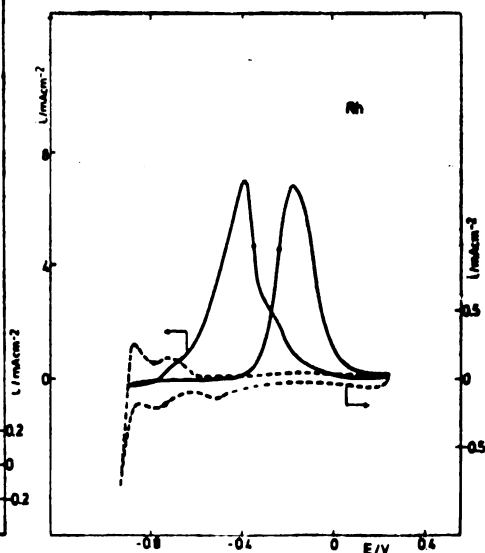


Fig. 4. The same data as in Fig. 1 but for Rh.

current progressively falls reaching almost a zero value at $\approx +0.7$ V. At $+0.3$ V several small oscillations appear, which are not much affected by a variation of the sweep rate from 10 to 50 mV s^{-1} . The sweep in the cathodic direction shows an indication of oscillations at a somewhat more negative potential than in the anodic going sweep, evidently due to the irreversibility of oxide reduction. A complete reduction of oxide coincides with the current spike of oxidation of CH_2O . Further, the current decreases with increase of the potential in negative direction.

Rhodium, Palladium, Iridium. These three metals show one common feature: the oxidation of HCHO on them commences gradually as the coverage of adsorbed hydrogen goes to zero (Figs 4–6): The same feature was observed with Pt (Fig. 3). The oxide formation inhibits the reaction. Upon oxide reduction, the current

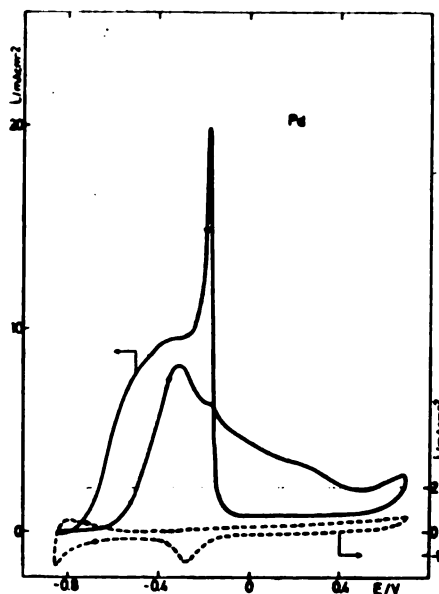


Fig. 5. The same data as in Fig. 1 but for Pd.

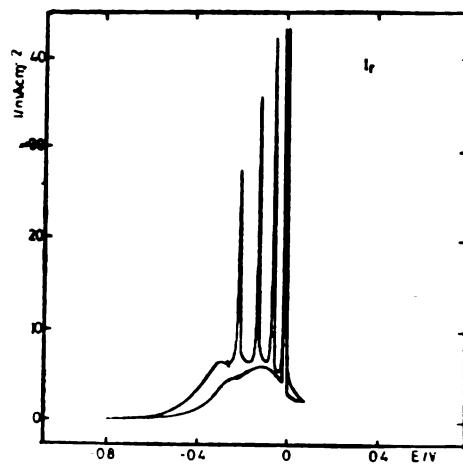


Fig. 6. Voltammetry curves for Ir in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ with $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCHO}$. Sweep rate 10 mV s^{-1} .

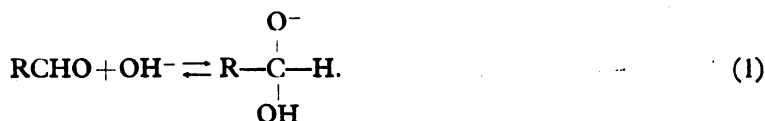
spike is seen for Pd (Fig. 4), but not for Rh with a given anodic potential limit (Fig. 5). With a slow sweep, 10 mV s^{-1} , with Ir it is possible to obtain regular current oscillations, which can be as high as 35 mA/cm^2 (Fig. 6). It is also surprising that the activity of these three electrodes is similar and close to the on of Pt.

DISCUSSION

The oxidation of HCHO on noble metal electrodes in alkaline solutions is a much faster reaction than in acid electrolytes.

This has been already pointed out by Vielstich¹, without elaborating on this difference. Strongly bound intermediates on Pt, the best catalyst in acid electrolytes, decrease its activity⁵, but even when this is prevented⁶, the activity

is by more than one order of magnitude smaller than in alkalis. In water solutions aldehydes form gem-diols. The equilibrium constant for the reaction of H_2O and HCHO is 10^3 indicating that in water solutions HCHO is almost all in the form of $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.⁷ In alkaline solutions apparently aldehydes form gem-diol anions in a reversible nucleophilic addition of hydroxide to the carbonyl group according to the reaction⁸,



Zuman *et al.*^{8,9} and Manoušek and Volke¹⁰ have found evidence that this is the electroactive species in the anodic oxidation of various aldehydes. This view is supported by Moiroux *et al.*^{11,12} and Van Effen and Evans^{13,14}.

Most of the data on the oxidation of aldehydes on various electrodes suggest that they are oxidized in a two-electron irreversible process to the corresponding carboxylate^{13,14}. Sibille *et al.*¹¹ invoked a chemical reaction of adsorbed mono-ionized aldehyde hydrate and surface oxides of gold and platinum to explain this reaction. Similar conclusion has been reached by Zuman *et al.*⁸ for mercury. Van Effen and Evans^{13,14} have concluded that on Ag and Au surfaces, not covered by oxides, a mechanism involves a direct electrochemical process with the oxidation of gem-diolate.

The results of this work clearly show that the reaction takes place on Au and Ag electrodes in the region where no phase oxide or adsorbed O or OH exist on the surface (Figs 1 and 2). There is no evidence that on Ag in alkaline solutions any form of oxide or chemisorbed OH, except some specific adsorption of OH^- , exist before Ag_2O formation at $E = +0.25$ V. This potential is outside the potential region encompassed by voltammogram in Fig. 2. The OH^- adsorption on Au, forming AuOH, precedes the oxide formation by several hundred millivolts (Fig. 1). This is a strong chemisorption of OH^- with a partial charge transfer. Its coverage is about one third of a monolayer, which led Angerstein-Kozłowska *et al.*¹⁵ to assume its electroadsorption valence $\gamma_{\text{OH}^-} = -0.35$. Adžić *et al.*¹⁶ have shown recently that the formation of AuOH is highly dependent on the crystallographic orientation of surface. Fig. 1 in fact shows that in the region of AuOH formation of a current plateau is seen. This suggests that AuOH is a less suitable surface for the oxidation of HCHO than metallic gold. The current spike, following the bulk oxide reduction, is probably due to the reaction on the clean AuOH-free surface, which is available for the interaction with HCHO at that potential because of the low coverage of AuOH.

A strong indication that a clean metal surface is the best catalyst for the oxidation of HCHO has been also obtained from the data for Pt, Rh, Pd and Ir electrodes. In each case the reaction proceeds at a considerable rate only in the double layer region where there is no, either hydrogen or oxygen adsorption or oxide formation (Figs 3—6). A comparison of the activity of Au and Ag with "d-metals" Pt, Rh, Pd and Ir shows an unexpected picture. Ag and Au electrodes are more active than the platinum metals. This can be seen from Fig. 7, where the current at $E = -0.2$ V is plotted against the latent heat of sublimation of metals. See also Table I.

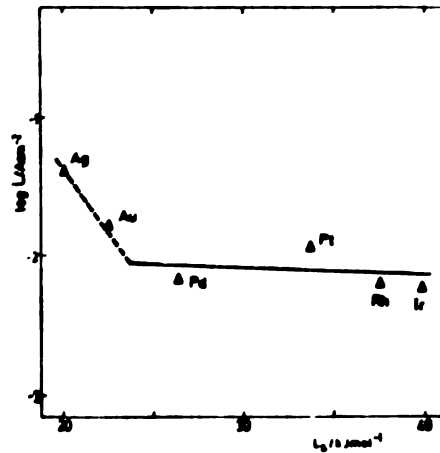
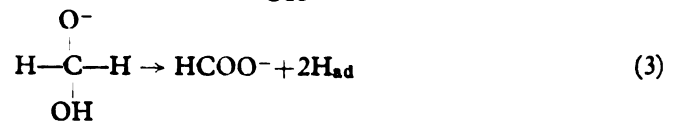
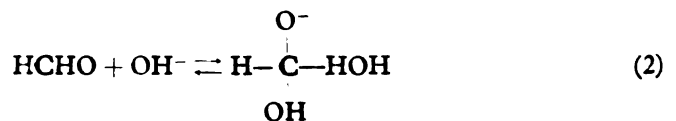


Fig. 7. Plot of the currents of the oxidation of HCHO on noble metals at $E = -0.2$ V as a function of the heat of sublimation of metals. (For Ag $E = -0.4$ V).

TABLE I. Incipient potential of the oxidation of CH_2O ; potential of the complete hydrogen desorption and the current of the oxidation of CH_2O at -0.2 V as a function of the nature of electrode material.

Electrode	Incipient Potential (V)	Potential of Hydrogen Desorption (V)	Current at -0.2 V (mA cm^{-2})
Au	-0.85	—	17
Ag	-0.8	—	40 (-0.4 V)
Pt	-0.52	-0.50	12
Rh	-0.50	-0.58	6.5
Pd	-0.52	-0.50	7
Ir	-0.6	-0.6	6

Gold usually exhibits a very low activity for the oxidation of small organic molecules in both acid and alkaline electrolytes¹. Curves such as in Fig. 7 for the oxidation of several organic molecules give the so-called "volcano" curve, with platinum on the apex of the parabola. A lack of the volcano relationship for this reaction may be due to a different mechanism of reaction on the above electrodes. This is not however indicated by our data, or other authors' data^{13,14}. Formate is the main product of this reaction on Au and Pt. On this basis we have assumed the following reaction scheme for the oxidation of HCHO on the noble metal electrodes in alkaline electrolytes:



The H_2 evolution on Au and Ag observed during the reaction means that all H_{ad} is not oxidized by reaction (4). Some H_{ad} recombine into the hydrogen molecule.



Some strongly bound intermediate, often encountered in acid solutions, could be a cause of a lower activity of platinum metals. In order to check this, the Pt electrode after the oxidation of HCHO has been removed from the cell, washed with a de-aerated water and transferred into a new cell with a de-aerated electrolyte. The potential control has been removed when the electrode was at the potential of hydrogen adsorption and in the double layer region of Pt. The first sweep from the cathodic limit to the oxide formation did not indicate any presence of organic species on the surface. This strongly indicates that neither HCHO, nor its intermediates are strongly adsorbed on the Pt electrode. The same data have been obtained with Au. In order to obtain more reliable data on adsorption of HCHO on the noble metal electrodes, an experiment with *in situ* IR reflectance spectroscopy¹⁷ is planned.

To explain a lack of the volcano relationship, i.e. a small variation in activity of electrodes with the nature of the material, we have advanced a hypothesis that the HCHO molecule does not come into a direct contact with the electrode surface. This view is supported by the fact that the adsorption of several species inhibits the reaction. The hydrogen adsorption on platinum metals and the AuOH formation on gold have such an effect, as seen in Figs. 1, 3—6. The inhibition is also caused by the Cl^- , Br^- and I^- adsorption¹⁴. The adatoms of Pb, Tl and Bi cause inhibition when adsorbed on gold, but a strong catalytic effect when adsorbed on the AuOH layer. Table I shows that the incipient potential for the reaction coincides with the potentials where $\Theta_H \rightarrow 0$ for Pt, Rh, Pd and Ir. On Au and Ag the reaction commences at much more negative potentials, close to hydrogen evolution, since there is no hydrogen adsorption on these two metals.

This extreme sensitivity to the adsorption of various species on electrode surface suggests that the HCHO molecule forms only a weak adsorption bond. It is probably physically adsorbed on the surface with a layer of chemisorbed water between the metal and HCHO. No HCHO or intermediate of its oxidation has been detected in the experiment described above with a transfer of electrode after washing it into the HCHO-free electrolyte. This corroborates the previous conclusion. A similar conclusion has been reached by Wieckowski *et al.*¹⁸ in the case of adsorption of acetic acid on platinum, gold and rhodium electrodes. The physical adsorption of acetic acid with a layer of water between it and the electrode surface has been assumed. The chemisorption of water on electrode surfaces is a matter of some controversy. Schultze¹⁹ has found evidence for a strong chemisorption of water on platinum electrode, which has been disputed by Horanyi *et al.*²⁰ and Kazarinov and Andreev²¹. Frumkin and Damaskin²³ have considered it in the case of mercury. Evidently in order to gain a more reliable information on the role of water in the oxidation of HCHO on the noble metals in alkaline solutions a surface specific, *in situ* spectroscopic technique is needed. It appears that the IR reflectance spectroscopy is the most suitable for this task. These data will be reported at a future date.

Acknowledgement. The authors are pleased to acknowledge support of this work by the Research Fund of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА ФОРМАЛДЕХИДА НА ЕЛЕКТРОДАМА ОД ПЛЕМЕНИТИХ МЕТАЛА У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА

МИЛКА Л. АВРАМОВ-ИВИЋ и РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ

Институт за електрохемију, ИХТМ и Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду бр. 815, 11001, Београд

Оксидација формалдехида је испитана на електродама од злата, сребра, платине, паладијума, родијума и иридијума у раствору натријум-хидроксида. Нађена је занемарљива разлика у активности платинских метала за ову реакцију и нешто већа активност злата и сребра. Не постоји зависност типа вулканске криве активности метала од њихове природе. Адсорпција водоника на платинским металима, AuOH на злату и формирања оксида на свим испитиваним металима инхибира реакцију. Претпостављена је физичка адсорпција формалдехида на овим електродама са молекулом воде између. Дата је реакциона схема која укључује формирање гем-диол анјона пре електрохемијске оксидације која тече уз измену два електрона по молекулу и формирање формијата као продукта реакције.

(Примљено 21. фебруара 1983)

REFERENCES

1. W. Vielstich, „*Brennstoffelemente*“, Verlag Chemie, Weinheim 1965
2. R. M. Van Effen, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 383 (1979)
3. M. M. Fleury, S. Letellier, J. C. Dufresne, J. M. Iroux, *Ibid.* **88**, 123 (1978)
4. R. R. Adžić, M. L. Avramov-Ivić, *Ibid.* **134**, 177 (1982)
5. V. S. Bagotakii, Yu. B. Vassilyev, *Electrochim. Acta* **9**, 869 (1964)
6. M. Spasojević, R. R. Adžić, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.* **109**, 261 (1980)
7. A. Streitwieser, C. H. Heathcock, „*Introduction to Organic Chemistry*“, Macmillan Publ. Co. New York 1976, p. 368
8. W. J. Bover, P. Zuman, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 365 (1973)
9. J. H. Sedon, P. Zuman, *J. Org. Chem.* **41**, 1957 (1976)
10. O. Manoušek, J. Volke, *J. Electroanal. Chem.* **43**, 365 (1973)
11. S. Sibille, J. Moiroux, J-C. Marot, *Ibid.* **88**, 105 (1978)
12. M. B. Fleury, S. Letellier, J. S. Dufresne, J. Moiroux, *Ibid.* **88**, 123 (1978)
13. R. M. Van Effen, D. H. Evans, *Ibid.* **103**, 383 (1979)
14. R. M. Van Effen, D. H. Evans, *Ibid.* **107**, 405 (1980)
15. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *Ibid.*, **100**, 417 (1979)
16. R. R. Adžić, A. Tripković, N. M. Marković, *Ibid.* in press
17. B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, *Ibid.* **121**, 343 (1981)
18. A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelenay, K. Franaszczuk, *Electrochim. Acta* **28**, 1111 (1981)
19. J. W. Schultz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 483 (1969)
20. G. Horanyi, F. Nagy, *Acta. Chim. Akad. Sci. Hung.* **72**, 261 (1972)
21. V. E. Kazarinov, V. N. Andreev, *Elektrokhimiya* **14**, 339 (1978)
22. B. B. Damaskin, A. N. Frumkin, *Electrochim. Acta* **19**, 173 (1974).

**CHANGES IN THE COMPOSITION OF A CARBON MONOXIDE
CATALYST DURING HYDROGEN REDUCTION III. LOW-TEMPERATURE
CHROMIUM-ZINC-COPPER CATALYST**

ZARKO D. JOVANOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000
Belgrade*

and

MILICA M. STEFANOVIĆ

Control and Research, Chemical Industry „Pančevo”, YU-26000 Pančevo, Yugoslavia

(Received 16 February 1983)

Changes occurring in the structure of a low-temperature catalyst containing chromium-zinc-copper during hydrogen reduction and longer operation under industrial conditions were followed by X-ray structural and differential thermal analysis. The results of the investigation indicate that the basic phases of this catalyst are zinc-chromium spinel and the dispersed phase of copper oxide which during hydrogen reduction transforms into the elemental copper phase — the active component of low-temperature catalysts. Catalyst aging in an industrial reactor is characterized by the appearance of elemental copper phase agglomeration which is reflected in the deterioration of the catalyst activity.

In the literature and industrial practice low-temperature catalysts for carbon monoxide conversion with chromium are known, in which the presence of chromium lies between quantities characteristic for promoters to quantities that are greater than the other two basic components (zinc, copper)¹⁻³.

Depending on the presence in the catalyst, chromium may appear as the component chromium oxide or, in the catalyst system at various temperatures chromate or chromite is formed or spinel or solid solutions^{4,5}, so the investigation of the function of chromium in low-temperature catalysts uses model systems of copper or zinc chromate and chromite^{6,7}.

Within our investigations of several catalyst systems for the conversion of carbon monoxide^{8,9}, in this paper the changes in structure of an industrial catalyst containing chromium-zinc-copper during reduction — hydrogen activation and changes occurring in the catalyst structure under reaction conditions during industrial use were followed.

zinc-chromium spinel are noted, nor the line of zinc and chromium oxide in regard to the unreduced catalyst sample (X-ray 1), but changes are noted in the copper oxide phase which transforms to the elemental copper phase and is identified by weakly expressed — several amorphous lines which is in contrast with the quantity of copper present in the catalyst.

From the results of investigating the activity and thermal stability (Table I) it may be seen that the best catalyst operating conditions are in the range 180—250°, that the catalyst overheated to 350° does not show any changes in activity when returned to operating conditions (180—250°); that the catalyst activity is regained more slowly in operating conditions when overheated to 400° and with much more difficulty when overheated to 450°; that when overheated to 500° the catalyst irreversibly loses its activity.

TABLE I. Activity and thermal stability of the chromium-zinc-copper catalyst

Temperature °C	% CO in the outgoing dry gas	Conversion %
180 — 250	0.1	96.6
260 — 350	0.2	93.3
360 — 400	0.4	86.3
410 — 450	0.6	79.5
500	1.0	66.0

Regarding the very good results that are obtained for activity under operating conditions (Table I) and keeping in mind the definitely determined fact that for the activity of low-temperature catalysts the determining factor is the crystalline structure of elemental copper^{14,15}, it may be concluded that for this catalyst the crystalline particles of elemental copper are found in dispersed form on the surface of zinc-chromium spinel which in this case has the function of carrier of the active component, so due to the insufficient sensitivity of the method, copper is identified in the form of weakly expressed, amorphous lines (X-ray 2).

The results that are obtained for catalyst reduction to 350° (X-ray 3) and the state of phases after cooling in hydrogen to 30° (X-ray 4) indicate that this catalyst has good thermal stability which is also in agreement with results for the activity during catalyst overheating to 350° (Table I).

Investigations of the specific area as a parameter of the catalyst texture (Fig. 2) indicate that their size is within limits that enable the best occurrence of the reaction of carbon monoxide conversion by water vapour. This follows from the phase state of the catalyst with zinc-chromium spinel as a carrier and a very dispersed copper phase as the active component which is distributed in the carrier which enabled the formation of a certain catalyst texture. The state of the specific surface after overheating to 500° (C, Fig. 2) indicates that its complete disruption occurs, which agrees with the results obtained for the activity (Table I). This also indicates that loss of catalyst activity at high overheating temperatures is not only the result of deterioration of the active state of the copper component but also the results of disrupting the necessary relief of the catalyst texture, especially in the domain of losing meso-pores in which the reaction of carbon monoxide conversion takes place.

Investigations of the state of phases of the chromium-zinc-copper catalyst exposed to poisoning by sulphur or chlorine compounds during various time periods in the plant Azotara of the Chemical Industry, Pančevo are shown in Fig. 3.

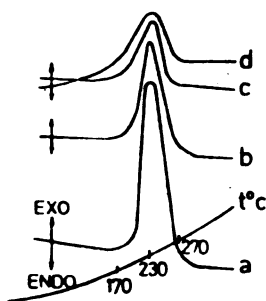


Fig. 4. Differential thermal analysis in hydrogen atmosphere of the chromium-zinc-copper catalyst applied in industrial operating conditions. a) new, unused sample, b) sample after 9 months operation, c) sample after 18 months operation, d) sample at the end of the operating period

TABLE II. Chromium-zinc-copper catalyst activity during operation in an industrial reactor

Sample	Conversion, %
New — unused	96.6
After 9 months operation (before regeneration)	86.3
After 18 months operation (before regeneration)	79.5
At the end of operation	66.0

CONCLUSION

Investigations of the phase changes of a low-temperature chromium-zinc-copper catalyst for the conversion of carbon monoxide applied in an industrial process indicate that it contains two basic components:

- zinc-chromium spinel which in the catalyst has the function of carrier and
- copper oxide which under reduction conditions, hydrogen activation, transforms into the active component elemental copper.

The high activity and thermal stability of this catalyst depend on the well formed crystalline structure of elemental copper which is regularly distributed in very dispersed form on the carrier zinc-chromium-spinel surface.

By following the phase states activation process, activity and texture in definite time operating intervals of the catalyst taken from the industrial process (new, after 9 and 18 months and at the end of the operating period), that coincides with the time in which the regenerations were carried out due to sulphur and chlorine poisoning, the following may be stated:

- Slower occurrence of the process of reduction activation;
- Decrease of the dispersity of the active phase of elemental copper by agglomerizing to larger particles of metallic copper;
- Loss of meso-pores from the texture relief,

which all reflects on the gradual deterioration of the catalyst activity. The catalyst aging process is proportional to the number of regenerations that took place, in other words, to the intensity of catalyst poisoning by sulphur and chlorine compounds.

ИЗВОД

ПРОМЕНЕ ФАЗНОГ САСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМО-
НОКСИДА У УСЛОВИМА РЕДУКЦИЈЕ ВОДОНИКОМ. III. НИСКОТЕМПЕРА-
ТУРНИ ХРОМ-ЦИНК-БАКАРНИ КАТАЛИЗАТОР

ЖАРКО Д. ЈОВАНОВИЋ

*Одељење за каталитизу Института за хемију, технологију и металургију, Њевошева 12
Београд*

и

МИЛИЦА М. СТЕФАНОВИЋ

Хемијска индустрија „Панчево“, РО „Азојара“ — Конфирола и испрживање, Панчево

Промене које се одигравају у структури нискотемпературног катализатора састава хром-цинк-бакар, током редукције водоником и дужег рада у индустријским условима, праћене су методама рендгеноструктурне и диференцијално-термијске анализе. Резултати испитивања указују да су основне фазе овог катализатора цинк-хромни спинел и диспергована фаза оксида бабра, која током редукције водоником прелази у фазу елементарног бабра — активну компоненту нискотемпературних катализатора. Старење катализатора у индустријском реактору карактерише појава агломерирања фазе елементарног бабра, што се одражава на слабење активности катализатора.

(Примљено 16. фебруара 1983)

REFERENCES

1. T. A. Semenova, M. I. Markina, B. G. Lyudkovskaya, B. I. Shteinberg, L. I. Kozlov, I. F. Hitrova, „*Metody issledovaniya i kataliticheskikh reaktsii*“, Том II, Novosibirsk 1965, p. 346
2. D. Shishkov, D. Ivanov, I. Dombalov, *Khim. prom.* **7**, 515 (1972)
3. J. Escard, I. Mantin, R. Sibut-Pinote, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3403 (1970)
4. J. Bizyk, J. Haber, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* **17**, 531 1969
5. Z. Gabrićelica, *J. Therm. Anal.* **18**, 315 (1980)
6. T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov, V. T. Gruver, *Kinetika i Kataliz* **10**, 862 (1969)
7. G. K. Boreskov, T. M. Yur'eva, A. C. Sergeeva, *Ibid.* **11**, 1467 (1970)
8. Ž. Jovanović, M. Stefanović, *Hem. Ind.* **6**, 231 (1973)
9. Ž. Jovanović, P. Putanov, R. Herak, M. Čurić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **4**, 127 (1978)
10. Ž. Jovanović, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade 1971
11. I. Spycin, *Zh. Neorgan. Khim.* **5**, 1505 (1960)
12. J. P. Kirilov, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. Khim. Tekhnol.* **1**, 77 (1972)
13. G. S. Vasenin, *Zh. Obshch. Khim.* **17**, 450 (1967)
14. I. S. Campbell, *Ind. Eng. Proc. Develop.* **9**, 588 (1970)
15. A. A. Davidov, G. K. Boreskov, T. M. Yur'eva, N. A. Rubene, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **236**, 1402 1977.

CHANGES IN THE COMPOSITION OF A CARBON MONOXIDE
CATALYST DURING HYDROGEN REDUCTION. IV. LOW-
-TEMPERATURE ZINC-COPPER-CHROMIUM CATALYST

ŽARKO D. JOVANOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-
-11000 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 16 February 1983)

In the course of investigating a carbon monoxide conversion catalyst of varied chemical composition and component ratio, changes that occur in the structure of a low-temperature catalyst containing zinc-copper-chromium were followed. The catalyst was synthesized under laboratory conditions by the method of common component precipitation. By the methods of differential-thermal and X-ray structural analysis, electrical conductivity and activity, it was found that the zinc-copper-chromium system shows high activity and other catalytic properties characteristic for low-temperature catalysts under industrial operating conditions.

Low-temperature carbon monoxide conversion catalysts beside the basic component copper oxide and the necessary zinc oxide also contain oxides of aluminum or chromium, magnesium, manganese, cobalt, in which the action of the active component — copper depends on a number of factors¹⁻⁵.

Depending on the macrostructure, microstructure, way of distributing this structure or the presence of various impurities, changes in the functions of various components in the low-temperature catalyst may occur. The stoichiometric ratios in the catalyst of these only partially predetermine the catalytic activity, so the inversion of activity from positive to negative catalysis and vice versa occurs⁶⁻⁸.

Considering that theoretical knowledge of these systems does not enable the prediction of the catalyst activity, for their determination simultaneous investigation of a large number of physico-chemical characteristics under varied conditions of many variables is required regardless of whether the qualitative or quantitative composition of the low-temperature catalyst is in question, in order to reproduce its properties.

In this paper a catalyst consisting of ZnO—CuO—Cr₂O₃ was synthesized under laboratory conditions as the optimum possibility obtained by previous investigations of the component ratio in a low-temperature catalyst⁹. In order to determine the catalytic characteristics of the zinc-copper-chromium system, as compared to low-temperature catalysts applied to industrial operating conditions, investigations of the activity and thermal stability under reaction conditions, phase changes in structure and changes in the electric conductivity during reduction—hydrogen activation were carried out.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The thermal effects in air and hydrogen at elevated temperatures were followed by differential thermal analysis with an apparatus having automatic heating regulation and temperature regulation, Stanton model 6—25, with the possibility of following the process under gaseous conditions.

These changes of the catalyst at ambient and elevated temperatures in air and hydrogen were followed by a high-temperature X-ray chamber of the type NTK—10, A. Paar, Austria, with the use of a diffractometer, Philips, model PW.

Measurements of the electric conductivity were carried out by an apparatus designed in the Department of Catalysis¹⁰. The electric conductivity in vacuum, air, hydrogen and gaseous mixtures was followed in the temperature range 50—350°C by measuring the resistance by the compensation method with a potential of 4 V d.c.

The activity and thermal stability of the catalyst were investigated by means of an apparatus designed in the Department of Catalysis¹⁰ under the directions of the Catalyst and Chemical Inc. with a reactor of a 100 cm³ volume.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of investigating the process of forming a zinc-copper-chromium catalyst by differential thermal analysis, which are significant for noting the possibilities of improving the thermal properties and the process of reducing the catalyst and finding adequate solutions for obtaining a catalyst with the necessary thermal characteristics, are shown in Fig. 1.

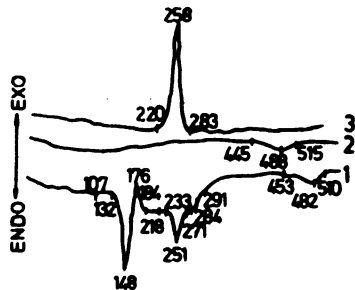


Fig. 1. Differential thermal analysis of the zinc-copper-chromium catalyst. 1. Thermal effects of resolving hydroxide in air, 2. Thermal effects after heating the hydroxide at 340°, 3. Thermal effects during oxide reduction in hydrogen.

The processes of resolving the hydroxide of a zinc-copper-chromium tricomponent system (Thermogram 1) in the course of heating in air atmosphere, indicate that they occur in the direction of zinc and copper oxide formation, while the formation of crystalline chromium oxide forms is not noted. This is interpreted by the presence of only endothermic effects in Thermogram 1 which are in accordance with data from the literature in the temperature range 132—176° and 184—262° characteristic for the formation of zinc and copper oxides, while for the dehydration of chromium hydroxide 184—262°, the resolution of chromium oxides with higher valence 271—291° and the letting off of oxygen which is precursed by chromium oxide crystallization 453—510°^{11—15}. Till 620° no exothermic effect of chromium oxide is noted, which occurs in air in chromium hydroxide itself at the temperature 350—400°. This is a normal occurrence of the protective effect of other oxides present in a multicomponent mixture with chromium oxide. The effect of forming copper chromate, which follows the crystallization of chromium trioxide, was not noted¹⁶.

Differential thermal analysis in air of the $\text{ZnO—CuO—Cr}_2\text{O}_3$ catalyst, thermally treated at 340° (Thermogram 2), does not show the characteristic effects of forming an oxide structure till 350° , which is a result of previous catalyst treatment — heating at 340° . The endothermic effect at $445\text{—}510^\circ$ characterizes the letting off of oxygen as in Thermogram 1. This confirms that the catalyst components were completely formed during treatment in air at 340° .

However, differential thermal analysis of the zinc-copper-chromium catalyst in hydrogen atmosphere with previously formed oxides (Thermogram 3) shows the formation in the temperature range $220\text{—}283^\circ$ of a strongly denoted exothermic effect, with maximum heat liberation at 258° , which indicates the process of copper oxide reduction to elemental copper.

TABLE I. Activity and thermal stability of zinc-copper-chromium catalyst

Temperature $^\circ\text{C}$	% CO in outgoing dry gas	Conversion %
170	0.4	86.3
180 — 260	0.2	93.1
270 — 300	0.4	86.3
310 — 350	0.6	79.5
360 — 380	0.8	72.8
390 — 400	1.0	66.0

The zinc-copper-chromium catalyst shows very good results for activity in a wider temperature range ($180\text{—}260^\circ$) when in the outgoing dry gas only 0.2% CO appears. Overheating this catalyst to 300° did not affect the activity after returning to operating temperature conditions. When overheating to temperatures $310\text{—}350^\circ$ the catalyst after 2—3 days of being at the operating temperature conditions regained high activity. Somewhat more time for regaining high activity at operating temperature conditions was necessary after overheating to temperatures $360\text{—}400^\circ$. When exposed to temperatures higher than 400° the catalyst permanently loses its good catalytic properties.

X-Ray-structural analysis of the tricomponent $\text{ZnO—CuO—Cr}_2\text{O}_3$ catalyst, previously at 340° in air, and filmed in air at 20° (X-ray 1, Fig. 2) indicates the well formed crystalline structure of zinc oxide with sharp and distinct lines. The presence of the copper oxide phase is noted to a lesser extent, but the lines are also sharp, which indicates a well formed crystalline structure. The presence of the crystalline chromium oxide phase is not noted, which is the result of its amorphous state and which is in accordance with results obtained by differential thermal analysis.

During the process of reduction — catalyst activation (X-ray 2, Fig. 2) in hydrogen atmosphere at 225° an elemental copper phase forms with good crystalline structure and characteristic line intensity. The chromium oxide phase is not noted here either, while zinc oxide retained its well formed crystalline structure, significant for the properties of this catalyst¹⁷.

Overheating the catalyst under reaction conditions over 350° for several hours (Fig. 2, X-ray 3 obtained in hydrogen atmosphere at 225°) leads to deterioration of the crystalline structure of copper oxide and zinc oxide which is also reflected in the decline of catalytic characteristics (Table I).

Following the electric conductivity in vacuum and hydrogen (Fig. 3) shows that linear temperature dependences of the electric conductivity in vacuum and

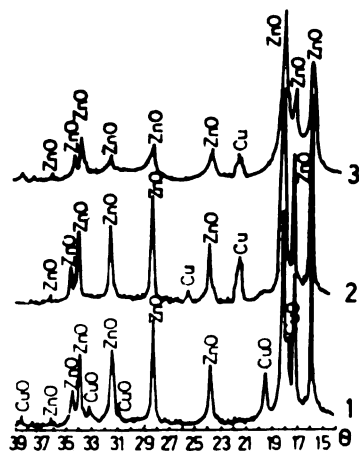


Fig. 2. X-Ray-structural analysis of the ZnO-CuO-Cr₂O₃ catalyst. 1. Phase state in air at 20°, 2. State of phases after hydrogen reduction at 225°, 3. State of phases after overheating above 350° under reaction operating conditions

during cooling in hydrogen are obtained for the catalyst. However, during heating in hydrogen a sudden increase of the electrode conductivity appears up to 200° and then the dependence on temperature is retarded.

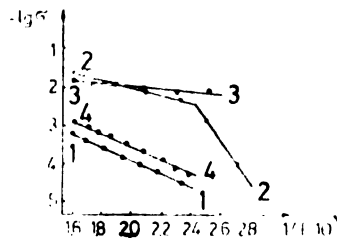


Fig. 3. Electric conductivity of the zinc-copper-chromium catalyst. 1. vacuum, 2. hydrogen (heating), 3. hydrogen (cooling), 4. vacuum

The courses of conductivity of the zinc-copper-chromium catalyst indicate that the electric conductivities, i.e. the electronic transitions of complex systems depend on the catalyst surface. So the sudden increase of conductivity up to 200° is caused by the chemisorption of hydrogen in ionized form, which leads to an increase of the free electron concentration in the ZnO—CuO—Cr₂O₃ system in which, due to the large fraction of zinc oxide, the electronic mechanism of conducting prevails^{18,19}. Above 200° the un-ionized form of hydrogen is adsorbed on zinc oxide so the increase in conductivity at higher temperatures may be ascribed to the temperature activity of defects or charges appearing in the structure of the catalyst surface as a consequence of copper oxide reduction^{20,21}.

CONCLUSION

Under laboratory conditions a catalyst was synthesized for the low-temperature conversion of carbon monoxide. Basically, during synthesis of the zinc-copper-chromium catalyst it was necessary to achieve a certain optimum ratio between

the chromium oxide promoter and the basic component copper oxide as the determining condition for obtaining the necessary state of the active component crystalline copper which attains the maximum activity. Investigations show that the best results in the process of low-temperature conversion are obtained with a catalyst in which the ratio between the basic component copper oxide and the promoter chromium oxide is equal to three.

By investigating the activity of the obtained catalyst, the thermal properties, phase state and electric conductivity as the basic means of evaluating the quality of the catalyst it was determined that for obtaining high activity it was necessary for all three components to satisfy certain conditions: zinc oxide, which has the function of carrier, must have a well formed crystalline structure, the active component — crystalline copper must be equally distributed on the carrier surface — zinc oxide in the form of dispersed particles that together make a compact whole; while chromium oxide has the function of structural promoter — stabilizer which prevents recrystallization and sintering of the equally distributed particles of the active phase — crystalline copper.

ИЗВОД

ПРОМЕНЕ ФАЗНОГ САСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМОНОКСИДА У УСЛОВИМА РЕДУКЦИЈЕ ВОДНИКОМ. IV. НИСКОТЕМПЕРАТУРНИ ЦИНК-БАКАР-ХРОМНИ КАТАЛИЗАТОР

ЖАРКО Д. ЈОВАНОВИЋ

Одељење за каталиту Института за хемију, технологију и металургију, Њебошева 12, 11000 Београд

У току испитивања катализатора за конверзију угљенмоноксида различитог хемијског састава и односа компонената, праћене су промене које се одигравају у структури нискотемпературног катализатора састава цинк-бакар-хром. Катализатор је синтетизован у лабораторијским условима методом заједничког таложења компонената. Методама диференцијално-термијске и рендгеноструктурне анализе, електричне проводљивости и активности утврђено је да цинк-бакар-хромни систем показује високу активност и друге каталитичке особине својствене нискотемпературним катализаторима примењиваним у индустријским условима рада.

(Примљено 16. фебруара 1983)

REFERENCES

1. H. Uchida, N. Isogai, M. Oba, T. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1981 (1967)
2. P. Putanov, Ž. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **35**, 279 (1970)
3. G. G. Shchibrya, A. M. Alekseev, R. V. Shesnokova, B. G. Lyudkovskaya, *Kinetika i Kataliz*, **12**, 1186 (1971)
4. N. Ray, S. K. Roy, N. C. Ganguli, S. P. Sen, *Technology* **10**, 8 (1973)
5. J. Völter, H. Bernadt, G. Leitz, *Chem. Technol.* **28**, 606 (1976)
6. D. S. Shishkov, G. I. Radoeva, *Dokl. Bolgar. Akad. Nauk*, **25**, 1681 (1972)
7. S. Ahmed, A. Sengupta, N. B. Bhattachayya, S. P. Sen, *Technology* **8**, 218 (1971)
8. Ž. Jovanović, A. Terlecki-Baričević, „Zbornik radova III jugoslovensko-bugarskog simpozijuma o heterogenoj katalizi”, Beograd 1982
9. Ž. Jovanović, E. Čavčić, „Trudy II bulgarsko-jugoslavskogo simpozijuma po geterogenomu katalizu”, Sofiya 1980

10. Ž. Jovanović, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade 1971
11. V. S. Ramachandran, S. K. Bhattacharyya, *J. Sci. Ind. Res. (India)* **11B**, 550 (1952)
12. G. Bantignies, *Chim. Ind. Genis Chim.* **90**, 1560 (1968)
13. G. K. Borekov, „*Kataliz*”, Trudy Inst. katal. SO AN SSSR, Novosibirsk 1971
14. G. K. Goldobin, V. I. Savchenko, *Kinetika i Kataliz* **15**, 1363 (1974).
15. A. A. Vasilevich, L. A. Suhoruchkina, M. G. Chudinov, T. A. Semenova, *Ibid.* **10**, 1518 (1978).
16. T. V. Rode, „*Kislerodnye soedineniya khroma i khromovye katalizatory*”, Izd. AN SSSR, Moscow 1962
17. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Rev. Roum. Chim.* **18**, 569 (1973)
18. J. Deren, J. Haber, *Bull. Acad. Polon, Sci. Ser. Sci. Chim.* **6**, 251 (1958)
19. G. Sengupta, H. S. Ahluwalia, S. D. Sen, *J. Catal.* **38**, 111 (1975)
20. Y. Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 739 (1960)
21. K. P. Zuev, *Neorgan. mater.* **4**, 1274 (1968).



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 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 Хемиског друштва Београд публикује ежесечно стaтје из области теоретичкој и прикладној хемии на енглишком, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језыкaх. Рукописи стaтје просим направљати по слeдујућему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемииу, Природно-математички факултет, пошт. јaшик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллaров США (или в любой другой конвертируемой вaлюте, по курсу). Оплата осущесствлется через предприятие „Југословенска књига”, пошт. јaшик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ. A. DESPIĆ. M. DRAGOJEVIĆ. 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

R. ADŽIĆ. M. BOGOSAVLJEVIĆ. Z. ČEKOVIĆ. M. ČELAP. I. DRAGANIĆ. D. DRAŽIĆ. B. ĐORĐEVIĆ.
S. ĐORĐEVIĆ. F. GAÁL. I. GUTMAN. S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ. LJ. LORENC. U. MIOČ. A. MUK. M.
MUŠKATIROVIĆ. S. NIKETIĆ. V. REKALIĆ. M. RISTIĆ. M. ROGULIĆ. A. STOJILIKOVIĆ. V. ŠČE-
PANOVIĆ. M. TENC-POPOVIĆ. A. TOLIĆ. V. VAJGAND. A. VALČIĆ et J. VEJIČKOVIĆ

САДРЖАЈ*

<i>M. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић, С. Гојковић и С. Милосављевић</i> : Олово-тетра-ацетатна оксидација <i>t</i> -2, <i>t</i> -4, <i>t</i> -6-триметил- <i>r</i> -1-циклохексанетанола	283
<i>Г. Кармински-Замола и Л. Фишер-Јакић</i> : Синтеза неких нових 2-арил-3-(5-супституираних-2-фурил)акрилних киселина	293
<i>И. Аљанчић-Шолаја, М. Браловић, В. Шолаја и М. Стефановић</i> : Добијање стероидних диметил ацетала из алкохола. Нова примена оксидације помоћу пиридинијум хлорохромата	299
<i>Д. Милковић, Н. Вукојевић и Љ. Миленковић</i> : 5-Бромо-5-деокси-3-О-ацетил-1,2-О-циклохексилден- α -D-ксилофураноза. I. Партиципација суседне ацетокси-групе	303
<i>М. Шабан, Ж. Тешић и Д. Виторовић</i> : Изопреноидни угљоводоници у алексиначком битуминозном шкриљцу	309
<i>С.-F. Chien и R. J. Laub</i> : Експериментално процењивање циботактичког понашања алкилхалогенидних течности у растварачима сферичних и ланчаних молекула	319
<i>Т. Рајх и О. И. Мићић</i> : Стварање водоника изазвано видљивом светлошћу у суспензијама CdS из водених раствора различитих електронских донора	335
<i>Р. Херак и К. Шимон</i> : Конформације шесточланих хелатних прстенова кобалта(III) и аминокиселина	343
<i>С. К. Миловић, М. М. Којчевић и З. Е. Илић</i> : Стабилност колоидног силицијум-диоксида у присуству различитих натријумових соли	351
<i>М. Л. Аврамов-Илић и Р. Р. Аджић</i> : Оксидација формалдехида на електродама од племенитих метала у алкалним растворима	357
<i>Ж. Д. Јовановић и М. М. Стефановић</i> : Промене фазног састава катализатора за конверзију угљенмоноксида у условима редукције водоником. III. Нискотемпературни хром-цинк-бакарни катализатор	365
<i>Ж. Д. Јовановић</i> : Промене фазног састава катализатора за конверзију угљенмоноксида у условима редукције водоником. IV. Нискотемпературни цинк-бакар-хромни катализатор	371

* Сви чланци на страном језику

CONTENTS

<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, S. Goković, S. Milosavljević and S. Konstantinović</i> : The lead tetraacetate oxidation of <i>t</i> -2, <i>t</i> -4, <i>t</i> -6-trimethyl- <i>r</i> -1-cyclohexaneethanol	283
<i>G. Karminski-Zamola and L. Fišer-Jukić</i> : Synthesis of some new 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids	293
<i>I. Aljančić-Šolaja, M. Bralović, V. Šolaja and M. Stefanović</i> : Preparation of steroidal dimethyl acetals from alcohols. A new application of pyridinium chlorochromate oxidation	299
<i>D. Miljković, N. Vukojević and Lj. Milenković</i> : 5-Bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose. I. Neighbouring acetoxy-group participation	303
<i>M. Šaban, Ž. Tešić and D. Vitorović</i> : Isoprenoid hydrocarbons in the oil shale from Aleksinac	309
<i>C.-F. Chien and R. J. Laub</i> : Experimental evaluation of cybotactic behavior of alkyl halide liquids in spherical and chain-like diluent solvents	319
<i>T. Rajh and O. I. Mičić</i> : Visible-light induced hydrogen formation from aqueous solutions of various electron donors in cadmium sulphide suspensions	335
<i>R. Herak and K. Simon</i> : Conformations of six-membered cobalt(III)-amino acid chelate rings	343
<i>S. K. Milonjić, M. M. Kopećni and Z. E. Ilić</i> : Stability of silica sols in the presence of various sodium salts	351
<i>M. L. Avramov-Ilić and R. R. Adžić</i> : Oxidation of formaldehyde on noble metal electrodes in alkaline solutions	357
<i>Ž. D. Jovanović and M. M. Stefanović</i> : Changes in the composition of a carbon monoxide catalyst during hydrogen reduction. III. Low-temperature chromium-zinc-copper catalyst	365
<i>Ž. D. Jovanović</i> : Changes in the composition of a carbon monoxide catalyst during hydrogen reduction. IV. Low-temperature zinc-copper-chromium catalyst	371

mys. Ser
D
1
347

UDC 54:66

GHD BAX 48 (7) 377-475 (1983)
YU-ISSN 0017-0941

Srpsko hemijsko društvo.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 7 NO



БЕОГРАД
1983

PHYSICAL SCIENCE
MAR 08 1984

LIBRARY

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српског хемичког друштва, Хемичког друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, металургију и мајалургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ В. ВУКАНОВИЋ А. ДЕСПИЋ, М. ПРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ
И. ПУТАНОВ С. РАДОСАВЉЕВИЋ С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЧ-ПОПОВИЋ А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕЂЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

REVUE — ПРЕГЛЕД

SOLUTION AND COMPLEXING IN NON-ELECTROLYTE MEDIA.
REGRESSION OF SOLUTE PARTITION COEFFICIENTS
WITH BINARY-SOLVENT COMPOSITION

R. J. LAUB

*Department of Chemistry, San Diego State University, San Diego,
CA 92182, U.S.A.*

(Received 7 March 1983)

Introduction

Theory

- I. Reactions of 1:1 stoichiometric solvent-solvent association $K_{CB} = [CB]/[C][B]$
- II. Reactions of non-stoichiometric solvent-solvent association
- III. Reactions of 1:1 stoichiometric solvent self-association $K_d = [i_2]/[i_1]^2$
- IV. Reactions of 1:1 stoichiometric solute-solvent association $K_{Ai} = [Ai]/[A][i]$ ($i = B$ or C)

Discussion

- A. $\chi_{C(B)} < 0$: Apparent appreciable solvent-solvent interaction
- B. $\chi_{C(B)} = 0$: No apparent solvent-solvent interaction
- C. $\chi_{C(B)} > 0$: Apparent solvent-solvent inclination toward demixing

Conclusions

INTRODUCTION

Despite a growing number of studies of the matter, a theoretical-based model of high accuracy has yet to be developed for the prediction of solute infinite-dilution activity γ_A^∞ and partition K_R^0 coefficients with multicomponent solvents comprising other than *n*-alkanes. The overwhelming majority of recent studies rely upon lattice models of solutions originated by Flory and Huggins¹, and Guggenheim² and Miller³. These have at their foundation the premise that „combinatorial“ and „energetic“ contributions to γ_A^∞ are separate and distinguishable quantities⁴. The former is commonly taken as the ratio of solvent and solute molar volumes⁵⁻⁸ and so, contemporary studies of non-electrolyte mixtures are concerned almost entirely with interpretation of the latter empirically-defined residual. In early work, formulation of „segment“ or „contact-point“ treatments⁹⁻¹³ met with some success in correlating the residual („energetic“) term with molecular structure, as did the „perturbation“ approaches^{14,15} based largely upon the work of Lon-

guett-Higgins¹⁶. Contemporary with these developments, Prigogine and his co-workers¹⁷⁻¹⁹ were the first to propose the concept of an additional „structural“ contribution to γ_A^∞ . More recently, Flory and coworkers²⁰⁻²⁴ and Patterson and his colleagues²⁵⁻³⁰ have expanded upon the „structural“ (also called the „free-volume“ or „condensation“) effect, their work having since been exploited with considerable success by Martire and coworkers³¹ and by Laub, Martire, and Purnell³² for blends of *n*-alkanes. Most recently, Patterson and his colleagues³³⁻⁴³ have introduced the notion of the creation or destruction of short-ranged ordering which is said also to contribute to γ_A^∞ . Barbe and Patterson⁴¹ were thereby able to place some interpretation on the data of deLigney and colleagues^{44,45} and Delmas and coworkers⁴⁶. As a consequence, further impetus is lent the study of long-ranged ordering, as in mixtures in part comprising mesomorphs^{47,48}, and correlation of the resultant data as model systems with the studies cited above.

Renewed interest in the subject has also been brought about in recent years as a result of hypothesis of a novel model of solutions by Laub, Purnell, and Vargas de Andrade^{49,50}. These workers contended that the vast majority of published data (largely of gas-chromatographic origin) could be represented by a simple linear equation of the form:

$$K_{R(M)}^0 = \Phi_B K_{R(B)}^0 + \Phi_C K_{R(C)}^0 \quad (1)$$

where $K_{R(M)}^0$ ($M = B + C$) is the solute partition coefficient with blended solvents B and C of volume fractions Φ , and where $K_{R(i)}^0$ ($i = B$ or C) pertains to a pure solvent. However, eqn.(1) cannot be derived other than on the basis that B and C form completely ideal solutions or that B and C are completely immiscible⁵¹. The relation also contradicts what are generally regarded as „established“ models of solutions, which typically take the form^{52,53}:

$$\ln K_{R(M)}^0 = \Phi_B \ln K_{R(B)}^0 + \Phi_C \ln K_{R(C)}^0 + (\bar{V}_A/\bar{V}_C) \chi_{C(B)} \Phi_B \Phi_C \quad (2a)$$

$$= \ln K_{R(B)}^0 + \left[\left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_C} - \frac{V_A}{\bar{V}_B} \right) + \left(\chi_{A(B)} - \chi_{A(C)} + \frac{V_A}{\bar{V}_C} \chi_{C(B)} \right) \right] \Phi_C - \left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_C} \right) \chi_{C(B)} \Phi_C^2 \quad (2b)$$

where V_i is a molar volume and where $\chi_{i(j)}$ is the interaction parameter⁵² for species *i* with *j*.

Harbison, Laub, Martire, Purnell, and Williams⁵³ briefly considered those situations in which the two equations differ substantially as well as become approximately equivalent. However, despite further experimental data accumulation and evaluation^{54,55}, and in part as a result of somewhat arbitrary and distorted discussion⁵⁶, there remains some confusion as to the appropriateness of each relation. Furthermore, the matter is of far more than theoretical interest since the highly successful optimization strategy devised by Laub and Purnell⁵⁷ for analytical separations depends directly upon the ability to predict solute $K_{R(M)}^0$ from the pure-phase data, $K_{R(B)}^0$, $K_{R(C)}^0$. A critical evaluation of eqns.(1) and (2) is therefore undertaken here, although the basis for comparison of the two relations is somewhat pragmatic since the various presumed contributions to $\chi_{i(j)}$ can at present be specified with certainty only for systems comprising alkanes.

THEORY

To the extent to which one is prepared to accept the various types of contributions to $\chi_{(i)}$ as detailed in the previous paper, interaction parameters can be said to represent a summation of several factors. However, $\chi_{C(B)}$ in particular is determined experimentally in such a way as to yield a composite average over all Φ . Some evidence also suggests that $\chi_{C(B)}$ varies as a function of solvent composition. Nevertheless, the various situations in which eqn. (2) may or may not approximate eqn.(1) seem most easily discussed in terms of values of interaction parameters arising in the former relation. We proceed first, however, to define the various possibilities⁵⁸ of solution equilibria.

*1. Reactions of 1:1 Stoichiometric Solvent-Solvent Association*⁵⁹ $K_{CB} = [CB]/[C][B]$

We treat initially the difference between the nominal (Φ_C) and true (Φ_C^t) volume fractions of C in the mixture: B + C + (presumed-soluble) adduct CB. For 1:1 complexing, the mass balance of moles of C is

$$n_C^t = n_C - n_{CB} \quad (3)$$

In the absence of excess volumes of mixing, division by the total solution volume $V_B^t + V_C^t + V_{CB}$ followed by multiplication of each term by the unit quantities (V_C^t/V_C^t) , (V_C/V_C) , and (V_{CB}/V_{CB}) yields the expression:

$$\Phi_C^t = \Phi_C - \Phi_{CB} \bar{V}_C / \bar{V}_{CB} \quad (4)$$

We next invoke the equality:

$$K_{CB} = \frac{\Phi_{CB} \bar{V}_C \bar{V}_B}{\Phi_C^t \Phi_B^t \bar{V}_{CB}} \quad (5)$$

Substitution of $K_{CB} \Phi_C^t \Phi_B^t / \bar{V}_B$ for $\Phi_{CB} \bar{V}_C / \bar{V}_{CB}$ in eqn. (4) thereby produces the relation:

$$\Phi_C = \Phi_C^t \left(1 + \frac{K_{CB} \Phi_B^t}{\bar{V}_B} \right) \quad (6)$$

By analogy,

$$\Phi_B = (1 - \Phi_C) = \Phi_B^t \left(1 + \frac{K_{CB} \Phi_C^t}{\bar{V}_C} \right) \quad (7)$$

Solving eqn.(7) for Φ_B^t and substituting the result into eqn.(6) gives after some rearrangement:

$$\Phi_C = \frac{\Phi_C^t \left[\bar{V}_C + K_{CB} \left(\Phi_C^t + \frac{\bar{V}_C}{\bar{V}_B} \right) \right]}{\bar{V}_C + \Phi_C^t K_{CB} \left(1 + \frac{\bar{V}_C}{\bar{V}_B} \right)} \quad (8)$$

Φ_C^z must therefore vary non-linearly with Φ_C , as will the apparent $\chi_{C(B)}$. For example, for the hypothetical system: $V_B = V_C = 0.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $K_{CB} = 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Phi_B = \Phi_C^z = 0.309$ at $\Phi_C = 0.5$.

II. Reactions of Non-Stoichiometric Solvent-Solvent Sociation.

In these instances, the state of aggregation of liquid additive is altered in some non-stoichiometric manner or other by dilution with solvent⁶⁰. Presumably, relations of the form of eqn.(8) would account for apparent differences between Φ_C and Φ_C^z even though there is no discrete C-B adduct formation. That is, the solution would appear to consist of B, C, CB, and higher-order complexes when evaluated by the solute-probe glc technique

III. Reactions of 1:1 Stoichiometric Solvent Self-Association^{59,61} $K_d = [i_2]/[i_1]^2$

Here, i represents B or C, where the subscripts 2 and 1 refer respectively to dimer and monomer. The volume fraction of dimers of species C is described by the relation⁶¹.

$$\Phi_{C2} = \frac{V_{C1}}{4K_d} \left[1 + \frac{4K_d}{V_C} \Phi_C - \left(1 + \frac{8K_d}{V_C} \Phi_C \right)^{1/2} \right] \quad (9)$$

where V_{C1} is the molar volume of monomer which according to Kopp's law is half that of \bar{V}_{C2} , and where \bar{V}_C and Φ_C are apparent or notional values as before. As in solutions corresponding to reactions of Type I, Φ_C may differ substantially from Φ_{C1} and Φ_{C2} depending upon the magnitude of K_d .

IV. Reactions of 1:1 Stoichiometric Solute Solvent Association $K_{Ai} = [Ai]/[A][i]$ ($i = B$ or C)^{62,63}

We take solute-solvent (C) interaction to be described by the relation first deduced by Gil-Av and Herling⁶⁴.

$$K_{R(M)}^0 = K_{R(B)}^0 \left(1 + \frac{K_{AC}\Phi_C}{\bar{V}_C} \right) \quad (10)$$

Although the expression is naive in that the true thermodynamic equilibrium constant is defined in terms of activities, we nevertheless take it to apply at least to dilute solutions of C in B, i. e. that concentrations approach activities at low Φ_C .

DISCUSSION

We now proceed to interpret the various possible values of solvent-solvent $\chi_{C(B)}$ [eqn.(2)] in terms of the equilibria defined above. We also describe the effects that these interactions exert upon eqn.(1).

A. $\chi_{C(B)} \neq 0$: Apparent Appreciable Solvent-Solvent Interaction

1. For reactions of Type I, the two solvent components interact stoichiometrically and K_{CB} is finite. Plots of $K_{R(M)}^0$ against Φ_C , i. e. eqn.(1), will be curved negatively depending upon the magnitudes of K_{CB} and, to a lesser degree, the

solute partition coefficient with the CB adduct, $K_{R(CB)}^0$. Fig. 1 illustrates the situation for the assumed values: $\bar{V}_B = \bar{V}_C = 0.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0 = 100$, and $K_{CB} = 0.1, 1, \text{ and } 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. The upper curve for each data pair represents $K_{R(M)}^0$ calculated with $K_{R(CB)}^0 = 10$ from the relation:

$$K_{R(M)}^0 = \sum_1^3 \Phi_i K_{R(i)}^0 \tag{11}$$

where Φ_C^i and Φ_B^i were calculated from eqns.(8) and (7), respectively. The lower curves represent $K_{R(CB)}^0 = 0$. We see that solvent-solvent interaction of as little as $0.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ is sufficient to induce 5% negative deviation from eqn.(1) at $\Phi_C = 0.5$. In addition, the curves become noticeably asymmetric for $K_{CB} > 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Fig. 1 also illustrates the effects on $K_{R(M)}^0$ when \bar{V}_C is doubled (dashed curve), when $K_{R(C)}^0 = 2 K_{R(B)}^0$, and when $K_{R(B)}^0 = 2 K_{R(C)}^0$ ($K_{R(CB)}^0$ set to zero; K_{CB} taken as unity in each case).

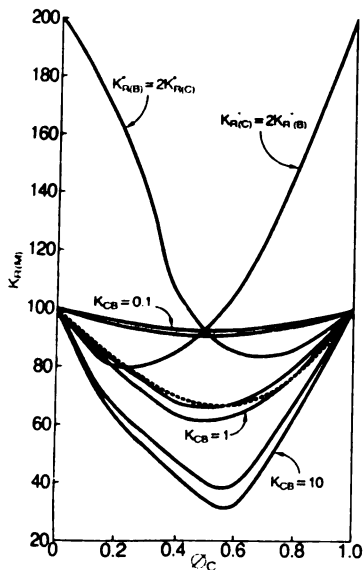


Fig. 1. Plots of $K_{R(M)}^0$ against Φ_C [eqns. (1,8)] for the cases: $K_{CB} = 0.1, 1, \text{ and } 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ with $K_{R(B)}^0 = 100 = K_{R(C)}^0$, $K_{R(B)}^0 = 2 K_{R(C)}^0$, and $K_{R(C)}^0 = 2 K_{R(B)}^0$; $V_B = \bar{V}_C$ for the solid lines; $V_C = 2 V_B$ for the dashed curve.

In order to assess the curve shapes arising from eqn.(2) with the data used above, the relation is rearranged to the form:

$$\ln \left(\frac{K_{R(M)}^0}{K_{R(B)}^0} \right) = \Phi_C \left[\ln \left(\frac{K_{R(C)}^0}{K_{R(B)}^0} \right) + \left(\frac{V_A}{V_C} \right) \chi_{C(B)} \right] - \left(\frac{\bar{V}_A}{V_C} \right) \chi_{C(B)} \Phi_C^2 \tag{12}$$

Strictly speaking, eqn.(12) should be recast in terms of Φ_C^i , $\chi_{C(B)}^i$, $\chi_{C(CB)}^i$, and $\chi_{B(CB)}^i$, i. e. the apparent $\chi_{C(B)}$ will vary non-linearly with the apparent Φ_C . However, we have at present no means of approximating the actual chi values and so, we utilize the relation as written in what follows.

Fig. 2(a) presents the curves calculated from eqn.(12) with $K_{R(CB)}^0$ set to zero and $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0$ for the cases: $\bar{V}_A = \bar{V}_C$ (solid lines) and $\bar{V}_A = 1/2\bar{V}_C$ (dashed lines) at $\chi_{C(B)} = -5$ (lower), -3 (middle), and -1 (upper curve of each set). Decreasing the ratio (\bar{V}_A/\bar{V}_C) clearly reduces the negative curvature by a considerable amount, as does decreasing $\chi_{C(B)}$. Figs. 2(b) and (c) illustrate the situations for $K_{R(B)}^0 = 2K_{R(C)}^0$ and $K_{R(C)}^0 = 2K_{R(B)}^0$, respectively. The negative curvature in these instances is asymmetric about $\Phi_C = 0.5$.

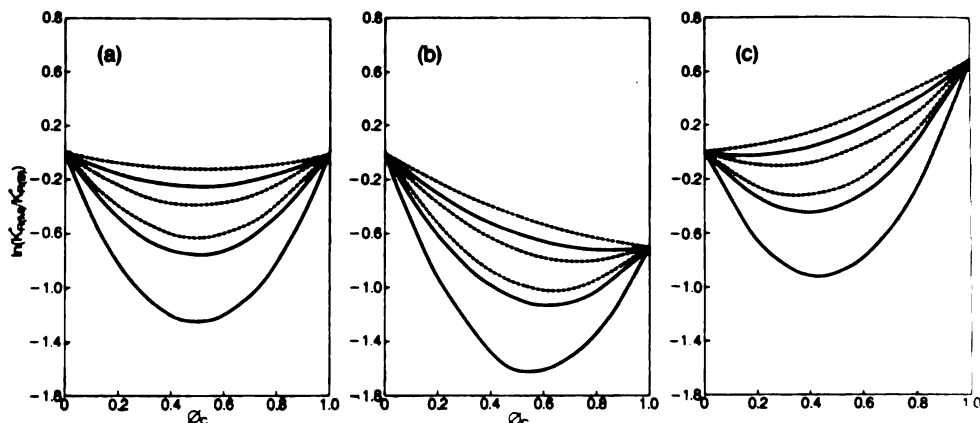


Fig. 2. Plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ against Φ_C [eqn. (12)] for the cases: (a) $K_{R(CB)}^0 = 0$; $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0$; $\bar{V}_A = \bar{V}_C$ (solid lines); and $\bar{V}_A = 1/2\bar{V}_C$ (dashed lines) with $\chi_{C(B)} = -5$ (lower), -3 (middle), and -1 (upper curve of each set). (b) $K_{R(B)}^0 = 2K_{R(C)}^0$; (c) $K_{R(C)}^0 = 2K_{R(B)}^0$.

Comparison of the graphical results of eqns. (1) and (2) indicates that both yield plots which are convex to the abscissa in all instances. Those for the situations in which $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0$ are symmetric about $\Phi_C = 0.5$, while eqn.(1) yields curves which are noticeably asymmetric when there is a substantial difference in the pure-phase partition coefficients or when $K_{CB} > 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Very many examples of solutions comprising interactive solvents (such as chloroform-acetone) have been published. Of compelling interest are systems such as acrylmethylamine and hexadecyl alcohol with hexadecyl iodide, for which 1:1 hydrogen bonding can be expected, since these can easily be studied in depth by glc. The solute probes in this case would be short-chain *n*-alkanes. In addition, and by far the most intriguing and widely publicized in recent years are blends of liquid crystals which form complexes, that is, exhibit eutectic temperatures⁶⁵⁻⁶⁹. Systems are also known where the solvents themselves are not mesomorphic, but where the solvent-solvent *adduct* is a liquid crystal⁷⁰. These, too, invite further and comprehensive investigation.

II. There is no allowance made in eqn.(1) for Type II solvent-solvent interaction. However, substitution of a modified form of eqn.(8) into the relation would apparently describe such data. In contrast, application of eqn.(2) is straightforward. For example, there is said to be correlation of molecular ordering in pure *n*-alkane liquids⁴¹ where, presumably, dilution with branched-chain or small (pseudo-spherical) molecules results in order disruption which can mimick solvent-solvent interaction. Ethane solute with *n*-hexane/*n*-hexadecane solvents

illustrates the situation. The equimolar excess thermodynamic quantities for dilution of *n*-hexadecane by *n*-hexane (J mol^{-1}) are⁴¹: $h^e(\text{F. V.}) = -58$, $TS^e(\text{F. V.}) =$

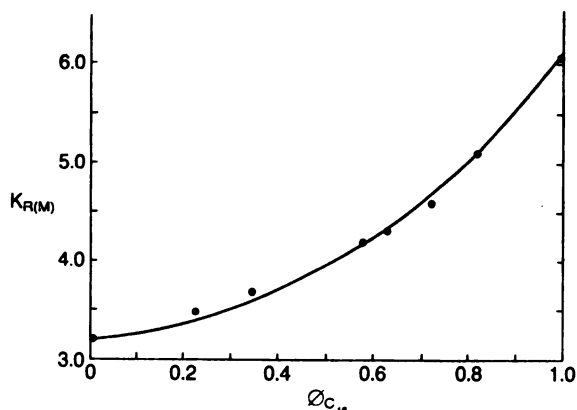


Fig. 3. Plot of $K_{R(M)}^0$ against Φ_{C16} for ethane solute with *n*-hexane + *n*-hexadecane solvents at 25°C. Solid curve: best fit of eqn.(2) ($\bar{V}_A/\bar{V}_C = 0.308$) with $\chi_{C(B)} = -1.4$.

$= -166$; $h^e(\text{order}) = 169$, $TS^e(\text{order}) = 116$; and $TS^e(\text{combinatorial}) = 232$. The overall equimolar g^e thus is -71 J mol^{-1} and $\chi_{C(B)}$ is predicted to be negative. The partition coefficient data⁷¹ are plotted against Φ_{C16} in Fig. 3, where the best-fit curve (eqn.(2); $\bar{V}_A/\bar{V}_C = 0.308$) yields a value of $\chi_{C(B)}$ of -1.4 . While this is unrealistically large, the interaction parameter is nevertheless of the right sign and the theory in this instance is in approximate accord with experiment.

Blends of *n*-octadecane with *n*-hexatriacontane have also been shown to yield plots of solute (*n*-alkanes) $K_{R(M)}^0$ against Φ which are convex to the abscissa. The very greatly reduced extent of curvature ($r > 0.9995$) in that study³² provides an example of small negative apparent $\chi_{C(B)}$, i. e. near-zero free-volume and ordering contributions to g^e . Highly-branched alkane solvents should in contrast yield greater deviations from linearity of $K_{R(M)}^0$ against volume fraction which will increase as the extent of branching is increased. We note, too, that pseudo-spherical solutes will also cause order-disruption with neat *n*-alkane as well as liquid-crystal solvents, for which the interaction parameters χ_A should similarly be negative.

III. It is supposed in instances of Type III equilibria that solvent-component self-association is extant. For interactive solvents, the net effect may then be a complex system composed of B, C, CB adduct, and BB and/or CC dimers. For simplicity, we take adduct formation to be negligible and consider the dimerization of component C. Combination of eqns.(1) and (9) provides⁶¹:

$$K_{R(M)}^0 = \left[K_{R(B)}^0 - \frac{\bar{V}_{C1}(K_{R(C1)}^0 - K_{R(C2)}^0)}{4K_d} \right] + \Phi_C(K_{R(C2)}^0 - K_{R(B)}^0) + \frac{\bar{V}_{C1}(K_{R(C1)}^0 - K_{R(C2)}^0) \left(V_C + 8K_d\Phi_C \right)^{1/2}}{4K_d} \quad (13)$$

where \bar{V}_{C1} and \bar{V}_{C2} are the molar volumes of monomer and dimer, \bar{V}_C is the notional molar volume of C, and $K_{R(C1)}^0$ and $K_{R(C2)}^0$ are the solute partition coefficients with C_1 and C_2 , respectively. Φ_C is the apparent volume fraction of C as before. Eqn.(13) was represented in simplified form by Laub and Purnell⁶¹ as:

$$K_{R(M)}^0 = (a-c) + b \Phi_C + c(1 + d \Phi_C)^{1/2} \quad (14)$$

where $a = K_{R(B)}^0$, $b = K_{R(C2)}^0 - K_{R(B)}^0$, $c = \bar{V}_{C1}(K_{R(C1)}^0 - K_{R(C2)}^0)/4K_d$, and $d = 8K_d/\bar{V}_C$. They then showed that plots of $K_{R(M)}^0$ against Φ_C could be linear or curved positively or negatively depending upon the values of $a - d$.

The effects of solvent dimerization on eqn.(2) evidently can also result in positive, zero, or negative curvature depending (as above) on the values of K_d , $K_{R(C1)}^0$, $K_{R(C2)}^0$; the interaction parameters $\chi_{A(B)}$, $\chi_{A(C1)}$, $\chi_{A(C2)}$; and $\chi_{C1(B)}$ and $\chi_{C2(B)}$. However, no estimates of these data can be made at this time. Even so, it appears that little experimental distinction can be drawn between eqns. (1) and (2) for equilibrium situations of this type.

IV. In the instance of solute discrete 1:1 association with one of the solvent components e. g. C, eqns.(1) and (2) become respectively^{50,53,54}

$$K_{R(M)}^0 = K_{R(B)}^0 + \Phi_C K_{R(C)}^{0,t} \left[\left(1 - \frac{K_{R(B)}^0}{K_{R(C)}^{0,t}} \right) + \frac{K_{AC}}{\bar{V}_C} \right] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \ln K_{R(M)}^0 = & \ln K_{R(B)}^0 + \left[\left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_C} - \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} \right) + (\chi_{A(B)} - \chi_{A'(C)}) \right] \Phi_C \\ & + \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_C} \chi_{C(B)} \Phi_B \Phi_C + \ln \left(1 + \frac{K_{AC}}{\bar{V}_C} \Phi_C \right) \end{aligned} \quad (16)$$

where $K_{R(C)}^0$ has been replaced by eqn.(10), $K_{R(C)}^{0,t}$ refers to uncomplexed solute in pure C and $\chi_{A'(C)}$ is the noncomplexing component of the A-C interaction parameter. Eqn.(15) still predicts linearity of $K_{R(M)}^0$ against Φ_C irrespective of K_{AC} while eqn.(16) can result in positive, zero, or negative curvature. For example, for $\bar{V}_B = \bar{V}_C$, $\chi_{A(B)} = \chi_{A'(C)}$, and $\chi_{C(B)}$ only modestly negative, eqn.(16) reduces approximately to the Gil-Av/Herling relation, i. e. eqns.(1) and (10) regardless of the strength of the solute-solvent interaction.

There have yet to be reported data with which to evaluate solute partition coefficients with interactive solvents (apparent $\chi_{C(B)}$ negative) where solvent-component dimerization as well as solute-solvent complexation are also extant. Combinations similar to those suggested for Type A.I may prove useful in this regard; for example, alcohols, amines, and amides are thought in particular to self-associate, as well as interact specifically with alkyl halides. Studies utilizing inert as well as interactive solutes with blends of these would therefore be of some interest as well as importance in evaluating solutions of Types A.III and IV.

B. $\chi_{C(B)} = 0$: No Apparent Solvent-Solvent Interaction

By definition, K_{CB} is negligible in these instances. We need therefore only consider the situations in which K_d and K_{AC} are zero or positive.

III. One or the other of the solvent components dimerizes; eqn. (13) will thereby apply to diachoric solutions. Modification of eqn.(2) to include K_d , on the other hand, is quite complex. Nevertheless, and as in Type A.III systems, positive, zero, or negative curvature may result in plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ depending upon the values of K_d , $\chi_{A(B)}$, $\chi_{A(C1)}$, and $\chi_{A(C2)}$.

IV. We consider first that $K_{AC} = 0$ and that the solute partition coefficient data are described by eqn.(1):

$$K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0 = \Phi_C [(K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0) - 1] + 1 \tag{17}$$

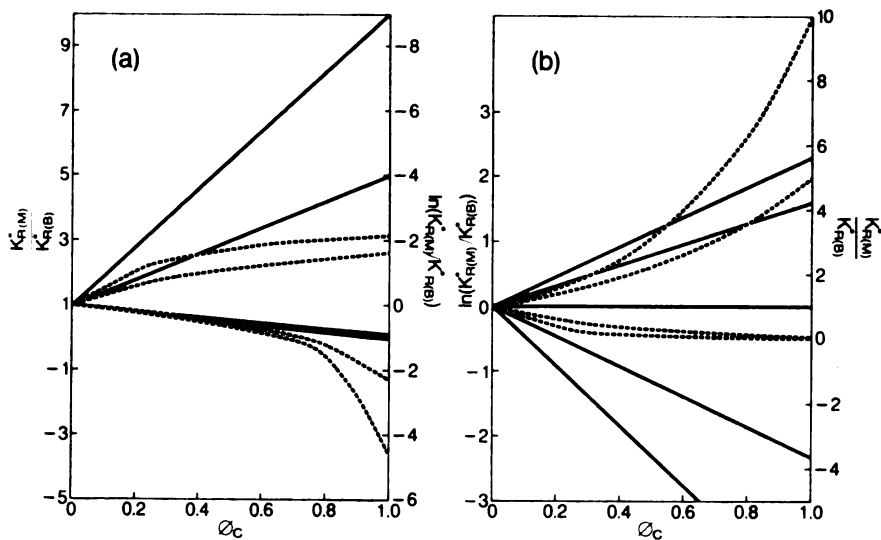


Fig. 4. Plots of $K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0$ (left-hand ordinate; solid curves) and $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ (right-hand ordinate; dashed curves) against Φ_C [eqn. (17)] for the cases: $K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0 = 0.01$ (lower), 0.1, 5, and 10 (upper curve of each set). (b) Eqn. (18); solid curves refer to the left-hand ordinate and the dashed curves the right-hand ordinate.

Plots of $K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0$ against Φ_C , shown as solid lines in Fig. 4(a), will be linear but $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ will regress as curves concave to the abscissa. The dashed lines in Fig. 4(a) (right-hand-ordinate) illustrate the results calculated with $K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0 = 0.01, 0.1, 5,$ and 10 . We see, however, that as the ratio approaches unity the curves flatten. Moreover, at values slightly less or greater than unity the curvature is only modest and could well be masked by experimental error. Eqns.(1) and (2) evidently will be indistinguishable in these instances.

We consider next the required modification of eqn.(2) with $K_{AC} = 0$ when it [rather than eqn.(1)] is obeyed:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \Phi_C \ln(K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0) \tag{18}$$

Plots of $K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0$ [eqn.(1)] against Φ_C thus are predicted to be curved negatively depending upon the ratio of pure-phase partition coefficients. Fig. 4(b)

illustrates the cases: $K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0 = 0.01$ (lowest curve), 0.1, 5, and 10, the dashed lines referring to the right-hand ordinate ($K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0$) and the solid lines the left-hand ordinate [$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$, i. e. eqn.(18)]. The horizontal line represents the trivial situation $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0$. Curvature in the dashed lines diminishes markedly as the ratio $K_{R(C)}^0/K_{R(B)}^0$ is decreased and is noticeably asymmetric toward $\Phi_C = 0$. As the ratio is increased beyond unity, the deviations from linearity increase with symmetric curvature about $\Phi_C = 0.5$.

In the event that K_{AC} is finite, eqn.(10) will be obeyed if the solute partition coefficient data are described by eqn.(1) since each relation can in fact be derived directly from the other. Consideration of the effects of finite K_{AC} on eqn.(2) is less straight-forward. We rewrite eqn.(2b) below with $\chi_{C(B)}$ set to zero but with an added term containing K_{AC} ⁵³:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \left[\left(\frac{V_A}{V_C} - \frac{V_A}{V_B} \right) + (\chi_{A(B)} - \chi_{A'(C)}) \right] \Phi_C + \ln \left(1 - \frac{K_{AC}}{V_C} \Phi_C \right) \quad (19)$$

Settling the molar volumes, interaction parameters, and K_{AC} each initially equal to numeric values of 0.5, eqn.(19) reduces to:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \ln(1 + \Phi_C) \quad (20)$$

If we suppose on the other hand that $\chi_{A'(C)} = 2\chi_{A(B)} = 2$, which does not seem entirely unreasonable for moderate to strong A-C interaction, then

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = -\Phi_C + \ln(1 + \Phi_C) \quad (21)$$

We next set $K_{AC} = 2V_C$ but reduce $\chi_{A'(C)}$ again equal to $\chi_{A(B)}$:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \ln 1 + 2\Phi_C. \quad (22)$$

Finally, we let $K_{AC} = 2\bar{V}_C$ and $\chi_{A(B)} = 2\chi_{A'(C)} = 1$:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = -\Phi_C + \ln(1 + 2\Phi_C). \quad (23)$$

Plots of eqns.(20)–(23) are shown in Fig. 5, where we see that eqns.(20) and (21) yield near-linear regression while eqns.(22) and (23) are sharply bowed. The former is asymmetric toward the right-hand ordinate, while the latter is slightly asymmetric toward the left-hand ordinate.

Very many other curve shapes can apparently also be generated by adjustment of the ratios V_A/V_B , V_A/V_C , $\chi_{A'(C)}/\chi_{A(B)}$, and K_{AC}/V_C . However, it appears that while tangent slopes may change from positive through zero to negative, the curves will all be bowed positively for realistic values of these data.

As with solution Types A.III and IV, there is a paucity of data with which to test the above relations, Types B.III. Systems such as inert solutes with combinations of *n*-alkane with di-*n*-alkyl amide solvents are therefore suggested for further study, since the latter can self-associate yet presumably would give negligible apparent $\chi_{C(B)}$. Haloalkane solutes would then provide evaluation of solutions of Type B.IV.

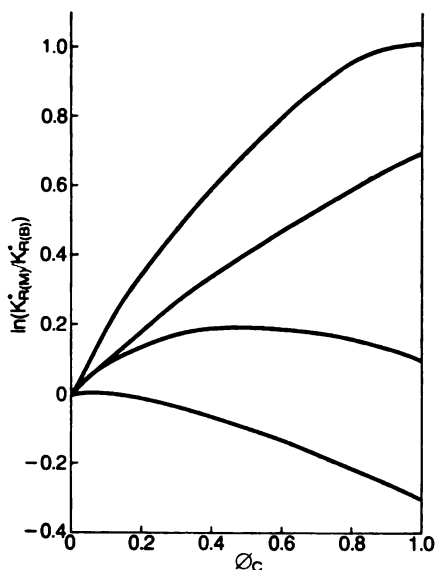


Fig. 5. Plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ against Φ_C for the cases: eqn.(21) (lower); eqn.(23); eqn.(20); and eqn.(22) (upper curve); see Text.

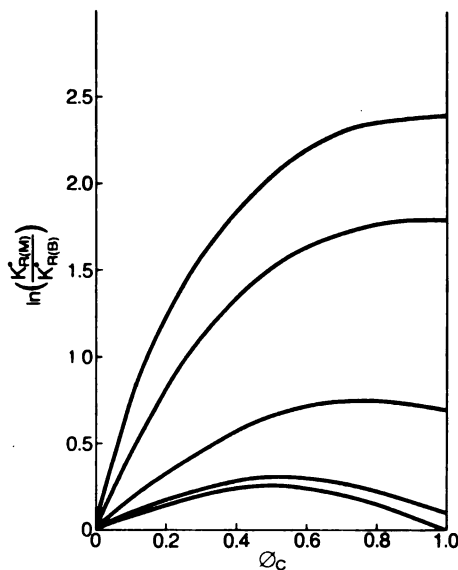


Fig. 6. Plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ against Φ_C [eqn.(25)] with $\chi_{A(C)} = \chi_{A(B)}$, $V_A = V_B = V_C$, and $K_{AC}/V_C = 0.1$ (lower), 1, 5, and 10 (Upper curve).

C. $\chi_{C(B)} > 0$: Apparent Solvent-Solvent Inclination Toward Demixing

The two solvent components in these cases tend toward immiscibility with at least the potential of macroscopic phase separation. The majority by far of all binary-solvent systems reported to date fall into this class. We proceed as in B in taking K_{CB} to be zero and consider in turn the effects of finite K_d and K_{AC} .

III. As in solution Types A.III and B.III, eqn.(13) is the appropriate modification of eqn.(1) in the instance of solvent-component self-association. Little can be forecast with regard to eqn.(2), however, without at least some experimental insight into the values of the solute and solvent interaction parameters with monomer and dimer species.

Chien, Kopečni, Laub, and Smith⁵⁴ tested eqns.(13) and (14) with the solvent systems *n*-hexadecane and *n*-octadecane (B) with N,N-dibutyl-2-ethylhexanamide (C). This particular additive was chosen since Kopečni, Laub, and Petković⁷² had previously shown it to dimerize weakly in solution, with K_d of $0.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. The results in fact demonstrated that the positively-curved $K_{R(M)}^0 - \Phi_C$ data for non-interactive solutes were described nearly exactly by eqn.(13), hence eqn.(1).

IV. Eqns.(1) and (10) must in this instance apply exactly to diachoric solutions. In evaluating eqn.(2b) as an alternative, we proceed as before first to consider the instance of negligible K_{AC} . Supposing initially that $V_A = V_B = V_C$, that $\chi_{A(B)} = \chi_{A(C)}$ (i. e. $K_{R(B)}^0 = K_{R(C)}^0$), and that $\chi_{C(B)}$ approaches unity, eqn.(2b) then becomes:

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \Phi_C - \Phi_C^2 \quad (24)$$

for which plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ against Φ_C must be curved positively, although the extent of curvature may be slight depending upon $\chi_{C(B)}$. We now let $\chi_{C(B)}$ and K_{AC} each be unity, whence

$$\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0) = \Phi_C - \Phi_C^2 + \ln\left(1 + \frac{K_{AC}}{V_C} \Phi_C\right) \quad (25)$$

At low to moderate concentrations of C, plots of $\ln(K_{R(M)}^0/K_{R(B)}^0)$ against Φ_C will approach linearity whereas the term $(1 + K_{AC} \Phi_C V_C^{-1})$ will dominate at high Φ_C and curvature will result. The plots may be curved only slightly even at high Φ_C , however, depending upon the respective magnitudes of $\chi_{C(B)}$ and K_{AC} . Fig. 6 illustrates the curve shapes of eqns.(24) and (25) with $\chi_{A(C)} = \chi_{A(B)}$, $\bar{V}_A = \bar{V}_B = V_C$, and $K_{AC}/V_C = 0.1, 1, 5, \text{ and } 10$.

Solutions of Type C.IV include very many of the four hundred or so systems tabulated by Laub and Purnell⁵⁰ [e. g. *n*-octadecane with di-*n*-octyl ether solvents with interactive (haloalkane) solutes⁷³] and as discussed at length by Laub and Wellington⁴² (see also ref. 54).

Finally, we make mention of solvents which exhibit incompatibility that gives rise to phase separation. Eqn.(1) must of course apply exactly over the region of partial miscibility, but it has been argued⁵⁵ that the resultant straight lines may or may not be contiguous with those (curves) corresponding to regions of one phase. To date, the only experimental study of such systems is that published by Laub, Purnell, and Summers⁵⁴ where, however, no effort was made to distinguish solution Types A–D. Nevertheless, straight-line regression was observed for all solutes both through the partially- and fully-miscible regions of the solvent systems: ethyl benzoate + propylene glycol and tributyl phosphate + ethylene glycol⁷⁴.

CONCLUSIONS

It is clear from this evaluation that when the solute-probe glc technique is used to study multicomponent solvents, distinction can in fact be drawn between the two alternative relations, eqns.(1) and (2), in selected instances. However, the paucity of information for solutions of Types A and B precludes at this time further speculation regarding extension of either in order that they conform with experiment. Moreover, the various presumed contributions to $\chi_{C(B)}$ cannot at present be specified quantitatively with any degree of confidence. Nevertheless, reasonable assumptions made regarding the state of molecular aggregation of solvent components provides at least some measure of rationalization of solute and solvent interaction parameter data. The matter is clearly one which invites further and comprehensive study with the systems suggested for each class of binary solvents, the results of several of which we hope soon to report.

Acknowledgments. We thank the Department of Energy and the National Science Foundation for support of this work.

S U M M A R Y

The several situations are presented generally in which solute (A) infinite-dilution liquid-gas partition coefficients $K_{(A)}^{\infty}$ may or may not vary linearly with the volume-fraction composition Φ of binary-component (B, C) solvents. Each is discussed in terms of solvent-solvent interaction parameters $\chi_{C(B)}$. The effects of solvent-solvent complexation (K_{CB}), solute-solvent interaction (K_{AC}), and solvent self-association (K_d) are also considered. The majority of published work (apparent $\chi_{C(B)} > 0$) falls into the third of the three defined major classes of solute-solvent-solvent equilibria. There is a paucity of data for solutions of the remaining types, for which redress by experiment is suggested.

ИЗВОД

РАСТВОРАЊЕ И КОМПЛЕКСИРАЊЕ У НЕ-ЕЛЕКТРОЛИТИМА. БЕЗА ПАРТИЦИОНИХ КОЕФИЦИЈЕНАТА РАСТВОРАКА СА САСТАВОМ ДВОЈНИХ РАСТВОРАЧА

Р. Ц. ЛАУБ

Хемијски одсек, Државни универзитет Сан Диего, Сан Диего, Калифорнија, САД

Приказано је неколико ситуација, у општем случају, када гасно-течни партициони коефицијенти при бесконачном разблажењу могу (али не морају) линеарно зависити од запреминског удела двојног растварача. Сваки случај је дискутован с тачке гледишта параметара интеракције растварач-растварач. Такође су разматрани ефекти комплексирања растварач-растварач, растварач-растварач и самоасоцијација растварача. Главнина објављених радова спада у трећу од дефинисаних главних класа равнотежа растварач-растварач-растварач. Постоји само мали број података о растворима осталих типова, па се препоручује експериментална допуна.

(Примљено 7. марта 1983)

REFERENCES

1. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942); M. L. Huggins, *Ibid.* **9**, 440 (1941); *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **43**, 1 (1942)
2. E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **183**, 203 (1944)
3. A. R. Miller, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **39**, 54 (1943)
4. A. J. Ashworth, D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1609 (1960)
5. D. H. Everett, R. J. Munn, *Ibid.* **60**, 1951 (1964)
6. M. L. McGlashan, K. W. Morcom, *Ibid.* **57**, 581 (1961)
7. M. L. McGlashan, A. G. Williamson, *Ibid.* **57**, 588 (1961)
8. M. L. McGlashan, K. W. Morcom, A. G. Williamson, *Ibid.* **57**, 601 (1961)
9. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, *Ibid.* **64**, 337 (1968)
10. B. W. Gainey, C. L. Young, *Ibid.* **64**, 349 (1968)
11. I. A. McLure, J. E. Bennett, A. E. P. Watson, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.* **69**, 2759 (1965)
12. B. W. Gainey, R. L. Pecsok, *Ibid.* **74**, 2548 (1970)
13. Y. B. Tewari, J. P. Sheridan, *Ibid.* **74**, 3263 (1970)
14. G. R. Luckhurst, D. E. Martire, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1248 (1969)
15. Y. B. Tewari, D. E. Martire, J. P. Sheridan, *J. Phys. Chem.* **74**, 2345 (1970)
16. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **205**, 274 (1951); *Discussions Faraday Soc.* **15**, 73 (1953)
17. I. Prigogine, N. Trappeniens, V. Mathot, *Discussions Faraday Soc.* **15**, 93 (1953)

18. I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin, *J. Chem. Phys.* **26**, 751 (1957)
19. I. Prigogine, „*The Molecular Theory of Solutions*”, North Holland, Amsterdam 1957
20. P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3507, 3515 (1964)
21. P. J. Flory, *Ibid.* **87**, 1833 (1965)
22. R. A. Orwoll P. J. Flory, *Ibid.* **89**, 6814, 6822 (1967)
23. B. E. Eichinger, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2035, 2053, 2061, 2066 (1968)
24. P. J. Flory, *Discussions Faraday Soc.* **49**, 7 (1970)
25. D. Patterson, *Rubber Chem. Technol.* **40**, 1 (1967); *Macromolecules* **1**, 279 (1969); **2**, 672 (1969); *J. Polymer Sci. C* **16**, 2379 (1969); *Pure Appl. Chem.* **31**, 133 (1972)
26. S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, T. Someyasky, *Physica* **30**, 1276 (1964)
27. D. Patterson, J. M. Bardin, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 321 (1970)
28. D. Patterson, G. Delmas, *Discussions Faraday Soc.* **49**, 98 (1970)
29. D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 885 (1972)
30. H. P. Schreiber, Y. B. Tewari, D. Patterson, *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.* **11**, 15 (1973)
31. G. M. Janini, D. E. Martire, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70**, 837 (1974); G. M. Janini, J. W. King, D. E. Martire, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5368 (1974); D. E. Martire, J. P. Sheridan, J. W. King, S. E. O' Donnell, *Ibid.* **98**, 3101 (1976)
32. R. J. Laub, D. E. Martire, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 1686 (1977); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 213 (1978)
33. V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70**, 1465 (1974)
34. M. D. Croucher, D. Patterson, *Ibid.* **70**, 1479 (1974)
35. P. Tancrede, D. Patterson, V. T. Lam, *Ibid.* **71**, 985 (1975); See also: G. Delmas, S. Turrell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 574 (1974)
36. D. Patterson, M. Barbe, *J. Phys. Chem.* **80**, 2435 (1976)
37. P. Tancrede, P. Bothorel, P. de St. Romain, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 15 (1977)
38. P. Tancrede, D. Patterson, P. Bothorel, *Ibid.* **73**, 29 (1977)
39. M. Barbe, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 40 (1978)
40. S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **83**, 2979 (1979); *J. Solution Chem.* **9**, 274 (1980)
41. M. Barbe, D. Patterson, *Ibid.* **9**, 753 (1980)
42. Parenthetically, we note that short-ranged ordering (referred to at times as cybotaxis) even in short-chain *n*-alkanes was quantitated by Stewart and his colleagues almost 60 years ago; see G. W. Brady, *J. Chem. Phys.* **32**, 45 (1960); **58**, 3542 (1973); **60**, 3466 (1974); *Polym. Prepr.* **14**, 181 (1973); *Accounts Chem. Res.* **7**, 174 (1974); and R. J. Laub and C. A. Wellington, in „*Molecular Association*”, Vol. 2, R. Foster, Ed., Academic Press, London 1978, Ch. 2, Table XXIII
43. A novel corollary of this work is that bleding appropriate combinations of solute and solvent may well result in the creation of (chain-molecular) segment rotational ordering, in contrast to the more usual assumption of destruction of order³³
44. C. L. deLigney, W. E. Hammers, *J. Solution Chem.* **7**, 155 (1978)
45. H. Klunder, W. E. Hammers, C. L. deLigney, *Ibid.* **7**, 485 (1978)
46. M. Croucher, P. N. Hong, G. Delmas, *Can. J. Chem.* **56**, 2472 (1978)
47. G. A. Oweimreen, G. C. Lin, D. E. Martire, *J. Phys. Chem.* **83**, 2111 (1979); G. A. Oweimreen, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **68**, 257 (1981) and references therein
48. M. Warner, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **73**, 6327 (1980) and references therein
49. J. H. Purnell, J. M. Vargas de Andrade, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3585, 3590 (1975)
50. R. J. Laub, J. H. Purnell, *Ibid.* **98**, 30, 35 (1976)
51. C. L. Young, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 103 (1970)
52. D. D. Deshpande, D. Patterson, H. P. Schreiber, C. S. Su, *Macromolecules* **7**, 530 (1974)
53. M. W. P. Harbison, R. J. Laub, D. E. Martire, J. H. Purnell, P. S. Williams, *J. Phys. Chem.* **83**, 1262 (1979)

54. R. J. Laub, D. E. Martier, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 1685 (1977); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 213 (1978); R. J. Laub, J. H. Purnell, D. M. Summers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **76**, 362 (1980); C.-F. Chien, M. M. Kopečni, R. J. Laub, C. A. Smith, *J. Phys. Chem.* **85**, 1864 (1981). See also C.-F. Chien, R. L. Laub, *This journal* **48**, 319 (1983)
55. R. W. Perry, P. F. Tiley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 1655 (1978); P. F. Tiley, *J. Chromatogr.* **179**, 247 (1979)
56. W. E. Acree, Jr., *J. Phys. Chem.* **86**, 1461 (1982)
57. See the review: R. J. Laub, *Am. Lab.* **13** (3), 47 (1981)
58. Although many classification schemes have been proposed, that developed here takes as its inspiration the study: J. H. Purnell, in „*Gas Chromatography 1966*“, A. B. Littlewood, Ed., Institute of Petroleum, London 1967, p. 3
59. The possibility of solvent-component polymerization self-evidently should also be included. The point of the classification scheme, however, is to provide a framework with the most common types of ternary mixtures can be delineated. Some sacrifice of completeness has therefore been made in the interest of simplicity
60. Such systems include blends of liquid crystals with alkanes, where the disruption of ordering of the former is severe enough in some cases to cause macroscopic phase separation: H. T. Peterson and D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **25**, 89 (1974)
61. R. J. Laub, J. H. Purnell, unpublished work recounted by Laub and Wellington⁴²
62. Complexes of order higher than 1:1 are neglected; see note 59
63. Extension to higher-order complexes has been considered recently: E. F. Meyer and J. A. Meyer, *J. Phys. Chem.* **85**, 94 (1981)
64. E. Gil-Av, J. Herling, *Ibid.* **66**, 1208 (1962)
65. E. C. - H. Hsu, J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **27**, 95 (1974)
66. R. Kind, R. Blinc, H. Arend, P. Mural, J. Slak, G. Chapuis, K. J. Schenk, B. Zeks, *Phys. Rev. A* **26**, 1816 (1982)
67. G. Sigaud, Y. Guichard, F. Hardouin, L. B. Benguigui, *Ibid.* **26**, 3041 $\frac{1}{2}$ (1982)
68. C. Casagrande, M. Veyssie, H. Finkelmann, *J. Phys. Letters* **43**, L-671 (1982)
69. M. Kuhnert-Brandstatter, D. Seidel, *Mikrochim. Acta II* 169 (1982)
70. Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **55**, 2661 (1982)
71. W. Hayduk, S. C. Cheng, *Can. J. Chem. Eng.* **48**, 93 (1970)
72. M. M. Kopečni, R. J. Laub, Dj. M. Petković, *J. Phys. Chem.* **85**, 1595 (1981)
73. D. E. Martire, P. Riedl, *Ibid.* **72**, 3478 (1968); H. - L. Liao, D. E. Martire, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2058 (1974)
74. It is also common that solute gas-liquid interfacial (Gibbs) adsorption occurs with such systems, which introduces considerable (although not intractable) complication in data interpretation. For example, concurrent solution and adsorption should be taken into account in interpretation of the work of P. Vernier, C. Raimbault, and H. Renon, *J. Chim. Phys.* **66**, 960 (1969).

SYNTHESIS OF N-ETHYLAMIDE PHENYLACETIC ACID*

SLOBODAN D. PETROVIĆ, NADA D. STOJANOVIĆ, OSTOJA K. STOJANOVIĆ
 and NESTOR L. KOBILAROV

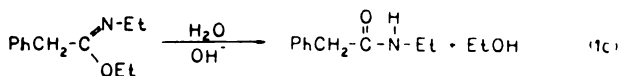
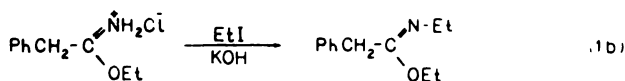
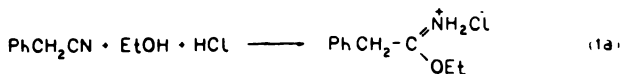
Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
 P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 7 March 1983)

Various methods were used for the synthesis of N-ethylamide phenylacetic acid. The best results were obtained by aminolysis reactions. Aqueous solutions of ethylamine were used for the reaction and the reactants were at different molar ratios. The results obtained by using various synthetic methods were compared.

N-substituted amides of phenylacetic acid due to their structural similarity to the lateral chain of benzylpenicillin present especially interesting derivatives of this organic acid. The synthetic preparation of N-methylamide and N-ethylamide phenylacetic acid differs from the methods for obtaining other monosubstituted amides of phenylacetic acid because the initial amines are gases under normal conditions.

The synthesis of N-ethylamide phenylacetic acid may be carried out in several ways. The earliest data known appeared by the end of the last century when Wheeler and Johnson¹ first synthesized this amide by transforming the imino-methylether of phenylacetic acid with ethyl iodide (1b, 1c) at elevated temperature. The intermediate iminoether is obtained by the known Pinner synthesis^{2,3}, i. e. the reaction of benzyl cyanide with ethyl alcohol in acidic medium (1a).



* Paper presented at the XXV Annual Meeting of the Serbian Chemical Society, Jan. 18–20, 1983, Belgrade

Meerwein *et al.*⁴ also used the preparation of amides from nitriles by the action of triethyloxonium-tetrachloroaluminate on benzyl cyanide and the subsequent treatment of the reaction product with water to synthesize the desired amide. This compound was also obtained as the main product of reaction of phenacetyl-urethane and ethylamine aqueous solution at room temperature⁵.

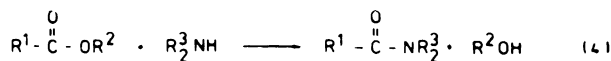
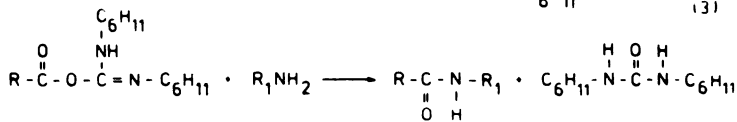
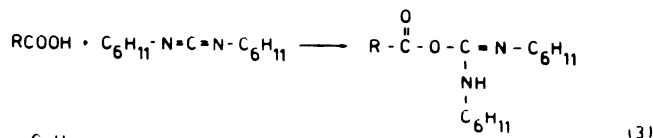
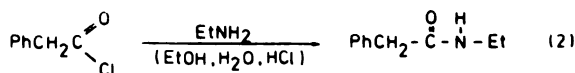
Since all these methods have certain drawbacks (complicated synthesis, specific procedure conditions, several reaction products, relatively difficult isolation of the main product, etc.), the synthesis of N-ethylamide phenylacetic acid by various procedures was attempted, some of which up to now have not been recorded in the literature. Table I shows the used procedures:

TABLE I. Procedures for the synthesis of N-ethylamide phenylacetic acid

Initial compound	Reactants	Explanation of reaction
1. $C_6H_5CH_2COCl$	a) $CH_3CH_2NH_2 \cdot HCl$ b) $CH_3CH_2NH_2/H_2O$ c) $CH_3CH_2NH_2/EtOH$	Action of amine on phenylacetic acid chloride
2. $C_6H_5CH_2COOH$	$C_6H_{11}-N=C=N-C_6H_{11}$ $CH_3CH_2NH_2/EtOH$	Amide synthesis by means of N,N-dicyclohexylcarbodiimide
3. $C_6H_5CH_2C \equiv N$	C_2H_5OH, HCl C_2H_5I	Amide synthesis by means of the iminoester
4. $C_6H_5CH_2COOCH_3$	a) $CH_3CH_2NH_2/H_2O$ b) $CH_3CH_2NH_2/EtOH$	Ester aminolysis in aqueous and alcohol solution

The first procedure actually represents the known Schotten-Baumann reaction of acylation (2) with acid chloride. According to this procedure phenylacetic acid chloride, with stirring, is slowly dropped into a suitably prepared solution of ethylamine (water, EtOH, HCl) in ether in the temperature range of +5 to +20°C. The reaction was carried out analogously to the synthesis of N-methylamide phenylacetic acid⁶ from phenylacetic acid chloride in the presence of potassium hydroxide.

In the second procedure (3) of amide synthesis the reaction of carboxylic acids with dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was applied with subsequent treatment of the reactive intermediary compound with the amine⁷.



The advantage of this general method of amide and peptide⁸ synthesis is that it is not necessary to isolate the intermediary compound and that both steps take place at room temperature.

The third procedure consists of synthesizing the amide by means of the iminoester¹ which is obtained by transforming the corresponding nitrile.

For synthesizing N-ethylamide phenylacetic acid by the fourth method, the reaction of aminolysis of methylester phenylacetic acid in aqueous and alcoholic solution of ethylamine was applied. Although the reaction of aminolysis of carboxylic acid esters (4) has been known for a long time and extensively investigated, not once up to now has been applied to a known procedure for obtaining the amide.

In the literature the reaction of aminolysis of ethylester phenylacetic acid is otherwise known and applied to obtaining N-butylamide-⁹, N-dodecylamide-¹⁰ and N-octadecylamide phenylacetic acid¹¹.

Several investigators have employed an alkyl-¹² or arylphosphine¹³ or hexamethylphosphoramide¹⁴ in a carbon tetrahalide as a reagent for amide bond formation. Other unusual reagents are, for example, hexachlorocyclotriphosphatriazene¹⁵ and N-phosphonium salts of pyridine¹⁶. These reagents were not employed in this work.

EXPERIMENTAL

All the chemicals used were of *p.a.* purity grades. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Grating Infrared Spectrophotometer, Model 457 in the form of KBr pellets. The separation of products was monitored by thin-layer chromatography (TLC) on silica gel G (Stahl), with ethyl acetate: carbon tetrachloride (1:1), detection being effected by I₂. Gas chromatography, Varian Aerograph instrument, series 3700 (FID) for analytical purposes equipped with 3% SE-30 adsorbed on Chromosorb W-HP 100/120 mesh, in a glass column 180 cm × 2 mm, i. d. Carrier gas: nitrogen, flow rate 30 mL/min. The temperature was programmed for analytical work, 130–200°, 10°/min.

The other glass column was equipped with 20% PEI as the stationary phase adsorbed on Varaport-30, 100/120 mesh, 50 cm × 2 mm, id. The temperature was programmed for analytical work, 100–190°, 10°/min. Mass spectra were obtained on a Varian Mat 311 A Mass Spectrometer, using a direct probe and 70 eV ionizing energy.

First method: Into a 250 mL three-neck round bottom flask equipped with a thermometer, funnel dropper and reflux condenser, 9 g (0.13 mol) of ethylamine hydrochloride are placed, dissolved in 4.5 mL water and 7.5 mL KOH (70%) aqueous solution are added. After adding 25 mL diethyl ether, the mixture is stirred with a magnetic stirrer, kept at the reaction temperature + 5 to + 15° and 6.5 mL (0.05 mol) phenylacetic acid chloride are slowly added. The reaction lasts for two hours. After adding 50 mL water, which is sufficient for dissolving the formed potassium chloride, extraction is carried out twice with 50 mL diethyl ether each time. The crude product, obtained by evaporating the solvent, is recrystallized twice from water. White crystals are obtained, m. p. 70–72°. Yield: 47%.

Second method: Into a 100 mL three-neck round bottom flask equipped with a thermometer, funnel dropper and reflux condenser, 3.75 g (0.05 mol) phenylacetic acid and 12.38 g (0.06 mol) dicyclohexylcarbodiimide in 30 mL methylene chloride are added. After stirring for 5 min, 8.1 mL 33% ethylamine solution (0.05 mol) in ethanol are added dropwise. The reaction is carried out for 4 h at room temperature with constant stirring and then 1 mL acetic acid is added. The insoluble dicyclohexylcarbamide is removed (change the solvent to ethyl acetate), the solution washed with dilute acetic acid and then with sodium bicarbonate aqueous solution. After extraction with petroleum ether and evaporating the solvent, white crystals are obtained.

Gas chromatographic analysis of the reaction product did not detect the presence of N-ethylamide phenylacetic acid.

*Third method:*¹⁷ Into a 500 mL three-neck round bottom flask equipped with thermometer, reflux condenser and a tube for introducing gaseous HCl 58.5 g (0.5 mol) benzyl cyanide, 23 g

(0.5 mol) absolute ethyl alcohol and the same quantity of dry diethyl ether are mixed. The contents of the flask are stirred while introducing approximately 1.25 mol dry HCl. After completing the addition of HCl (about 3 h) the flask is left in a cooler (on ice) for 7 days. The formed pinkish-white crystals of iminoether hydrochloride are filtered on a Büchner funnel, washed with cold waterfree diethyl ether and dried in a vacuum desiccator for 24 h over sodium hydroxide. Yield 74 g (75% of the theoretical value).

The obtained iminoether hydrochloride is further reacted with 60.5 mL (0.75 mol) ethyl iodide, by using 57 mL 50% aqueous potassium hydroxide solution. The reaction is performed at 100–106° with constant stirring. After 2 h the reaction mixture is poured into 200 mL cold water with stirring and cooling. The obtained crystals are filtered on a Büchner funnel and twice recrystallized from water.

Fourth method: The aminolysis reaction of methylester phenylacetic acid has been especially investigated because the results obtained by using the other methods did not yield the expected and satisfactory results.

In the course of this reaction solutions of ethylamine in ethanol (33%) and in water (33 and 50% solution) were used. Various molar ratios were also used (ester: amine = 1:1 or 1:2) and the reaction was followed at room temperature and the reaction mixture reflux temperature.

In a 100 mL three-neck round bottom flask equipped with a thermometer and reflux condenser, 10 mL (0.07 mol) methylester phenylacetic acid and 19.4 mL 33% ethylamine solution in ethyl alcohol (0.142 mol ethylamine) are added. The reaction is carried out at boiling temperature and the contents of the reaction flask are investigated in defined time intervals by thin-layer chromatography and gas chromatographic analysis. After, for example, 24 h of boiling, the contents of the reaction flask are poured into a glass with 50 mL distilled water with stirring and recrystallized to constant melting point of the reaction product. The synthesized N-ethylamide phenylacetic acid was identified on the basis of analysing IR and MS spectra and on the basis of elemental analysis and melting point data. The purity determined by gas chromatography was over 99%. White crystals are obtained, m. p. 72–74°. Yield: 8.7 g (66% of the theoretical yield).

Calculated for $C_{10}H_{13}NO$ (163.22): C 73.59%; H 8.03%; Found: C 73.96%; H 8.00%; IR (neat): ν_{max} = 3290 (NH), 1635 (amide).

MS, *m/e* (%): 163 (M^+ , 5), 93 (4), 92 (100), 91 (44), 72 (33), 65 (8), 44 (34), 29 (23) and 17 (5).

RESULTS AND DISCUSSION

Table II shows the data obtained by various experimental methods.

TABLE II. Survey of reaction conditions and achieved conversions for various methods

Method	Initial compound	Reactants	Molar ratio	Temperature (°C)	Conversion to amide
1.	PhCH ₂ COCl	EtNH ₂ HCl KOH	1:1.3	5–15	78
2.	PhCH ₂ COOH	C ₆ H ₁₁ N = C = NC ₆ H ₁₁ EtNH ₂ /EtOH	1:1.2:1	25	—
3.	PhCH ₂ C≡HN	a) EtOH, HCl b) EtI	1:1:1.25 1:2	0–10 100–106	75 25
4.	PhCH ₂ COOMe	a) EtNH ₂ /EtOH b) EtNH ₂ /H ₂ O	1:2 1:2	25 70 25 70	52 68 56 82

The presented data indicate that the wanted amide is obtained in greatest yield by the first method from phenylacetic chloride by the reaction of ethylamine hydrochloride in the presence of potassium hydroxide aqueous solution, and by the fourth method by the reaction of methylester phenylacetic acid amino-

lysis with aqueous and alcohol solution of ethylamine. These two methods have not been recorded in the literature up to now for obtaining N-ethylamide phenylacetic acid.

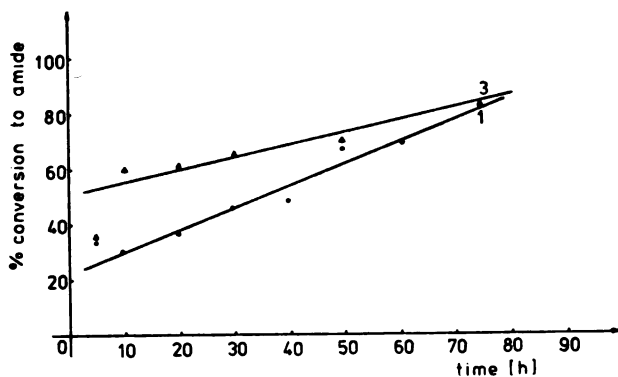


Diagram 1. Molar ratio 1:2, $t = t_b$. 1. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (33%)/EtOH. 3. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (50%)/ H_2O

The advantage of aminolysis is in the simplicity of the experiment and the easy isolation and purification of the reaction product.

The yield of N-ethylamide phenylacetic acid obtained by the reaction of ethylamine and phenylacetic acid chloride is 47%. If the amide is obtained by aminolysis of the methylester phenylacetic acid with 50% ethylamine aqueous solution the yield is 66%.

The aminolysis reaction was followed by analysis of the reaction mixture by gas chromatography. Diagram 1 shows the results obtained by following the aminolysis reaction at the reaction mixture boiling temperature at a reactant molar ratio of 1:2 (methylester phenylacetic acid : ethylamine).

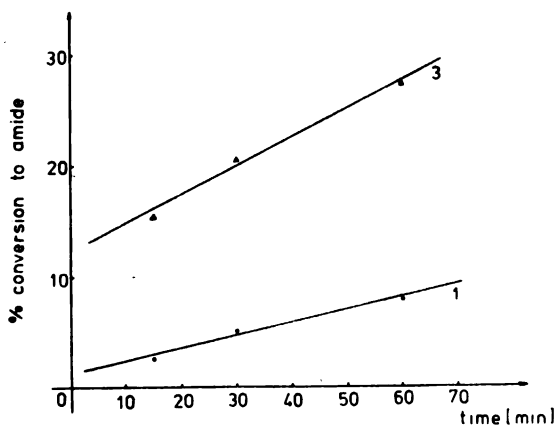


Diagram 2. Molar ratio 1:2, $t = t_b$. 1. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (33%)/EtOH. 3. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (50%)/ H_2O

Since it was noticed that a relatively high degree of conversion is also attained during a shorter period, the aminolysis reaction of methylester phenylacetic acid during the first hour of reaction was especially investigated (Diagram 2).

The aminolysis reaction also takes place at room temperature which is shown in Diagram 3.

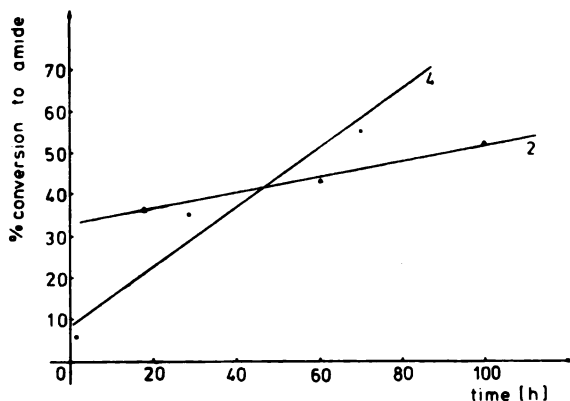


Diagram 3. Molar ratio 1:2, $t = 25^{\circ}\text{C}$, 2. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (33%)/ EtOH . 4. Methylphenyl acetate + EtNH_2 (50%)/ H_2O

On the basis of the obtained results it may be seen that the aminolysis reaction of methylester phenylacetic acid is faster and that higher yield of the desired amide is obtained if it is carried out with ethylamine aqueous solution at elevated temperature.

Acknowledgments. The authors thank the Fund of Scientific Research of the Socialist Republic of Serbia for financing this investigation. They also thank Mr. S. Maletić for the gas chromatographic analysis.

ИЗВОД

СИНТЕЗА N-ЕТИЛАМИДА ФЕНИЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

СЛОВОДАН Д. ПЕТРОВИЋ, НАДА Д. СТОЈАНОВИЋ, ОСТОЈА К. СТОЈАНОВИЋ и НЕСТОР Л. КОБИЛАРОВ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд

Коришћени су различити поступци синтезовања N-етиламида фенилсирћетне киселине. Најбољи резултати се добијају реакцијом аминолизе метилестра фенилсирћетне киселине. За ову реакцију су коришћени водени и алкохолни раствори етиламина и различити молски односи реактанта. Поредени су добијени резултати различитих синтетских поступака.

(Примљено 7. марта 1983)

REFERENCES

1. H. L. Wheeler, T. B. Johnson, *Am. Chem. J.* **23**, 144 (1900)
2. A. Pinner, „*Die Imidoäther und ihre Derivate*“, Openheim, Berlin 1892
3. G. Luckenbach, *Ber.* **17**, 1421 (1884)
4. H. Meerwein, G. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. prakt. Chem.* **2** 154. 83, 155 (1939)
5. S. Basterfield, M. E. Greig, *Canad. J. Res.* **8**, 450, 454 (1933)
6. M. H. J. Taverne, *Rec. Trav. Chim.* **16**, 34 (1898)
7. N. F. Albertson, *Org. Reactions* **12**, 209, John Wiley, New York 1962
8. J. C. Sheehan, G. P. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1067 (1955)
9. P. K. Glasoe, L. D. Scott, L. F. Audrieth, *Ibid.* **63**, 2965 (1941)
10. M. Grumfeld, *Ann. Chim.* [10] **20**, 304, 366 (1933)
11. B. A. Hunter, W. I. Harber, H. Gilman, *Iowa Coll. J.* **15**, 223, 228, 230 (1941)
12. L. E. Barstow, V. J. Hruby, *J. Org. Chem.* **36**, 1305 (1971); B. Castro, J. R. Dormoy, *Bull. Soc. Chim. France*, 3034 (1971)
13. S. Yamada, Y. Takeuchi, *Tetrahedron Letters*, 3595 (1971); R. Matsueda, H. Maruyama, M. Meki, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1373 (1971); T. Mukaiyama, R. Matsueda, M. Suzuki, *Tetrahedron Letters*, 1901 (1970)
14. J. F. Normant, H. Deshayes, *Bull. Soc. Chim. France*, 2854 (1972)
15. N. Yamazaki, F. Higashi, *Tetrahedron Letters*, 415 (1972)
16. L. Caglioti, M. Poloni, G. Rosini, *J. Org. Chem.* **33**, 2979 (1968)
17. „*Preparativnaya organicheskaya khimiya*“, 2nd Ed., „Khimiya“, Moscow 1964, p. 392.

REACTIONS OF SOME ARYLMETHYLENE DICARBAMATES WITH
 ETHYL VINYL ETHER

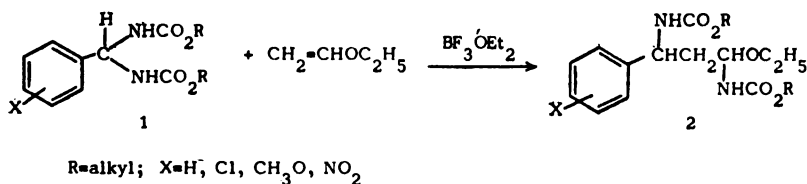
KSENIJA SIROTANOVIĆ-MALETIĆ, MILKA BAJLON-PASTOR and RADE MARKOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001
 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 April 1983)

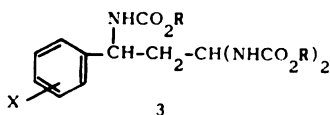
The reactions of arylmethylenedicarbamates (*1*) with ethyl vinyl ether in the presence of 1–2% of boron trifluoride etherate were studied. Tricarbamates (*3*) were obtained in the reactions. The formation of the product depends upon the substituent on the aryl group of the starting dicarbamate, that can either stabilize or destabilize the adjacent cationic centre of the proposed intermediate *5* (Scheme I). Thus, chloro and methoxybenzylidene dicarbamates give the corresponding tricarbamates, while the nitro substituted analogues do not react. A large increase in quantity of Lewis acid added to the reaction mixture of benzylidene di(ethylcarbamate) and ethyl vinyl ether led to the formation of cyclization product *9*, which was identified by spectroscopic and chemical transformations.

Addition reactions of acetals¹ and thioacetals² to α,β -unsaturated ethers in the presence of various Lewis acids constitute an important method for the formation of carbon-carbon bonds. Dicarbamates have not been used in these reactions, but their synthetic utility was demonstrated in the reactions with unsymmetrically substituted alkenes³ and dienes^{4,5}. These chemical observations seemed to suggest to us that arylmethylenedicarbamates (*1*) would react with unsaturated ethers in a similar manner as acetals and thioacetals according to the following equation:

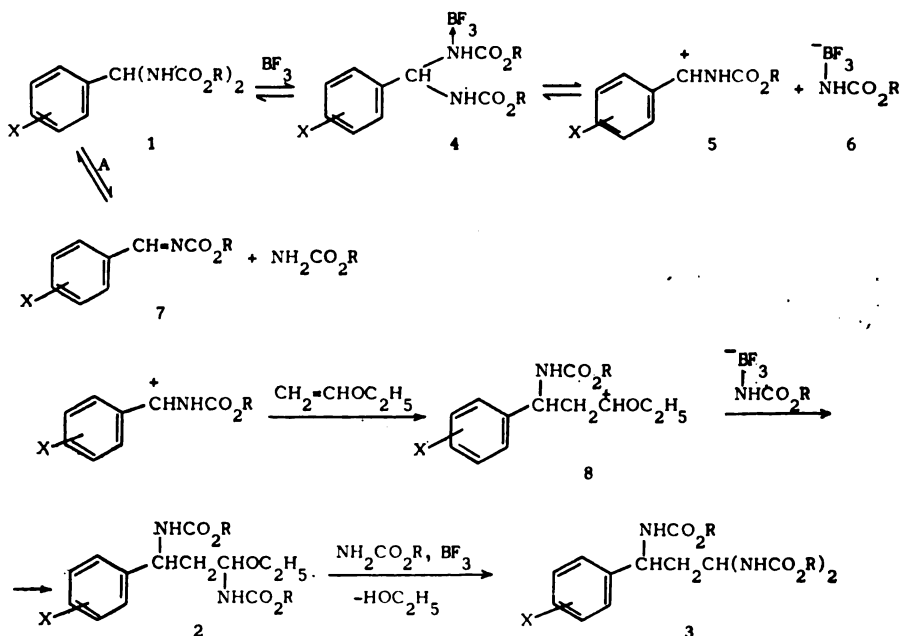


Thus, we report herein the results of our investigation, defining the power and scope of these reactions. In this respect we have initiated the study concerning the influence of the amount of catalyst, substituents X in the benzene ring, nature of alkyl group, solvents and reaction conditions on the course of these addition reactions.

The reaction of benzylidene di(ethylcarbamate)^{6,7a} (*1*, X = H; R = C₂H₅) with ethyl vinyl ether was tried first. To an ethyl acetate solution of the dicarbamate and boron trifluoride etherate (1.6% by the weight with respect to the starting dicarbamate) an equimolar amount of the unsaturated ether was added at 35°C and the reaction mixture was stirred for 1 h. After neutralization with solid anhydrous sodium bicarbonate the filtered organic solution was concentrated and upon addition of ether the crude product crystallized. The product thus obtained was identical in all respects (i. e., elemental analysis, melting point) with tricarbamate *3* (X = H; R = C₂H₅), synthesized from cinnamaldehyde and ethyl carbamate in the presence of hydrochloric acid as a catalyst^{7b,c}. Although



the expected product *2* (X = H; R = C₂H₅) could not be detected, it is probably obtained as an unstable intermediate which transforms to the final product by nucleophilic substitution of the ethoxy group by ethyl carbamate as depicted in Scheme I.



Apparently the formation of *2* involves the complexation of the starting arylmethylene dicarbamate *1* with boron trifluoride etherate giving rise to *4*, which decomposes to the stabilized carbenium ion *5* and boron trifluoride-carbamate residue

6. Subsequent attack of 5 on ethyl vinyl ether affords a new carbenium ion 8 that combines with 6 to give the intermediate 2. Finally, the reaction of 2 with ethyl carbamate, generated by the known⁵ equilibrium A in the presence of boron trifluoride, leads to the isolated tricarbamate 3 (X = H; R = C₂H₅). The same type of reaction has been carried out with the series of arylmethylenedicarbamates (1), in which substituent X shows in addition to conjugation effects, either electron attracting properties (NO₂) or electron donating properties (Cl, OCH₃) and group R is ethyl or isobutyl. The yields of the corresponding tricarbamates (3) vary from 12–54% (Table I)*. In addition to the tricarbamate or unreacted dicar-

TABLE I. Tricarbamates (3) from arylmethylenedicarbamates (1) and ethyl vinyl ether in the presence of boron trifluoride etherate

X	R	Yield %	M. p. °C	Recryst. solvent
H	C ₂ H ₅	26	155–6	ethanol
<i>o</i> -Cl	C ₂ H ₅	19	181–2	„
<i>m</i> -Cl	C ₂ H ₅	12	159	„
<i>o</i> -OCH ₃	C ₂ H ₅	54	158–9	„
<i>p</i> -OCH ₃	C ₂ H ₅	12	132	acetone-petroleum ether
<i>o</i> -Cl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	25	168	ethanol

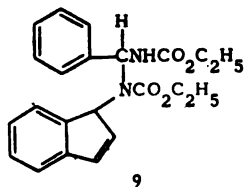
bamate, a relatively small amount (up to 10%) of ethyl carbamate was usually isolated. As might be expected, under the reaction conditions described, with boron trifluoride etherate as the catalyst, ethyl vinyl ether readily polymerizes⁸, so that the organic mixture remained after separation of crystalline products was yellow, viscous sticky material. Consequently, in order to eliminate the undesired polymerization as much as possible, ethyl vinyl ether was always added to the reaction mixture very slowly. The results shown in Table I clearly indicate that the best yield (54%) was obtained with *o*-methoxybenzylidene di(ethylcarbamate). This can be rationalized by assuming that the stability of the carbenium ion 5, one of the intermediates in the reaction course (Scheme I), depends on the substituent in the aryl group. Thus, electron donating substituents such as methoxy or chloro will stabilize the positively charged intermediate 5 and accelerate the reaction. On the other hand, an electron attracting group like the nitro group will prevent formation of the carbenium ion 5 and consequently inhibit the reaction. That was actually the case with *ortho*, *meta* and *para*-nitrobenzylidene di(ethylcarbamate) and in reaction with ethyl vinyl ether in the presence of boron trifluoride etherate only the starting dicarbamate was recovered.

The effect of alkyl group in carbamate portion of arylmethylenedicarbamate was tested by substituting the bulky isobutyl group for an ethyl group and as last entry in Table I shows, the corresponding tricarbamate 3 (X = *o*-Cl, R = (CH₃)₂CHCH₂) was isolated in 25% yield, which means that the reaction is not affected by the alkyl substituents.

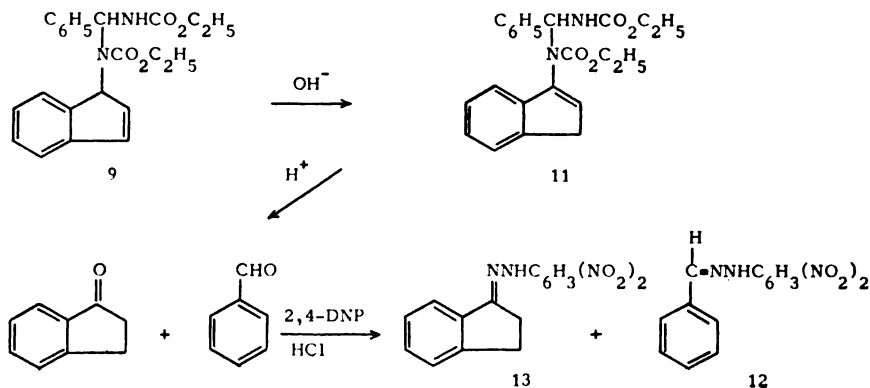
In connection with our interest concerning the influence of amount of the catalyst we carried out the reaction of the previously mentioned benzylidene di(ethylcarbamate) (1, X = H, R = C₂H₅) with ethyl vinyl ether (molar ratio 1:1) in benzene at the temperature below 40°, employing a larger amount of boron trifluoride etherate (0.05 mol of BF₃OEt₂ with 0.1 mol of the dicarbamate). A

* Nitrobenzylidene dicarbamates do not afford the corresponding tricarbamates.

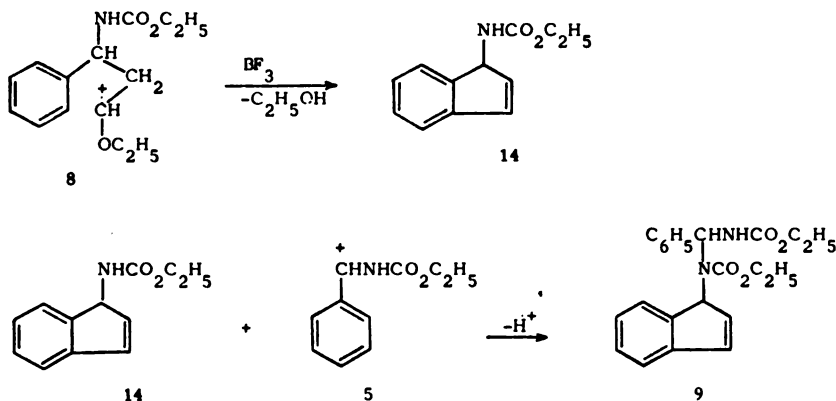
white solid product having molecular formula $C_{22}H_{24}O_4N_2$ was obtained. The structure completely corroborated by spectroscopic data and chemical transformations was formulated as N-(1-indenyl)benzylidene di(ethylcarbamate) (9).



Thus, the 1H n. m. r. spectrum of product 9 contained two somewhat overlapping triplets and two quartets centered at δ 1.2 and 4.05 respectively which were assigned to two ethoxy groups indicating the presence of two carbethoxyamino residues. The i. r. spectrum with the intense NH absorption at 3315 cm^{-1} and carbonyl absorption at 1695 cm^{-1} supported this observation. The NH proton of the carbamate group coupled with benzylic proton gave rise to a characteristic AB quartet¹⁰ centered at δ 6. The broad peak at δ 7.5 was attributed to phenyl and phenylene groups with the proper integration for 9 protons. Secondly, the further support for the existence of these two groups was obtained by oxidation of 9 by potassium permanganate to phthalic and benzoic acids. The presence of the double bond in five membered ring has been proved by palladium-catalysed hydrogenation (one mole of hydrogen consumed per mole of substance). In accord with expectations in the reaction with bromine the dibromo adduct 10 was isolated. As outlined below (Scheme II), the reaction of compound 9 with sodium hydroxide gave rise to the isomerized compound 11, isolated in 62% yield as a sole product. Finally, presence of the indenyl ring was proved by the reaction of compound 11 with 2,4-dinitrophenylhydrazine in the presence of hydrochloric acid. Two different 2,4-dinitrophenylhydrazones isolated by preparative thick layer chromatography were identified to be 2,4-dinitrophenylhydrazones of benzaldehyde (12) and indan-1-one¹¹ (13) by direct comparisons with the authentic samples. The characterization of two compounds 12 and 13 indicated the trapping of benzaldehyde and indan-1-one, formed initially through hydrolysis reaction.



The chemically interesting feature of the compound 9 is that it can be simply recognized as the indenyl substituted starting dicarbamate. The mechanism for the formation of 9 is compatible with our earlier proposal of carbenium ion 8 (Scheme I) as an intermediate in the reactions of arylmethylene dicarbamates with ethyl vinyl ether in the presence of a small amount of the catalyst. The subsequent step implies that the cyclization of 8, followed by elimination of ethanol, to the intermediate 14 (Scheme III) becomes more feasible with increasing amounts of the catalyst.



Scheme III

Several studies have been reported^{6,12,13} on this type of acid catalysed cyclization-elimination reactions using boron trifluoride and other Lewis catalysts. The termination step affording the final compound 9 is the combination of 14 with carbenium ion 5, that originates from the starting dicarbamate.

EXPERIMENTAL*

Melting points are uncorrected. I.r. spectra were recorded (KBr pellet) on a Perkin-Elmer Model 337 spectrophotometer and bands are given in cm^{-1} . ^1H n.m.r. spectra were recorded on a Varian A-60A spectrometer using tetramethyl silane as internal standard (chemical shifts are reported in ppm units; symbols s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet respectively). Mass spectra were recorded on a Varian-Atlas CH-4 spectrometer. Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel G, type 60. Preparative layer chromatography (PLC) was performed on 1 mm \times 20 cm \times 20 cm precoated silica gel plates.

Preparation of arylmethylene dicarbamates (I)

Arylmethylene dicarbamates were prepared, as previously described^{7a}, from benzaldehyde, *o*-, *m*- and *p*-chloro, nitro and methoxy benzaldehydes and alkyl carbamate in the presence of hydrochloric acid. The yields and characteristics of arylmethylene dicarbamates obtained from benzaldehyde, and *o*-, *m*- and *p*-chlorobenzaldehyde with isobutyl carbamate which have not been reported previously are given in Table II.

* We wish to thank Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for carrying out elemental microanalyses.

TABLE II. Arylmethylene dicarbamates (I)

Ar	R	Yield %	M. p. °C	Elemental analysis	
				N%, calculated	N%, found
C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	37	137–9	8.69	8.97
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	„	70	125–6	7.85	7.59
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	„	72	137–8	7.85	7.88
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	„	94	148–9	7.85	7.63

General procedure for the preparation of tricarbamates (3) from arylmethylene dicarbamates (I) and ethyl vinyl ether.

(All reactions were carried out in a 250 cm³ three-necked flask equipped with a thermometer, magnetic stirrer, dropping funnel and a reflux condenser protected with a CaCl₂ drying tube.) To the stirred solution of 0.02 mol of arylmethylene dicarbamate (I) in 40 cm³ of ethyl acetate or benzene, 0.165 g (1.16 mmol) of boron trifluoride etherate was added at 30–35°. While stirring gently, a solution of 1.5 g (0.02 mol) of ethyl vinyl ether in 6 cm³ of the solvent was added dropwise over the period of 30 min. Upon the complete addition the temperature was maintained at 35° for additional 30 min. After cooling to ambient temperature and neutralization of the catalyst by adding 2 g of sodium bicarbonate, the reaction mixture was filtered and the solvent removed in vacuo. The resulting oily residue was treated with dry ether, whereupon after repeated evaporation and subsequent addition of fresh amount of solvent the crude product crystallized. (Recrystallization of the crude product was carried out from ethanol or acetone-petroleum ether mixture.) The melting points, TLC *R_f* values, elemental analysis and in i.r. spectra were in agreement with the ones of the authentic samples obtained earlier^{7c}. Yields and characteristics of the obtained tricarbamates are given in Table I.

N-(1-Indenyl)benzylidene di(ethylcarbamate) (9)

To the well stirred suspension of 27 g (0.1 mol) of benzylidene di(ethylcarbamate) in 30 cm³ of benzene, 7.1 g (0.05 mol; 16% by weight with respect to the dicarbamate) of boron trifluoride etherate was added at 40°. Then the solution of 7.4 g (0.01 mol) of ethyl vinyl ether in 20 cm³ of benzene was added dropwise over about 1 h to the dark red mixture. In the course of the addition the suspended material dissolved completely and the resulting solution was gently stirred for another 3.5 h at 35°. After cooling to room temperature the catalyst was neutralized with 15 g of powdered anhydrous sodium carbonate. When the evolution of carbon dioxide had ceased, additional 3 g of sodium carbonate were added to the reaction mixture that was stirred for one more hour and filtered. Removal of the solvent in vacuo and trituration of the oily residue with ether yielded 2.5 g (13%) of a colourless crystalline solid which had m. p. 177°. Recrystallized from ethanol, it melted at 186–7°; *Ir* (KBr) 3315, 3065, 3030, 1695, 1645, 1310, 1260, 1055, 880, 750, 695 cm⁻¹; ¹H nmr (CDCl₃) δ 1.2 (2 t, 6H, 2-NCO₂CH₂CH₃), 4.05 (2 q, 4H, 2>NCO₂-CH₂CH₃), 5.0 (AB q, *J* = 9Hz, 2H, -N-CH-CH=), 6.0 (AB q, 2H, C₆H₄CH-NH), 6.7 (broad s, 1H, -C₆H₄CH=), 7.15 (broad s, 9H, C₆H₅- and C₆H₄<); Mass spectrometry indicated a molecular ion at *m/e* 380; molecular mass determined by the Rast method was 385 (± 2%); Anal. Calcd. for C₂₂H₂₄N₂O₄: C, 69.47; H, 6.36; N, 7.36. Found: C, 69.51; H, 6.52; N, 7.63.

Oxidation of N-(1-Indenyl)benzylidene di(ethylcarbamate) (9)

Oxidation of 9 with potassium permanganate according to known procedure⁹ afforded a mixture of benzoic and phthalic acid which were separated by fractional crystallization from ether. The melting points, ir spectra and TLC *R_f* values corresponded with those of the authentic samples.

N-1-(2,3-Dibromoindanyl) benzylidene di(ethylcarbamate) (10)

A 250 cm³ three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a dropping funnel and thermometer was charged with 1 g (2.5 mmol) of N-(1-indenyl) benzylidene di(ethylcarbamate) (9) dissolved in 25 cm³ of chloroform. The flask was cooled to -10° and 0.48 g (3 mmol) of bromine in 6 cm³ of chloroform was run in dropwise with constant stirring, at the temperature not exceeding 0°. Upon the complete addition, the solution was stirred for an additional hour

and the solvent partially removed in vacuo yielding 0.35 g (25%) of the crude product. Recrystallized from ethanol it melted at 185°; Anal. Calcd. for $C_{22}H_{24}N_2O_4Br_2$: C, 48.91; H, 4.48; N, 5.18. Found: C, 49.31; H, 4.56; N, 5.56.

Isomerization of N-(1-indenyl) benzylidene di(ethylcarbamate) (9) to N-(3-indenyl) benzylidene di(ethylcarbamate) (11)

A solution of 0.8 g (2.3 mmol) of N-(1-indenyl) benzylidene di(ethylcarbamate) (9) in a mixture of 40 cm³ of ethanol and 40 cm³ 0.1 M aqueous sodium hydroxide was refluxed for 2 h with stirring. After cooling to room temperature and neutralization with 0.1M hydrochloric acid, 0.5 g (62%) of a white precipitate was obtained. Recrystallization from aqueous ethanol afforded crystalline product having m. p. 105–6°; ¹H Nmr (CCl₄) δ 1.2 (2 t, 6H, 2-NCO₂-CH₂CH₃), 4.0 (2 q, 4H, 2-NCO₂CH₂CH₃), 3.0 (broad s, 2H, -CH₂C=C<), 6.0 (m, 3H, C₆H₅-CH-NH, -CH=C<), 7.15 (broad s, 9H, C₆H₅-, C₆H₄<); Anal. Calcd. for $C_{22}H_{24}N_2O_4$: C, 69.47; H, 6.36; N, 7.36. Found: C, 69.76; H, 6.51; N, 7.14. Reaction of the isomerized compound 11 with 2,4-dinitrophenylhydrazine in the presence of hydrochloric acid afforded a mixture of two 2,4-dinitrophenylhydrazones. They were separated by preparative thick layer chromatography on silica gel G (elution with nitrobenzene-carbon tetrachloride mixture 1:4 v/v) and identified by direct comparisons with authentic samples as 2,4-dinitrophenylhydrazone of indan-1-one, m. p. 255–6° (lit.¹⁴ 257–8°); R_f 0.57 and 2,4-dinitrophenylhydrazone of benzaldehyde, m. p. 237–8° (lit.¹⁵ 239°); R_f 0.53.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ НЕКИХ АРИЛМЕТИЛЕН ДИКАРБАМАТА СА
ЕТИЛ-ВИНИЛ-ЕТРОМ

КСЕНИЈА СИРОТАНОВИЋ-МАЛЕТИЋ, МИЛКА БАЈЛОН-ПАСТОР и РАДЕ МАРКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду

Проучаване су реакције арилметилен дикарбамата (1) са етил-винил-етром. Трикарбамата (3) су добивени у присуству 1–2% бортрифлуорид етерата. Грађење трикарбамата зависи од супституента у арил групи полазног дикарбамата, који може било стабилизовати или дестабилизовати суседни катјонски центар предложеног интермедијера 5 (схема I). Тако, хлоро и метокси-бензилиден-дикарбамати дају одговарајуће трикарбамате, док нитро-супституисани аналози не реагују. Велико повећање количине Lewis-ове киселине додате реакционој смеси бензилиден-ди(етилкарбамата) и етил-винил-етра води грађењу циклизационог производа 9, који је идентификован на основу спектроскопских података и хемијских трансформација.

(Примљено 6. априла 1983)

REFERENCES

- (a) R. I. Hoaglin, D. H. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3468 (1949); (b) B. M. Mikhailov, L. S. Povarova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **10**, 1239 (1957)
- B. M. Mihailov, G. S. Ter-Sarkisyan, *Zh. Obschs. Khim.* **29**, 2560 (1959)
- R. Merten, G. Muller, *Aganew. Chem.* **74**, 866 (1962)
- R. Merten, G. Muller, *Chem. Ber.* **97**, 682 (1964)
- (a) M. P. Cava, C. K. Wilkins, *Chem. Ind. (London)* 1422 (1964); (b) M. P. Cava, C. K. Wilkins, *Chem. Rev.* **65**, 589 (1965)
- W. M. Kraft, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3869 (1948)
- (a) C. Bischoff, *Chem. Ber.* **7**, 628 (1874); (b) K. D. Sirotanović, M. Bajlon-Pastor, M. Obradović, L. Eminović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **34**, 387 (1969); (c) K. D. Sirotanović, M. Bajlon-Pastor, Z. Nikić-Božinović, *Ibid.* **41**, 219 (1976)
- A. V. Topchiev, S. V. Zavgorodnii and Ya. M. Paushkin in „*Boron Fluoride and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry*”, Pergamon Press, London 1959, pp 186–196

9. „*Organikum*”, Naučna knjiga, Beograd 1972, p. 327
10. R. M. Silverstein, C. G. Bassler and T. C. Morrill in „*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, third ed., J. Wiley and Sons Inc., New York 1974, pp 177–8
11. W. S. Johnson, H. J. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1094 (1949)
12. J. E. Nordlander, D. B. Catalane, K. D. Kotian, R. M. Stevens, J. E. Haky, *J. Org. Chem.* **46**, 778 (1981)
13. M. J. Bevis, E. J. Forbes, N. N. Naik, B. C. Uff, *Tetrahedron* 1253 (1971)
14. P. Yates, E. W. Robb. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5760 (1957)
15. R. M. Roberts, J. C. Gilbert, L. B. Rodewald and A. S. Wingrove in „*An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*”, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1969, p 355.

PHOTOINDUCED REACTIONS. V.¹ PHOTODEHYDROCYCLIZATION
OF BENZOYL- AND 2-FUROYL-CHLOROANILINES²

MILA ORLIĆ-NUBER*, GRACE KARMINSKI-ZAMOLA, LELJA FIŠER-JAKIĆ and
KREŠIMIR JAKOPČIĆ

Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb,
Yugoslavia

(Received 31 January 1983; revised 13 June 1983)

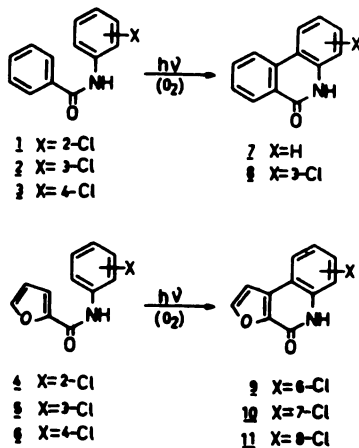
Isomeric *o*-, *m*- and *p*- chloroanilides of benzoic and 2-furoic acids were photocyclized to corresponding chloro-substituted phenantridones or furoquinolones respectively. The cyclization is supposed to proceed by usual photodehydrocyclization mechanism except for *o*-chlorobenzanilide (1), when unsubstituted phenantridone 7 was obtained *via* dehydrochlorination. *p*-Chlorobenzanilide (3) has proved to be photostable.

Since the first report³ oxidative photochemical cyclization of benzanilides was studied by several authors⁴ and was found to be quite general and potentially valuable in building polycyclic nitrogen heteroaromatics from easily accessible precursors⁵. As an extension, heterocyclic amide derivatives like indole-2-carboxanilide⁶, thiophene- and furan-2-carboxanilide⁷, benzofurancarboxanilide⁵ and benzothiophenecarboxanilide⁸ were studied too and was directed toward the application of this photocyclization for syntheses of polycyclic systems containing multiple heteroatoms.

This type of photochemical reactions is closely related to the well known photochemical dehydrocyclization of *cis*-stilbene^{9a,b} and other diaryl- or heteroaryl- ethylenes⁹⁻¹¹, Schiff bases¹² and similar compounds. It has been revealed that the reaction suffers from a serious structure-reactivity dependence¹³. Nevertheless in some instances phenantridone derivatives from anilides alternatively can be obtained by intramolecular photoarylation of suitable *o*-halogeno-anilides¹⁴.

Our interest in the furan compounds^{1b,15} and their photochemistry¹⁶ has prompted us to study some aspects of the photochemistry of furanilide and its derivatives². The present communication describes oxidative photocyclization of isomeric (*o*-, *m*- and *p*-) chloroanilides derived from 2-furoic acid in comparison with benzoic acid analogues (Scheme 1).

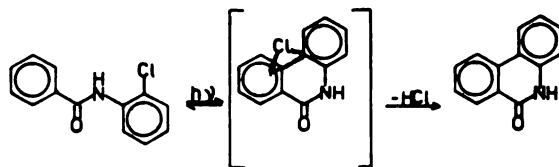
* Present address: „Labud” Chemical Works, Zagreb.



Scheme 1

Except for N-benzoyl-4-chloroaniline (3) which resisted cyclization* all studied chloroanilides (Table I) irradiated with unfiltered UV light of a high pressure mercury arc lamp in aerated benzene-ethanol solution, yielded the corresponding phenanthridone (7, 8) or furoquinolone (9–11).

Unlike a recent report¹³ when in anaerobic conditions photocyclization of N-benzoyl-2-chloroaniline (1) was not detected* either at $\lambda = 254$ nm or at 300 nm, our experiment in a presence of air yielded 6% of unsubstituted phenanthridone 7. On the other hand in our conditions it was not possible to detect the formation of N-benzoyl-2-biphenylamine suggested¹³ as a result of radical reaction in benzene solvent, available after the fissioning carbon-chlorine bond under weak assistance from the carbonyl group in the *trans* form of 1. We believe that dehydrochlorination of 1 to 7 in our conditions, similarly as in the reported case**, became possible by radical complexation assistance to carbon-halogen bond photolysis in the *cis*-form of 1 (Scheme 2).



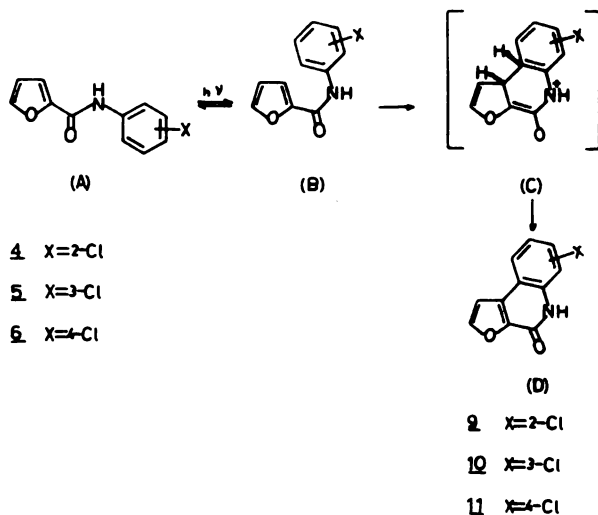
Scheme 2

With N-furoyl-2-chloroaniline (4) the single isolable product was 6-chloro-furo [2,3-c] quinolin-4-(5H)-on (9) indicating the absence of such an assistance and usual, though low in yield (1%), dehydrocyclization. The reaction of this and studied *m*- and *p*-chloro-substituted anilides is supposed to proceed from *cis*-diaryl (or heteroaryl) configuration generated by preceding *trans-cis* isomeri-

* Relative photostability was reported earlier¹³.

** Isomeric N-(2-chlorobenzoyl)aniline is reported¹³ to cyclize in high yield to unsubstituted phenanthridone by the internal photoarylation mechanism.

zation at rotationally restricted C—N bond of thermodynamically more stable *trans*-diaryl chloroanilide. A photocyclization would take place in the excited state of the anilide (B), to form a cyclized intermediate (C) from which the chloro-substituted dehydrolactam (D) was formed upon dehydrogenolysis in the presence of air as the oxidizing agent (Scheme 3).



Scheme 3

An interesting feature of *p*-chloro-derivatives was found in photodehydrocyclization of N-furoyl-4-chloroaniline (6) yielding 20% of 8-chloro-furo [2,3-*c*]quinolin-4-(5H)-one (11), though the corresponding N-benzoyl-derivative has proved to be photostable. Such a difference in photochemical behaviour was not registered with *m*-chloro-derivatives. Both 2 and 5 were cyclized to corresponding phenantridone 8 and furoquinolone 10 respectively.

The low yield of isolated photodehydrocyclized products can be explained by a low *trans-cis* photoisomerization efficiency (benzene/ethanol solvent)* and by side reactions which the furan nucleus is responsible for.

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected and were taken on a Kofler heating microscope. The IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Infracord model 137 spectrophotometer in KBr discs. The UV spectra were taken on a Hitachi Perkin-Elmer 124 spectrophotometer using ethanolic solution. The ^1H NMR spectra were recorded on a Varian EM 360 or Joel J.M.M.-FX 100FT spectrometer with tetramethylsilane as the internal reference. Mass spectra were obtained with a Varian MAT-CH7 spectrometer operating at 70 eV by direct insertion probe. Irradiations were performed with a water-cooled quartz immersion well equipped with an Original Hanau 125 W high pressure mercury arc lamp.

Starting chlorobenzanilides 1–3 and chlorofuranilides 4–6 (Table I) were prepared according to the procedures described in literature^{18–21}.

* A solvation of the polar T_1 state lowers the available energy thus making the transition state inaccessible¹⁷.

TABLE I. Spectroscopic data for benzoyl- and 2-furoyl-chloroanilines



No	R	X	m. p. (°C)	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)$	δ_{NH}	ν_{CO}	δ_{ppm}^a
1	C ₆ H ₅	2-Cl	102 ^b	203 (4.12) 257 (4.30)	3100	1650	10.8 s, 1H, (NH); 7.2-8.2 m, 9H (Ph and 2-Cl-Ph)
2	C ₆ H ₅	3-Cl	121 ^c	204 (4.12) 265 (4.36)	3100	1650	11.6 s, 1H, (NH); 7.1-8.7 m, 9H, (Ph and 3-Cl-Ph)
3	C ₆ H ₅	4-Cl	168 ^d	202 (4.11) 270 (4.50)	3220	1650	9.6 s, 1H, (NH); 7.5-8.5 m, 5H (Ph) 7.9 d, 2H, ($J = 9$ Hz) and 7.4 d, 2H, ($J = 9$ Hz) (4-Cl-Ph)
4	C ₄ H ₃ O	2-Cl	90-1 ^e	204 (4.26) 266 (4.20)	3300	1670	9.8 s, 1H, (NH); 6.7-8.0 m, 7H (Furyl and 2-Cl-Ph)
5	C ₄ H ₃ O	3-Cl	102-3 ^f	206 (4.60) 279 (4.36)	3200	1650	10.4 s, 1H, (NH); 6.6-8.2 m, 7H (Furyl and 3-Cl-Ph)
6	C ₄ H ₃ O	4-Cl	148 ^g	200 (4.42)	3200	1640	7.8 s, 1H, (NH); 6.8-7.5 m, 6H and 6.3 q, 1H, ($J = 1.8$ Hz) Furyl and 4-Cl-Ph)

a) From TMS as internal standard. b) Lit.¹⁸ m. p. 99°; c) Lit.¹⁹ m. p. 118°; d) Lit.¹⁹ m. p. 187-7.5°; e) Lit.²⁰ m. p. 90°;
f) Lit.²¹ m. p. 116°C; g) Lit.²⁰ m. p. 148°C.

Irradiation of N-benzoyl-2-chloroaniline (1)

Anilide 1 (2.1 g, 9 mmol) dissolved in 1000 ml benzene/ethanol (10:1) was irradiated in aerobic conditions with unfiltered UV light of a high pressure mercury arc lamp at room temperature for 27 h. The solution was evaporated under reduced pressure. The dark residue was recrystallized from ethanol (charcoal) yielding 0.11 g (6%) of crystalline 5,6-dihydrophenantridin-6-one (7), m. p. 292–3°.

UV: $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 231 \text{ nm (4.6)}, 237 \text{ nm (4.6)}, 250 \text{ nm (4.2)}, 259 \text{ nm (4.3)}, 323 \text{ nm (3.9)}, 338 \text{ nm (3.9)}$. IR: $\nu_{\text{C=O}} 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} 2940 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta_{\text{ppm}} = 11.4$ (1H, bs) NH; 8.2–8.6 (3H, m) and 7.1–8.1 (5H, m) for aromatic protons. MS: $m/z = 196$ ($M+1$, 15%), 195 (M^+ , 100%), 167 (19), 139 (13), 44 (18), 18 (15). ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$ requires: C, 79.98; H, 4.65%; N, 7.17%. Found: C, 79.75%; H, 4.89%; N, 7.22%).

Irradiation of N-benzoyl-3-chloroaniline (2)

A solution of anilide 2 (3.0 g, 13 mmol) in 1000 ml benzene/ethanol (10:1) was irradiated with unfiltered UV light for 70 h. Air was bubbled through the solution. Solvent was evaporated and the residue chromatographed on a silica gel column with ethyl acetate/chloroform (1:1) as eluent. Beside the starting material (1.5 g, 50%) and some resins, a photoproduct (0.05 g, 1.7%) melting at 275–80° was isolated and identified as 3-chloro-5,6-dihydrophenantridin-6-one (8). UV: $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 236 \text{ nm (2.77)}, 260 \text{ nm (2.80)}, 276 \text{ nm (2.85)}, 325 \text{ nm (2.96)}, 339 \text{ nm (3.35)}$. IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} = 2780 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$: $\delta_{\text{ppm}} = 10.5$ (1H, s) NH; 7.0–8.2 (7H, m) for aromatic protons. MS: $m/z = 231$ (M^+ , 36%) and 229 (M^+ , 100%), 166 (16), 139 (10), 18 (8). ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClNO}$ requires: C, 67.99; H, 3.51%. Found: C, 67.75; H, 3.78%).

Irradiation of N-benzoyl-4-chloroaniline (3)

a) A solution of 3 (2.1 g, 9 mmol) in 1000 ml benzene/ethanol (10:1) was irradiated with unfiltered UV light for 50 h under aeration. The progress of the reaction was monitored by UV spectroscopy. There was no change in absorption maxima, indicating photostability. Solvent was evaporated and residue recrystallized from ethanol yielding 80% of the pure starting anilide.

b) Same as above but in the presence of iodine (150 mg). Beside some resins, 1.6 g (76%) of the starting material was regenerated, and there was no indication of any individual photoproduct.

Irradiation of N-(2-furoyl)-2-chloroaniline (4)

A solution of anilide 4 (2.0 g, 9 mmol) in 1200 ml benzene/ethanol (10:2) was irradiated in aerobic conditions with unfiltered UV light for 30 h. The progress of the reaction was monitored by UV. The solution was evaporated under reduced pressure and the residue chromatographed on a silica gel column. Starting fractions consisted mainly of anilide 4 (0.15 g), followed by those containing a cyclized product isolated as crystalline compound (22 mg, 1%) m. p. 250° (from ethanol) identified as 6-chloro-furo[2,3-c]quinolin-4-(5H)one (9).

UV: $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 212 \text{ nm (4.58)}, 255 \text{ nm (3.82)}, 271 \text{ nm (3.68)}, 282 \text{ nm (3.64)}, 322 \text{ nm (3.64)}, 323 \text{ nm (3.54)}$. IR: $\nu_{\text{C=O}} 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} 3120 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$: $\delta_{\text{ppm}} = 11.5$ (1H, bs) NH; 7.15–8.35 (5H, m). MS: $m/z = 221$ (M^+ , 34%) and 219 (M^+ , 100%), 163 (17), 164 (5), 128 (15), 100 (10), 75 (15). ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{ClNO}_2$ requires: C, 60.16; H, 2.75%. Found: C, 59.98; H, 2.54%).

Irradiation of N-(2-furoyl)-3-chloroaniline (5)

A solution of anilide 5 (5.7 g, 22 mmol) in 1000 ml benzene/ethanol (10:1) was irradiated with unfiltered UV light under aeration for 46 h. After evaporation, the oily residue was chromatographed on a silica gel column with ethyl acetate/chloroform (2:1) as eluent. Fractions containing mainly the starting anilide were separated and those with the photoproduct combined and recrystallized from ethanol yielding an unidentified compound (m. p. 140–142°, M^+ : m/z 295) and 25 mg (0.5%) of dehydrocyclized product melting at 263° identified as 7-chloro-furo[2,3-c]quinoline-4-(5H)one (10). UV: $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 223 \text{ nm (4.48)}, 257 \text{ nm (3.83)}, 263 \text{ nm (3.77)}, 285 \text{ nm (3.47)}, 312 \text{ nm (3.29)}, 326 \text{ nm (3.29)}$. MS: $m/z = 221$ (M^+ , 38%) and 219 (M^+ , 100%), 163 (16), 164 (28), 128 (24), 103 (26), 75 (53). ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{ClNO}_2$ requires: C, 60.16; H, 2.75%. Found: C, 60.26; H, 2.75%).

Irradiation of N-(2-furoyl)-4-chloroaniline (6)

A solution of anilide 6 (2.0 g, 9 mmol) in 2000 ml benzene/ethanol (10:1) was irradiated with unfiltered light of a high pressure mercury arc lamp. The progress of reaction was monitored by UV. The irradiation under aeration of the solution was continued for 24 h and solvent evap-

orated under reduced pressure. The oily product (388 mg, 20%) was triturated with methanol and finally recrystallized from the same solvent. Colourless crystals* with m. p. under 300° were obtained and identified as 8-chloro-furo[2,3-c]quinoline-4-(5H)-one (11).

UV: λ_{\max} (log ϵ) = 226 nm (3.85), 236 nm (3.64), 261 nm (3.00), 271 nm (2.86), 279 nm (2.56), 317 nm (2.91), 330 nm (2.86). IR: $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} , δ_{NH} 2800 cm^{-1} . 1H NMR (DMSO- d_6): δ_{ppm} = 12.0 (1H, bs) NH; 8.26 (d, 1H) and 8.18 (d, 1H) for protons at C₆ and C₇ respectively, 7.56 (d, 1H) and 7.50 (d, 1H) J = 2.05 Hz for protons at C₆ and C₇ (not necessarily respectively), 7.47 (s, 1H) for proton at C₉. MS: m/z = 221 (M⁺, 34%) and 219 (M⁺, 100%), 163 (12), 128 (11), 100 (5), 75 (7). (C₁₁H₆ClNO₂ requires: C, 60.16; H, 2.75; N, 6.38%. Found: C, 60.31; H, 2.53; N 6.17%).

*

Acknowledgements. — The financial support of the Selfmanagement Communities for Scientific Research of S. R. Croatia is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Mrs. B. Vinković for recording the 1H NMR spectra and Mrs. D. Srzić for the MS spectra.

I Z V O D

FOTOINDUCIRANE REAKCIJE. V. FOTODEHIDROCIKLIZACIJA BENZOIL- I 2-FUROIL-KLORANILINA

MILA ORLIĆ-NUBER, GRACE KARMINSKI-ZAMOLA, LELJA FIŠER-JAKIĆ
i KREŠIMIR JAKOPČIĆ

Zavod za organsku kemiju, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 41000 Zagreb

U cilju istraživanja mogućnosti fotokemijske sinteze polinuklearnih heterocikličkih sustava izomerni *o*-, *m*- i *p*-kloranilidi benzojeve i 2-furankarboksilne kiseline podvrgnuti su fotociklizaciji u odgovarajuće fenantridone (7,8), odnosno furokinolone (9–11). Pretpostavlja se da reakcija teče mehanizmom fotodehidrociklizacije poznatim kod analoga stilbena, osim u slučaju *o*-klorbenzanilida (1) kad je operativan mehanizam dehidrokloriranja uz nastajanje nesupstituiranog fenantridona 7. U primijenjenim reakcijskim uvjetima *p*-klorbenzanilid (3) se pokazao fotostabilnim.

(Primljeno 31. januara 1983; revidirano 13. juna 1983)

REFERENCES

1. a. For part IV see: G. Karminski-Zamola, M. Dukić, J. Jakopčić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 395 (1982)
- b. Studies in Furan Series XXI. Part XX: G. Karminski-Zamola, K. Jakopčić, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 193 (1981)
2. Taken in part from the *M. Sc. Thesis* of M. Orlić, Faculty of Technology, Zagreb 1979
3. B. S. Thyagarajan, N. Kharasch, H. B. Lewis, W. Wolf, *Chem. Comm.* 614 (1967)
4. For a review see e. g.: K. — P. Zeller in „*Methoden der organischen Chemie*” (Houben-Weyl) edited by E. Müller, Bd IV/5a — Photochemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975, p. 538
5. Y. Kanaoka, K. San-nohe, *Tetrahedron Letters* 3893 (1980), and earlier papers cited therein
6. E. Winterfeldt, H. J. Altmann, *Angew. Chem.* **80**, 486 (1968)
7. Y. Kanaoka, K. Itoh, *Synthesis* 36 (1972)
8. Y. Kanaoka, K. Itoh, Y. Hatanaka, J. L. Flippen, I. L. Karle, B. Witkop, *J. Org. Chem.* **40**, 3001 (1975)

* TLC showed the presence of an unidentified impurity with similar R_f value. Crystals m. p. 223–228°, M⁺: m/z 281, UV: λ_{\max} (log ϵ) = 217 nm (4.77), 236 nm (4.32), 263 nm (4.27).

9. For a review see e. g.:
 - a. E. V. Blackburn, C. J. Timmons, *Quart. Rev. London* **23**, 482 (1969)
 - b. H. Meier in „*Methoden der organischen Chemie*“ (Houben-Weil) edited by E. Müller, Bd IV/5a – Photochemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975, p. 511.
 - c. V. Zanker, *Ibid.*, p. 546
10. G. Karminski-Zamola, K. Jakopčić, *Bull. Sci. Cons. Acad. RSF Yugosl.* **21**, 134 (1976)
11. A. Mondon, K. Krohn, *Chem. Ber.* **105**, 3726 (1972)
12. a. K. H. Grellmann, E. Tauer, *Tetrahedron Letters* **1909** (1967)
b. M. P. Cava, R. H. Schlessinger, *Ibid.* **2109** (1964)
13. J. Grimshaw, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **302** (1980)
14. For a review see: J. Grimshaw, A. P. de Silva, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 181 (1981)
15. L. Fišer-Jakić, B. Karman, K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **53**, 69 (1980) and preceding papers of this series
16. G. Karminski-Zamola, L. Fišer-Jakić, K. Jakopčić, *Tetrahedron* **38**, 1329 (1982)
17. D. Schulte-Frohlinde, H. Blume, H. Güsten, *J. Phys. Chem.* **66**, 2485 (1962)
18. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton, *Chem. Ber.* **33**, 2396 (1900)
19. A. Hantzsch, *Ibid.* **24**, 51 (1891)
20. V. Fărocășan, C. Makkay, *Acad. Rep. Populare Romtne, Filiala Cluj, Studii Cercetări Chim.* **8**, 151 (1957)
21. Ng. Ph. Buu-Hoi, Nguyen-Hoán *Rec. Trav. Chim.* **68**, 5 (1949).

CONFORMATIONAL BEHAVIOUR OF POLYACRYLAMIDE ADSORBED
ON METAL SURFACES AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE
ADSORBED LAYERS

LJUBOMIR ARSOV, TOMA GRČEV, MAJA CVETKOVSKA and GJURO PETROV

*Faculty of Technology, Cyril and Methodius University,
YU-91000 Skopje, Yugoslavia*

(Received 19 November 1982; revised 26 May 1983)

The conformational behaviour of polyacrylamide during its adsorption from solution has been studied measuring the adsorbance and the average thickness of the adsorbed molecules on evaporated Ag and electropolished Ti surfaces *in situ* by means of ellipsometry. The dependence of the changes in the conformational behaviour of the adsorbed molecules on the solution concentration and time of adsorption are being discussed. The physical and optical characteristics of the adsorbed layer such as refractive index, density and specific refraction for different concentrations of polyacrylamide solutions are determined through experimentally measured ellipsometrical parameters Δ and Ψ using Lorentz-Lorenz equations. The values of the adsorbance and the average thickness indicate a specific nature of the polymer adsorption.

A number of works on the adsorption of macromolecules on metals have been aimed toward a determination of the conformation of the adsorbed molecules at the surface-solution interface¹⁻³. The proper number of conformations of a polymer chain can be determined only by statistical-mechanical treatment of a polymer molecule adsorbed on a solid surface from solution. However, each calculation must begin by estimating the number of conformations of a chain with a given mode of contact with the surface. The different statistical-mechanical treatments given by some authors show that a unique formula for counting the number of conformations still does not exist. With the acceptance of different assumptions and application of partition functions it is possible only to estimate the number of conformations during the adsorption of polymer molecules.

In this work the adsorption of polyacrylamide (PAA) from aqueous solutions on evaporated Ag and electropolished Ti surfaces was studied. The average thickness, the adsorbance of the polymer molecules and some optical and physical characteristics of the adsorbed layer are calculated by statistical treatments of the measured ellipsometrical parameters Δ and Ψ . The conformational behaviour of the polymer molecules which appear during the adsorption are explained by experimentally obtained average thicknesses and adsorption isotherms.

EXPERIMENTAL

Preparations of metallic surfaces. For optical examinations of the adsorption process of a polymer on a metal surface special preparations of the surface are required. The most convenient techniques for metal surface pretreatment for optical examinations are metal film formation by evaporation in high vacuum and electrochemical polishing. In this work the adsorption of PAA is studied using two different metals prepared as evaporated silver and electropolished titanium.

The samples of Ag are prepared by evaporating in high vacuum of an electrolytically clean wire of Ag on microscope glass slides using an apparatus for evaporating thin layers Balserz automatic PA-510. When the vacuum in the apparatus is 2.6×10^{-3} Pa, the evaporation is performed at the rate of 10 nm/s and a homogeneous nontransparent film of about 2000 nm thickness on the microscope glass slides resulted.

Samples of Ti were mechanically polished (on emery paper) and then electropolished according to the procedure described in detail in ref. 4.

Solutions. The solutions of PAA with concentrations of 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 and 4.0% are prepared in redistilled water. The used PAA was prepared by redox initiated ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - ferric salt of iminodiacetic acid) radical polymerization (at 30°C under atmosphere of N_2) with $\bar{M}_n \approx 18000^5$.

Ellipsometric measurements. All ellipsometrical measurements are performed in situ in a special optical cell made of quartz glass polished on both sides. Before each measurement first of all the value of Δ and Ψ' for the clean metal surface, which is in the optical cell without solution, must be determined. After that the PAA solution with a given concentration is added into the cell and the adsorption process followed through the changes of the ellipsometrical parameters Δ and Ψ' . In the beginning when the changes of Δ and Ψ' are the fastest the ellipsometrical measurements are possible only in one of the four principal zones. After the adsorption equilibrium is established the measurements are performed in the four principal zones⁶. The adsorption equilibrium is established after 10 min. To make sure that the adsorption equilibrium is established, all further measurements of Δ and Ψ' for different concentrations of PAA are done after 30 min in the four principal zones for fixed position of the compensator of $\pm 45^\circ$. In the further treatment we take the average value of Δ and Ψ' from the four principal zones. All ellipsometrical measurements are performed at the wavelength of 546.1 nm and the angle of incidence of 70° by a Thin Film Ellipsometer type 43603-200, Rudolph Research.

RESULTS AND DISCUSSION

During the polymer adsorption, it is generally accepted, that a molecule is attached to a number of locations along a chain, the attached portions being separated by loops of unattached segments. The number and arrangement of the attached portions and the size and distribution of the unattached loops will define the conformation of the molecule. The measurements of the extension of the loops away from the surface with time are useful to determine some conformational effects of the adsorbed molecule. These effects can be followed through the changes of $\delta\Delta$ and $\delta\Psi'$ of the ellipsometrical parameters Δ and Ψ' which are measured on a clean metal surface and on a metal surface with an adsorbed layer. As the changes of $\delta\Delta$ with time are much more distinct than the changes of $\delta\Psi'$ for the observation of adsorption process, $\delta\Delta$ will be much more competent than $\delta\Psi'$.

Fig. 1 shows the adsorption isotherms on the evaporated Ag and electropolished Ti surfaces for the lowest and highest concentrations of solution of PAA, i. e. 0.1 and 4%. The adsorption isotherms for the other concentrations 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0% are similar and they are located between the adsorption isotherms of the two extreme concentrations. As it can be seen from Fig. 1 the adsorption films on Ti are much thicker than those on Ag. This indicates a higher adsorption affinity of PAA on electropolished Ti than on the evaporated Ag surface. The thickness of the adsorbed film increases with time until the final equilibrium plateau is reached. The plateau region is reached

for a shorter period for lower concentrations of PAA. But, for all concentrations the plateau regions are reached for a relatively short period, i. e. for about 10 min. This shows that probably physical adsorption is in question and the

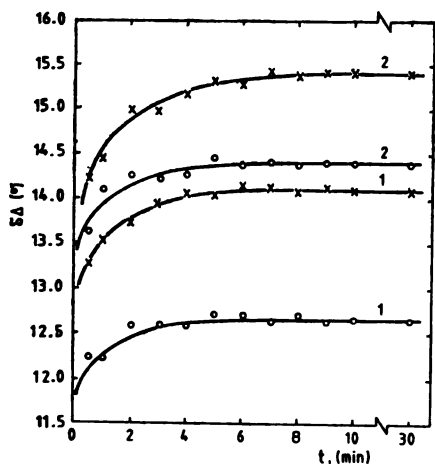


Fig. 1. Dependence of $\delta\Delta$ on the time of adsorption on: ○ — evaporated Ag surface, × — electropolished Ti surface. 1 — 0.1% PAA; 2 — 4% PAA

concentrations between PAA and metal Ag and Ti surfaces are in fact the van der Waals forces. From the course of the adsorption isotherms we can assume that, during the polymer adsorption, the long polymer molecule sticks on the solid adsorption surface by its segments and among these segments loops remain which are in liquid phase. The thickness of the adsorbed layer depends on the arrival of molecules from the solution and the attachment to the surface. The rate of this process will depend upon the solution concentration and the amount of free surface available. The newly arrived polymer molecules approaching the surface undergo conformation changes and transform the earlier attached segments into free unattached loops which leads to an extension of polymer loops. Each attached segment can be considered to desorb and reabsorb continuously at a given site. The conformations of the molecules constantly change until adsorption equilibrium is reached. When the adsorption equilibrium is reached, the conformation equilibrium is reached too, so the thickness of the adsorbed layer does not grow further.

The adsorbed polymer film on the metal surface, consisting of a mixture of polymer and solvent would be expected to be an inhomogeneous film. The polymer concentration and refractive index decrease with the distance from the metal surface. The optical constants of the surface, the thickness and the refractive index of the adsorbed polymer film can be calculated by Drude's equations⁷. With these equations the homogeneous film model to the inhomogeneous adsorbed polymer film can be related also. In this case application of Drude's equations is possible only when using some average thickness for the inhomogeneous film which will be equivalent to the thickness of the adsorbed polymer film if it were homogeneous. The effect of this film on the change in values of Δ and Ψ will depend on the thickness, as well as on the difference between the refractive index of the film and the index of solution. This problem was studied

by McCrackin and Colson⁸ who substituted for the inhomogeneous film many much thinner homogeneous films whose refractive index through the total thickness of the inhomogeneous film has been investigated.

$$d_t = \frac{\int_0^{\infty} [n_2 - n_1 + i(k_1 - k_2)] dd}{n_t - n + i(k - k_t)} = \frac{\int_0^{\infty} [n_1 - n_2 + i(k_1 - k_2) dd]^2}{\int_0^{\infty} [n_2 - n_1 + i(k_1 - k_2)]^2 dd} \quad (1)$$

The calculation of n_t , k_t and d_t through the experimentally measured ellipsometrical parameters Δ and Ψ is possible only statistically i. e. by statistical optimization of the variables given in the equ. (1). For that purpose a modified program for ellipsometrical measurements by McCrackin⁹ adopted to Full Fortran IBM is used. Before starting to calculate the physical characteristics of the adsorbed film we should first know some physical characteristics of the medium and these characteristics will be input information for McCrackin's program. In Table I are given: the refractive index, the density and the specific refraction of the medium for different concentrations of PAA solutions. For every concentration of the PAA solution the value of n_1 is determined by an Abbe refractometer while the value of ρ_1 by a pycnometer. The specific fraction is calculated according to the Lorentz-Lorenz equations:

$$R_1 = S_1/\rho_1 \quad \text{where} \quad S_1 = (n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2). \quad (2)$$

TABLE I. Physical characteristics of PAA solutions as a function of the solution concentration

Concentration of PAA solution (%)	n_1	ρ_1 (g/cm ³)	R_1 (cm ³ /g)
0.1	1.3332	1.000	0.2058
0.5	1.3340	1.001	0.2065
1.0	1.3351	1.002	0.2064
2.0	1.3372	1.003	0.2074
3.0	1.3393	1.004	0.2083
4.0	1.3451	1.005	0.2093

However, for determination of the adsorbance of the PAA film, besides some physical characteristics of the medium, a previous knowledge is also necessary of some additional parameters of the dissolved solid polymer, like the density and the refractive index.

Input informations for McCrackin's program are the known values of n_1 , k_1 , the interval of freedom for n_2 and k_2 , Δ and Ψ for the bare metallic substratum or the calculated values of n_3 and k_3 , Δ and Ψ for metallic substratum with the adsorbed polymer film, λ , φ , ρ_1 , ρ_p and n_p .

— For each concentration of the PAA solution the corresponding values of n_1 are taken from Table I, while for all concentrations $k_1 = 0$. For dilute and transparent solutions like our solutions of PAA, k_1 of the medium is always zero.

— The exact values of n_t and k_t should be determined from the interval of freedom of values of n_2 and k_2 . It is known that for adsorbed polymer

film k_2 can be taken as zero, i. e. $k_f = 0$ without making a big error¹⁰. Theoretically n_f should have a value similar to that of n_1 . As n_1 has values from 1.3332 to 1.3415 depending on the concentration of PAA we have decided to give n_2 an interval of freedom from 1.3 to 1.5.

— n_3 and k_3 can be determined by ellipsometrical measurements of Δ and Ψ on clean metal surface. For each specimen Δ and Ψ is measured and after that n_3 and k_3 calculated directly. In our measurements for evaporated Ag surfaces n_3 has the values from 0.1189 to 0.1510 and k_3 from 3.5681 to 3.5991 while for the electropolished Ti surface n_3 is from 2.2238 to 2.2648 and k_3 from 3.1239 to 3.1887. The values of n_3 and k_3 for Ag and Ti obtained through experiments are similar or exactly the same as those given in the literature¹¹⁻¹⁴. Although certain small differences in the values of n_3 and k_3 from sample to sample exist, these differences do not influence in the final values of n_f and k_f because first of all Δ and Ψ are measured for every clean sample, then we calculate n_3 and k_3 and after that Δ and Ψ of the same sample are measured again but this time with adsorbed polymer film. The differences $\delta\Delta$ and $\delta\Psi$ between a bare sample and a sample with an adsorbed polymer film will be used to determine the values of n_f and d_f .

— The values of Δ and Ψ for bare metal substratum and for metallic substrata covered with adsorbed polymer films are determined by ellipsometrical measurements for $\lambda = 546.1$ nm and $\varphi = 70^\circ$.

— For every concentration of the PAA solution the corresponding value of ρ_1 is taken from Table I.

— According to the literature for pure PAA in the solid phase $\rho_p = 1.122$ g/cm³; $n_p = 1.53$ and $k_p = 0$ ¹⁵.

Output informations which this program gives after the calculating are the physical characteristics of the film: d_f , n_f and A . Besides that the value of „error“ is obtained too. The error is in fact the difference between the values of d_f , n_f and A obtained by calculating and their real values which should be obtained for the given input informations for the program. If the value of this „error“ is smaller, the calculated values of d_f , n_f and A are closer to the real values.

In Fig. 2 the calculated values of d_f depending on the concentration of PAA solutions are given. As is can be seen, the thickness of the adsorbed film increases parabolically with the concentration of the PAA solution. For polymer films d_f is always bigger than the real thickness because of their loose structures. The thickness of the adsorbed film on the Ti surface in case of lower concentrations of PAA is nearly twice bigger than the thickness of the adsorbed film on the Ag surface. This shows that although the character of the adsorption is mostly of physical nature there is a possibility of appearance of slightly expressed physical-chemical adsorption. The chemisorption of the first adsorbed layer on Ag is more distinct so the new coming molecules have a smaller influence on the desorption of the adsorbed segments of the macromolecule. Probably that is why the thickness of the adsorbed film on Ag is smaller.

The physical characteristics of the adsorbed film: n_f , ρ_f and R_f for different concentrations of PAA solutions, are given in Tables II and III. From the output information we can read n_f which is calculated by the iterative way and can take values only within the limits of the given interval of freedom of n_2 i. e. from 1.3 to 1.5. From the known values of n_f and d_f by the Lorentz-Lorenz equations R_f , ρ_f and A can be calculated.

TABLE II. Physical characteristics of the adsorbed PAA film on evaporated Ag surface

Concentration of PAA solution (%)	n_t	ρ_t (g/cm ³)	R_t (cm ³ /g)
0.1	1.3353	1.0017	0.2066
0.5	1.3367	1.0033	0.2070
1.0	1.3382	1.0040	0.2080
2.0	1.3409	1.0055	0.2089
3.0	1.3430	1.0065	0.2099
4.0	1.3443	1.0075	0.2104

TABLE III. Physical characteristics of the adsorbed PAA film on electropolished Ti surface

Concentration of PAA solution (%)	n_t	ρ_t (g/cm ³)	R_t (cm ³ /g)
0.1	1.3392	1.0039	0.2083
0.5	1.3399	1.0049	0.2085
1.0	1.3410	1.0059	0.2089
2.0	1.3415	1.0069	0.2092
3.0	1.3436	1.0078	0.2099
4.0	1.3472	1.0088	0.2117

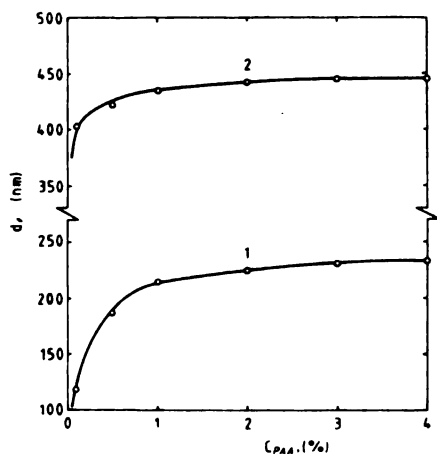


Fig. 2. Extension of the average thickness of an inhomogeneous film equivalent to the homogeneous film of the adsorbed PAA as a function of the solution concentration: 1 — on evaporated Ag and 2 — on electropolished Ti surface

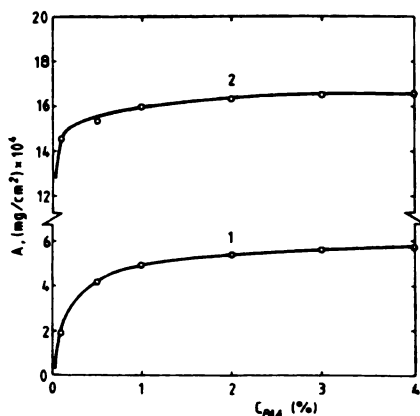


Fig. 3. The adsorbance of PAA as a function of the solution concentration: 1 — on evaporated Ag and 2 — on electropolished Ti surface.

$$R_t = S_t/\rho_t \text{ where } S_t = (n_t^2 - 1)/(n_t^2 + 2). \quad (3)$$

In order to determine the density and the adsorption of the film first of all the specific refraction of the polymer in solid phase must be calculated. R_p is calculated in a similar way as R_t by the equations:

$$R_p = S_p/\rho_p \text{ where } S_p = (n_p^2 - 1)/(n_p^2 + 2). \quad (4)$$

The specific refraction of the film is additive in the specific refraction of the medium and the polymer. Thus

$$R_f = f R_p + (1-f)R_1 \quad (5)$$

or

$$\frac{S_f}{\rho_f} = f \frac{S_p}{\rho_p} + (1-f) \frac{S_1}{\rho_1} \quad (6)$$

In eqn. (6) the unknown values are: the weight fraction f of the polymer in the film and the density of the film ρ_f . To determine ρ_f we have the volume of a unit weight of the film as $\frac{f}{\rho_p} + \frac{(1-f)}{\rho_1}$ assuming additivity of the partial volumes of the components of the film. Therefore, the density of the film is:

$$\rho_f = \left[\frac{f}{\rho_p} + \frac{(1-f)}{\rho_1} \right]^{-1} \quad (7)$$

Substituting eqn. (7) in eqn. (6) and solving for f we get

$$f = \frac{(S_1 - S_f) \rho_p}{(S_f - S_p) \rho_1 + (S_1 - S_f) \rho_p} \quad (8)$$

The adsorbance is the amount of polymer per unit area of the film, given by the equation

$$A = \rho_f d_f f. \quad (9)$$

Fig. 3 shows the adsorbance on evaporated Ag and electropolished Ti surface depending on the concentration of PAA solution. Similar to the behaviour of the thickness, the adsorbance increases with time until a final equilibrium value is attained. As it can be seen on Fig. 3 the adsorbance on Ti is much greater than on Ag. Different from Fig. 2 where the thickness of the adsorbed film on Ti is almost twice bigger than the thickness on Ag, the adsorbance on Ti is almost three times greater than the adsorbance on Ag. This is certainly due to the greater density of the adsorbed film on Ti for the same concentration of the solution of PAA as a result of the different energies of adsorption and interactions among the molecules in the adsorbed film.

Finally, from the experimentally obtained results, a conclusion is made that the great differences in the thickness of the adsorbed film and the adsorbance on Ag and Ti surfaces indicate that PAA has a specific nature of polymer adsorption.

NOMENCLATURE

PAA — polyacrylamide

Δ and Ψ — relative phase change and relative amplitude of the two mutually perpendicular components of the electric vector of the electromagnetic wave after the reflection from the examined surface

- t – time (min)
 i – $\sqrt{-1}$
 n_1, n_2 and n_3 – refractive indices of: medium, homogeneous film and metal substratum respectively
 k_1, k_2 and k_3 – extinction indices of medium, homogeneous film and metal substratum respectively
 d – thickness of homogeneous film (nm)
 n_f – average refractive index of the inhomogeneous film equivalent to the homogeneous film
 d_f – average thickness of the inhomogeneous film equivalent to the homogeneous film (nm)
 k_f – average extinction index of the inhomogeneous film equivalent to the homogeneous film.
 λ – wavelength (nm)
 φ – angle of incidence (deg)
 ρ_1 – density of the medium (g/cm^3)
 ρ_p – density of solid material, PAA (g/cm^3)
 n_p – refractive index of the solid material, PAA
 ρ_f – density of the adsorbed film (g/cm^3)
 f – the weight fraction of the material, PAA, in the film
 R_1, R_p and R_f – specific refraction of the medium, material PAA and film respectively (cm^3/g)
 A – adsorbance (g/cm^2)

ИЗВОД

КОНФОРМАЦИОНЕ ПРОМЕНЕ АДОРБОВАНОГ ПОЛИАКРИЛАМИДА НА МЕТАЛНИМ ПОВРШИНАМА И ФИЗИЧКА СВОЈСТВА АДОРБОВАНИХ СЛОЈЕВА

ЉУБОМИР АРСОВ, ТОМА ГРЧЕВ, МАЈА ЦВЕТКОВСКА и ЂУРО ПЕТРОВ

Технолошки Факултет, Универзитет „Кирил и Методиј”, 91000 Скопје

Конформационе промене полиакриламида које се јављају приликом његове адсорпције из водених раствора, испитиване су *in situ* помоћу елипсометријске методе, мерењима адсорбанције и средње дебљине филма адсорбованих молекула на евапорисаној Ag и електрополираној Ti површини. Дискутоване су конформационе промене адсорбованих молекула у зависности и од концентрације раствора и времена адсорпције. Помоћу експериментално мерених елипсометријских параметара Δ и Ψ и примене Lorentz-Lorenz-ових једначина за различите концентрације полимерног раствора одређене су неке физичке и оптичке карактеристике адсорбованих слојева као што су: индекс рефракције, густина и специфична рефракција. Вредности адсорбанције и средње дебљине показују специфичну природу адсорпције полиакриламида.

(Примљено 19. новембра 1982; ревидирано 26. маја 1983)

REFERENCES

1. A. Silberberg, *J. Phys. Chem.* **66**, 1872 (1962)
2. E. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **36**, 1563 (1962)
3. E. DiMarzio, *Ibid.* **42**, 2101 (1965)
4. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugo-Le Goff, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **279**, 485 (1974)
5. M. Cvetkovska, *Ph. D. Thesis*, University „Kiril and Metodij”, Skopje 1982
6. Lj. Arsov, *Macedonian Academy of Sciences and Arts, Contributions* **X 2**, 43 (1978)
7. P. Drude, *Ann. Physik* **272**, 539, 865 (1889); **275**, 481 (1890)

8. F. McCrackin, J. Colson, *Surface, Sci.* **16**, 61 (1969)
9. F. McCrackin, *Nat. Bur. Stand. Technical Note* 479, (1969)
10. R. Stromberg, W. Passaglia, D. Tutas, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **67 A**, 431 (1963)
11. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Vide (Colloq. Int. Phys. Chim. 2nd)* **30 A**, 114 (1957)
12. P. Johnson, R. Cristy, *Phys. Rev. B*, **9**, 5056 (1974)
13. L. Holcomb, N. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 608 (1971)
14. C. Fenstermaker, F. McCrackin, *Surface Sci.* **16**, 85 (1969)
15. N. Wayne, „*Chemistry of Acrylamide*”, American Cyanamid Co. 1969.

ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА СРЕДИНЕ НА СТВАРАЊЕ КОМПЛЕКСА БАКРА(II) И 3-ХИДРОКСИФЛАВОНА

КСЕНИЈА ВЕЛАШЕВИЋ и ЗОРИЦА РАДОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Фармацеутички факултет Универзитета у Београду, б. бр. 146,
11001 Београд*

(Примљено 19. новембра 1982)

Спектрофотометријским методама испитан је комплекс бакра(II) и 3-хидроксифлавона у ацетатном и хексаметилентераминском пуферу. Нађено је да бакар(II) и 3-хидроксифлавон дају стабилан жуто обојен комплекс чији је максимум апсорпције при $pH = 5,92$ (хексаметилентетрамински пуфер) на 395 nm а при $pH = 3,70$ (ацетатни пуфер) на 360 nm . Стехиометријски однос компонената у комплексу у оба случаја је $1 : 1$. Одређена је константа формирања комплекса и урађене су калибрационе криве за одређивање бакра. Предложен је 3-хидроксифлавон као аналитички реагенс за спектрофотометријско одређивање бакра(II) у концентрационом подручју од $0,32 - 2,80 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ при $pH = 5,92$ и од $0,63 - 5,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ при $pH = 3,70$. Како је апсорптивност комплекса већа при $pH = 5,92$ сматра се да је погодније квантитативна мерења радити на овом pH .

У овом раду испитан је утицај средине на однос компонената у комплексу бакар(II) — 3-хидроксифлавон као и на стабилност комплекса при употреби различитих пуфера. Познат је утицај pH раствора на стварање комплекса кверцетина са јонима неких метала¹⁻³. Нађено је да кверцетин са баком(II) и цинком(II) даје стабилније комплексе при вишим вредностима pH . То се тумачи тиме што је кверцетин слаба киселина па веће pH утиче на повећање јонизације кверцетина. У нашим испитивањима дошли смо до истих закључака, с обзиром да је и 3-хидроксифлавон слаба киселина. Састав комплекса 3-хидроксифлавон-бакар(II) испитали смо у различитим срединама тј. при $pH = 3,70$ (ацетатни пуфер) и при $pH = 5,92$ (хексаметилентетрамински пуфер). Одређена је константа формирања комплекса и нађено да је однос компонената у комплексу у оба случаја исти али су различити максимуми апсорпције и константа формирања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси: 3-хидроксифлавон ($C_{15}H_{13}O_3$) фирме Fluka прекристалисан је из етанола, бакар(II) нитрат, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ р. а. фирме Кемика, хексаметилентетрамин р. а. фирме Carlo Erba, етанол и хлоридна киселина р. а. фирме Merck, сирћетна киселина р. а. фирме Алкалоид и нитријумацетат р. а. фирме Merck.

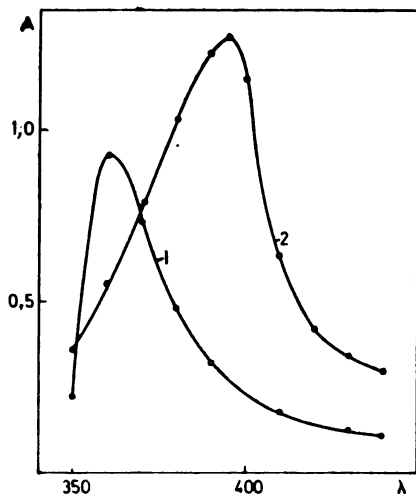
Апарати: Спектрофотометар Unicam SP 600. Дебљина кивета 1 cm. pH-метар Искра Крањ МА 5703.

Сва мерења су вршена на собној температури, при јонској јачини 0,1 у 50%-ним етанолним растворима.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У нашем ранијем раду⁴ испитана је зависност апсорбације 3-хидрокси-флавона од pH средине. На основу добијених кривих и на основу садашњих испитивања утврђено је да у 50%-ним етанолним растворима при pH = 5,92 и 3,70, 3-хидроксифлавоном не апсорбује после 400 nm, док бакар не апсорбује у испитиваном подручју од 350–440 nm. Из тих разлога сва наша мерења вршена су на таласним дужинама од 400–440 nm. Мерења су вршена према алкохолном раствору одговарајућег пуфера.

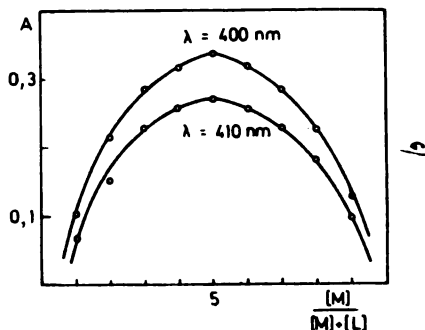
На слици 1 приказане су апсорпционе криве комплекса и на једној и на другој вредности pH. Види се да је максимум апсорпције комплекса на 395 nm при pH = 5,92 а на 360 nm при pH = 3,70.



Слика 1 Figure

Спектрофотограм комплекса
Spectrophotogram of the complex

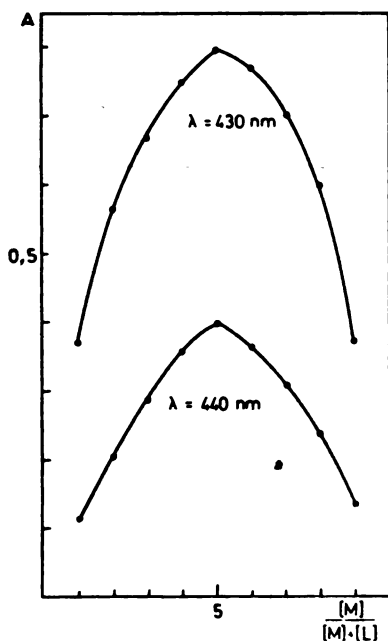
1. $C_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 $C_L = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, pH = 3,70
2. $C_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 $C_L = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, pH = 5,92



Слика 2 Figure

Job-ове криве еквимоларних раствора
Job curves of equimolar solutions
 $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, pH = 3,70,
 $\mu = 0,025$

Састав комплекса одредили смо применом методе варијација еквимоларних раствора⁵. Мерења су вршена на таласним дужинама од 410–440 nm. Неке добијене криве за обе вредности pH приказане су на сликама 2 и 3.



Слика 3 Figure

Job-ове криве еквимоларних раствора
Job curves of equimolecular solutions
 $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, pH = 5,92,
 $\mu = 0,025$

У оба случаја добијене криве имају максимум апсорпције на $n_{Cu} = 0,5$ (n_{Cu} је моларни удео бабра(II)), што показује да се формира комплекс у коме је однос компонената 1:1. То значи да се у оба случаја формира комплекс истог састава. Са кривих се види да је апсорптивност комплекса много већа ако је pH = 5,92 при истим концентрацијама бабра(II) и 3-хидрокси-флавона.

За одређивање константе формирања комплекса применили смо методу варијација нееквимоларних раствора. На pH = 5,92 однос $p = C_L/C_M$ био је 20 односно 40 а мерења су вршена на таласним дужинама од 400–440 nm. Добијени резултати приказани су на слици 4.

На слици 5 приказане су криве добијене на pH = 3,70 када је однос $p = C_L/C_M = 5$ односно 10. Мерења су вршена на таласним дужинама од 400–440 nm. Запремина сваке пробе у оба случаја је била 12 cm³. Добијене резултате приказују криве на слици 5.

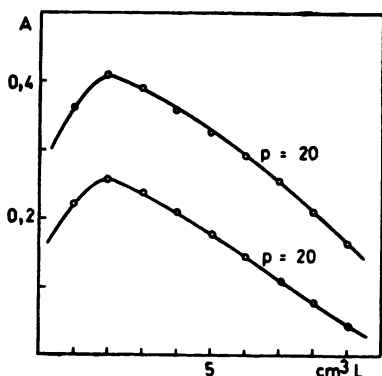
Подаци са кривих коришћени су за израчунавање релативне константе формирања комплекса из следећег израза:

$$K = \frac{(p-1)(1-2X_{\max})}{C_M [(1+p)X_{\max}-1]^2}$$

Вредност за X_{\max} добијена је пројекцијом максимума кривих на апсцису и дељењем добијене вредности са 12. Заменом ових вредности у горњој једначини добијене су вредности приказане у таблици 1.

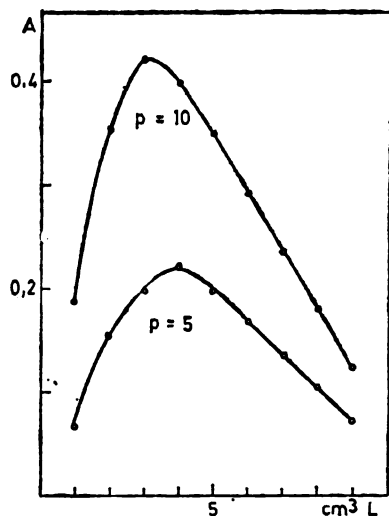
Из таблице се види да су вредности добијене за константу формирања комплекса нешто мање при употреби ацетатног пуфера pH = 3,70 него при

употреби хексаметилентетраминског пуфера $pH = 5,92$, што се слаже са налазима других аутора³ који овакву појаву тумаче конкурентском реакцијом између ацетатног јона и дисосованог облика флавона у процесу образовања комплекса.



Слика 4 Figure

Криве нееквимоларних раствора
Curves of nonequimolecular solutions
 $p=20$, $C_M=2,5 \cdot 10^{-4}$, $C_L=5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $pH=5,92$, $\mu=0,025$ $p=40$, $C_M=1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $C_L=5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $pH=5,92$, $\mu=0,025$



Слика 5 Figure

Криве нееквимоларних раствора
Curves of nonequimolecular solutions
 $p=10$, $C_M=5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $C_L=5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $pH=3,70$, $\mu=0,025$. $p=5$, $C_M=5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $C_L=2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $pH=3,70$, $\mu=0,025$

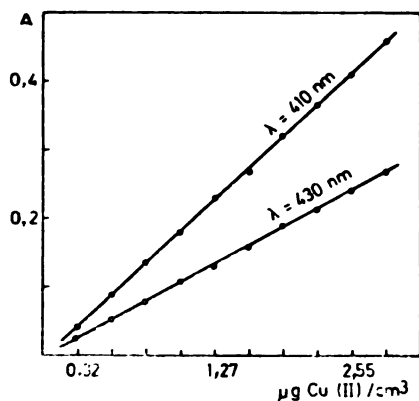
ТАБЛИЦА I TABLE

pH	C_M	p	X_{max}	logK	Средња вредност logK
3,70	$5 \cdot 10^{-4}$	5	0,333	4,04	4,05
	$5 \cdot 10^{-4}$	10	0,25	4,07	
5,92	$2,5 \cdot 10^{-4}$	20	0,167	4,51	4,44
	$1,25 \cdot 10^{-4}$	40	0,167	4,38	

Калибрационе криве за одређивање бакра(II) помоћу 3-хидроксифлавона урађене су за обе вредности pH. Концентрација 3-хидроксифлавона била је константна и у вишку, а концентрација бакра(II) је била променљива и у знатном мањку. Мерења су вршена на таласним дужинама од 400—440 nm. Боја комплекса (у 50%-ном етанолном раствору) следи Lambert-Beer-ов закон у оба случаја тј. за обе вредности pH средине. Криве показују да се 3-хидроксифлавоном са сигурношћу може користити као аналитички реагенс за спектро-

фотометријско одређивање микроколичина бабра(II) и то и при употреби ацетатног пуфера $\text{pH} = 3,70$ и хексаметилентетраминског пуфера $\text{pH} = 5,92$.

Осетљивост реакције комплексирања је већа на $\text{pH} = 5,92$ па је и концентрационо подручје у коме се може применити ова метода мање (од $0,32$ до $2,80 \mu\text{g}/\text{cm}^3$). Калибрациона крива за ову вредност pH приказана је на слици 6.

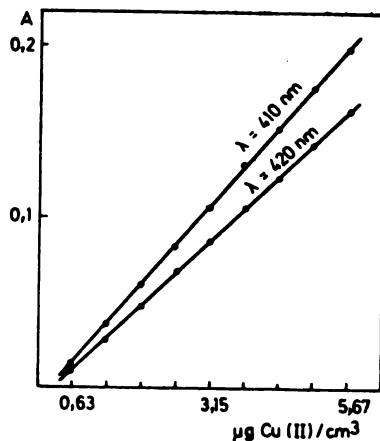


Слика 6 Figure

Калибрациона крива за одређивање бабра(II)

Calibration graph for determination of copper(II)

$C_M = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$, $C_L = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 5,92$, $\mu = 0,025$



Слика 7 Figure

Калибрациона крива за одређивање бабра(II)

Calibration graph for determination of copper(II)

$C_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$, $C_L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 3,70$, $\mu = 0,025$

У присуству ацетатног пуфера, осетљивост методе је нешто мања па је и концентрационо подручје бабра(II) у коме се могу вршити одређивања веће (од $0,63$ — $5,14 \mu\text{g}/\text{cm}^3$). Добијена крива приказана је на слици 7.

ЗАКЉУЧАК

Испитана је зависност реакције комплексирања између бабра (II) и 3-хидроксифлавона од састава средине тј. у ацетатном пуферу $\text{pH} = 3,70$ и хексаметилентетраминском пуферу $\text{pH} = 5,92$. Нађена је зависност стварања комплекса од pH средине. Утврђено је да је максимум апсорпције комплекса у ацетатном пуферу на 360 nm а у хексаметилентетраминском пуферу на 395 nm . Одређен је однос компонената у комплексу применом методе варијације еквимоларних раствора и нађено да се гради комплекс типа ML (1:1). Одређена је константа формирања комплекса и нађено да је она нешто мања у ацетатном пуферу. Предложен је 3-хидроксифлавон као аналитички реагенс за спектрофотометријско одређивање бабра(II) у микроколичинама и у ацетатном пуферу $\text{pH} = 3,70$ и у хексаметилентетраминском пуферу $\text{pH} = 5,92$.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE MEDIUM ON THE FORMATION OF THE
COPPER(II)–3-HYDROXYFLAVONE COMPLEX

KSENIJA VELAŠEVIĆ and ZORICA RADOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O. Box 146,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

By use of spectrophotometry the complex of copper(II) and 3-hydroxyflavone was investigated in acetate (1) and hexamethylenetetramine (2) buffers. It was found that Cu(II) and 3-hydroxyflavone form a stable yellow coloured complex with absorption maxima at 395 nm (pH 5.92, buffer 2) and 360 nm (pH 3.70, buffer 1). The stoichiometric ratio of the components in the complex is 1:1. Relative constants of formation of the complex are determined. 3-Hydroxyflavone is proposed as analytical reagent for determination of Cu(II) in concentration ranges 0.3 to 2.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ at pH 5.92 and 0.6 to 5.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ at pH 3.70. The former conditions are preferred because of greater absorptivity.

(Received 19 November 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Katyal, *Talanta* **15**, 95 (1968)
2. А. К. Бабко, Н. Н. Карнаухова, *Ж. аналит. хим.* **22**, 688 (1967)
3. И. Е. Макашева, Л. К. Мирзаева, М. Т. Головкина, *Ж. общ. хим.* **44**, 1570 (1974)
4. K. Velašević, Z. Radović, A. Đukanović, *Arhiv Farm. (Belgrade)* **29**, 239 (1979)
5. P. Job, *Ann. Chim. (Paris)* **9**, 113 (1928); **6**, 97 (1936).

DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANT OF PRALIDOXIME CHLORIDE

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

and

ILIJA K. MAČIĆ
Military Medical Academy, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 14 March 1983)

By using the spectrophotometric method, whereby the absorbance of the oxime was measured as a function of pH, at 336 nm, in borate buffer, concentration dissociation constants of pralidoxime chloride (PAM-2), $pK = 8.23, 8.20$ and 8.13 were determined at 25, 30 and 40°C, respectively, and at the ionic strength of $\mu = 0.1$. The pK values obtained at 25°C and at $\mu = 0.2$ and 0.05 are 8.33 and 8.15 , respectively. Calculated values of the change of standard free energy for $\mu = 0.1$ are $\Delta F^\circ = 47.0, 47.5$ and 48.7 kJ/mol at 25, 30 and 40°C, respectively, and those for the enthalpy, $\Delta H = 1.2$ kJ/mol, and standard entropy, $\Delta S^\circ = -0.74$ kJ/K·mol. The obtained molar absorptivity of PAM-2 is 1.89×10^4 dm²/mol at 336 nm.

Pralidoxime chloride (pyridin-2-aldoxime methyl chloride, PAM-2), cholinesterase reactivator, is used as an antidote for organophosphoric insecticides, drugs with anticholinesterase activity and potential nervous poisonous gases¹⁻³.

By using potentiometric titration Ginsburg and Wilson⁴ and Mason⁵ have determined the PAM-2 dissociation constant, $pK = 8.0$, at the solution concentration of ≈ 0.01 mol/l, at 25°C. By measuring the absorbance at 336 nm, Way⁶ determined spectrophotometrically the molar fraction of the ionic form of pyridin-2-aldoxime methyl iodide and found good agreement between the ratios of dissociated and undissociated fractions calculated by using experimental data and the PAM-2 dissociation constant. In acid medium^{7,8} PAM-2 solutions show absorption maxima at 242 and 249 nm, and in alkaline medium at 336 nm⁹. In most papers treating the determination of PAM-2, the method of UV spectrophotometry has been used. Owing to higher reproducibility of results, some authors give preference to spectrophotometric determinations in acid medium^{10,11}. However, the method using the alkaline medium is still more widely employed, even for biological materials^{6,7,9,12-16}, and can be successfully used for easy determination of PAM-2 also in presence of its degradation products^{9,15,17}.

EXPERIMENTAL

Spectrophotometers Gilford System 2600 and ACTA CIII, Beckman, with 1 cm quartz cells were used. The spectra were recorded using buffer solution as a reference. The pH was measured with a pH-meter PHM 84, Research, Radiometer, calibrated with standard buffer solutions, Radiometer, pH = 4.01 and 7.00. Melting points were determined using Mettler FP5 and Mettler FP31 equipments.

Pralidoxime chloride, Bosnalijek, had a melting point of 221°C; the content of the pralidoxime, determined by titration with perchloric acid, was 99.52% and that of the chloride, titrated with AgNO_3 , was 20.43%. All other reagents: H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HCl, NaOH (Alkaloid), citric acid (Merck) and NaNO_3 (Kemika) were *p. a.* grade.

PAM-2 solutions were prepared in buffer solutions, in the pH range 2–11 (citrate buffer – pH = 2–4, borate buffer – pH = 5–11)^{3,18}, as well as in 0.1 mol/l HCl and NaOH. The ionic strengths of the solutions were maintained at $\mu = 0.05, 0.10$ and 0.20 by using NaNO_3 . PAM-2 stock solution of approximately 0.1 mol/l was prepared by dissolving determined quantities of PAM-2 in water, and PAM-2 solutions were obtained by diluting the stock solution with corresponding buffer solutions, or HCl or NaOH solution, to the concentration of 5×10^{-5} mol/l. Measurements were performed at the temperature of $25 \pm 0.2^\circ$, and with the solutions having the ionic strength 0.10 also at 30 and 40° .

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra. Spectra of 5×10^{-5} mol/l PAM-2 solutions were recorded at pH = 2–11 and at the ionic strength of $\mu = 0.05$, as well as in 0.10 mol/l HCl and NaOH, at $25 \pm 0.2^\circ$. The spectra of PAM-2 in HCl and NaOH, 0.10 mol/l, are given in Fig. 1. The PAM-2 spectra in acid medium, up to pH ≈ 6 ,

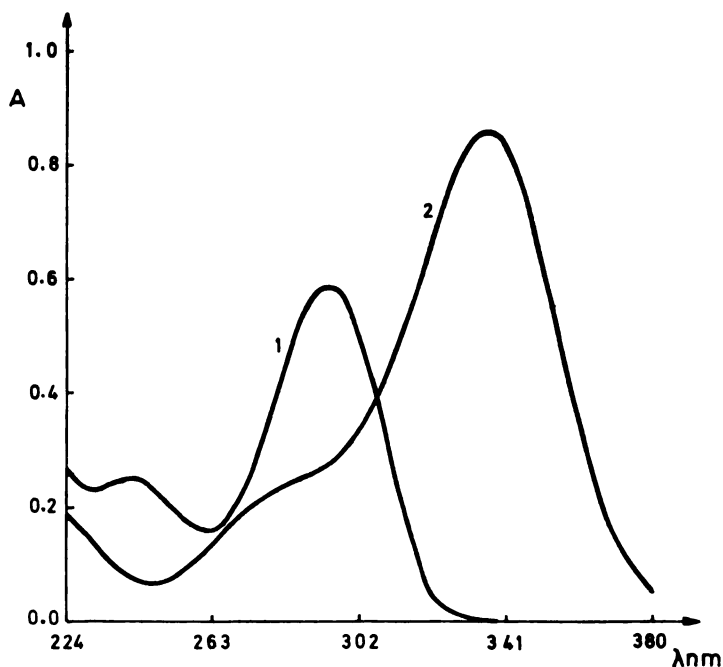


Fig. 1. Absorption spectra 5×10^{-5} mol/l PAM-2 in: 1–0.1 mol/l HCl; 2–0.1 mol/l NaOH.

are equal with those in HCl and have the band maxima at 242 and 294 nm. By further increase of the pH a new band appears at 336 nm, whose absorbance is inversely proportional to that of the 242 and 294 nm bands, which disappear at a pH ≈ 11 due to formation of a PAM-2 zwitterion by dissociation of the enolic form of PAM-2⁹. The obtained band positions are in agreement with the literature data. Since one weak band also appears in alkaline medium at about 280 nm due to the zwitterion, in further determination the absorbance was measured at 336 nm, i. e. at the zwitterion maximum, at which in acid medium it was equal to zero. The absorbance dependence on the pH of the solution at 336 nm is given in Fig. 2. Since only the zwitterion absorbs at the given wavelength, the figure obviously shows the PAM-2 dissociation curve.

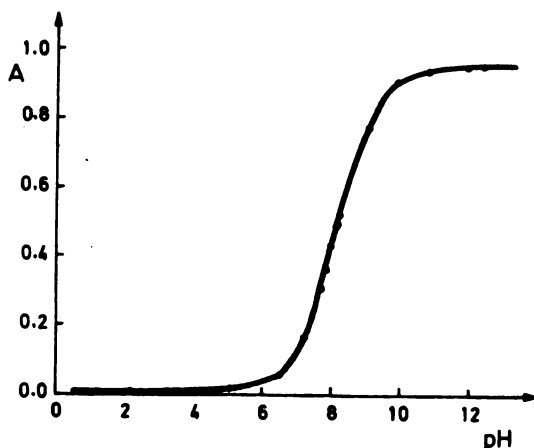


Fig. 2. Absorbance dependence on pH at 336 nm; 5×10^{-5} mol/l PAM - 2.

Determination of the dissociation constant. Being a monobasic acid, the PAM-2 enolic form cation (HOx_c^+) dissociates according to the equation:



in which Ox_z is the zwitterion of PAM-2, and has a dissociation constant:

$$k = [\text{H}^+] [\text{Ox}_z] / [\text{HOx}_c^+] \quad (2)$$

By taking the logarithm of the expression (2) and by substitutions: $[\text{Ox}_z] = A/ab$ and $[\text{HOx}_c^+] = (A_0 - A)/ab$, the expression

$$\text{p}k = \text{pH} - A/(A_0 - A) \quad (3)$$

is obtained, where A is the solution absorbance measured at a given pH for a determined PAM-2 concentration in the solution, A_0 is the absorbance of the same solution measured at $\text{pH} \geq 11$, when the total PAM-2 has dissociated, a is absorptivity and b the cell thickness. When $A = A_0/2$, i. e. after dissociation of

50% of the total PAM-2, $pK = \text{pH}$, from the above equation. Determination of pH by a glass electrode being based on activity instead on H^+ ion concentration, the obtained pH values are corrected by activity factors calculated for used ionic strengths from the equation $\log f = -0.502 \sqrt{\mu}$. As $\text{pH} = \text{p}[\text{H}] + \log f$, then $pK = \text{pH} - \log f$, i. e. the pK value is equal to the concentration constant of dissociation. The pH values of solutions determined from the corresponding diagrams $A = f(\text{pH})$ (Fig. 2) when $A = A_0/2$, and the values for used ionic strengths and solution temperatures are presented in Table I. The thermodynamic constant of dissociation at $\mu = 0$ and at 25° is determined by extrapolation of a straight line $pK = f(\sqrt{\mu})$ (Fig. 3). The enthalpy change of PAM-2 dissociation was determined from van't Hoff's equation of the reaction isotherm

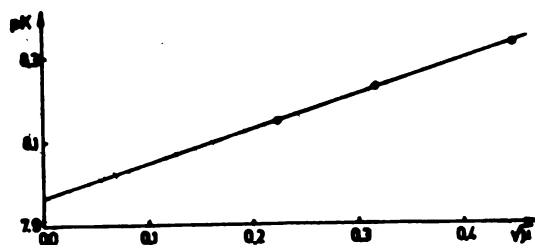


Fig. 3. Dependence of the dissociation constant (pK) on the ionic strength ($\sqrt{\mu}$) at 25°C .

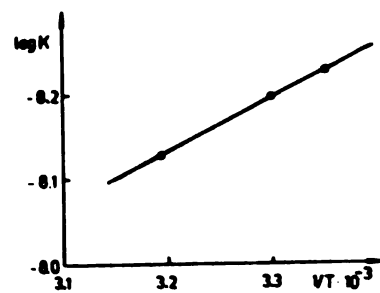


Fig. 4. Change of pK with temperature at $\mu = 0.10$.

TABLE I. Dissociation constants of PAM-2, standard free energy (ΔF°), enthalpy (ΔH) and standard entropy (ΔS°).

t $^\circ\text{C}$	μ	pH^*	pK	ΔF° kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔS° kJ/K · mol
25	0.20	8.10	8.33	47.5		
25	0.10	8.07	8.23	47.0		
30	0.10	8.04	8.20	47.5	1.2	-0.14
40	0.10	7.97	8.13	48.7		
25	0.05	8.04	8.15	46.5		
25	0		7.97	45.3		

* pH when $A = A_0/2$

i. e. from the pK dependence on $1/T$ (Fig. 4). Change of the standard free energy (ΔF°) and entropy (ΔS°) has also been calculated. The obtained values are presented in Table I. The PAM-2 absorptivity $a = 1.89 \times 10^4 \text{ dm}^2/\text{mol}$ at 336 nm is calculated from the absorbance values of $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ PAM-2 in NaOH solution, i. e. at solution pH values ≈ 12 (Fig. 2).

The value of $pK = 8.07$ for $\mu = 0.01$, which is very close to $pK = 8.0$ determined by potentiometric titration^{4,5} has been calculated from the thermodynamic constant.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ КОНСТАНТЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ ПРАЛИДОКСИМ-ХЛОРИДА

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ИЛИЈА К. МАЧИЋ*

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и * Војномедицинска академија, Београд*

Коришћењем спектрофотометријских метода, мерењем апсорбације пралидоксим-хлорида (РАМ-2) на 336 nm, у боратном пуферу, одређена је константа дисоцијације РАМ-2 при јонској јачини раствора $\mu = 0,10$ на 25° ($pK = 8,23$), 30° ($pK = 8,20$) и 40° ($pK = 8,13$) као и при јонским јачинама $\mu = 0,20$ ($pK = 8,33$) и $\mu = 0,050$ ($pK = 8,15$) на 25°. Одређена је термодинамичка константа дисоцијације за $\mu = 0$ на 25°, $pK = 7,97$. Израчунате су вредности стандардне слободне енергије дисоцијације при $\mu = 0,10$ на 25° (47,0 kJ/mol), 30° (47,5 kJ/mol) и 40° (48,7 kJ/mol), енталпије ($\Delta H = 1.2$ kJ/mol) и стандардне ентропије ($\Delta S^\circ = -0,14$ kJ/K · mol). Одређена је вредност моларне апсорптивности РАМ-2 на 336 nm, $a = 1,89 \cdot 10^4$ dm³/mol.

(Примљено 14. марта 1983)

REFERENCES

1. H. I. Leopold, N. Krishna, „Local use of Anticholinesterase Agents in Ocular Therapy“ in: B. G. Kollé, „*Experimentelle Pharmacologie*“, Springer Verlag, Berlin 1963
2. J. Stares, „*Preventive and Therapeutic Measures in Poisoning by Anticholinesterase Compounds*“, Chap. 16, Almquist and Wiksell, Stockholm 1976
3. „*Farmakopeja SFRJ*“, III Ed., Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Beograd 1972
4. S. Ginsburg, B. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 481 (1957)
5. F. S. Mason, *J. Chem. Soc.* 2437 (1960)
6. L. J. Way, *J. Pharmacol. Exp. Therap.* **138**, 258 (1962)
7. J. R. May, P. Zvirbles, A. A. Kondritzer, *J. Pharm. Sci.* **54**, 1508 (1965)
8. C. G. E. Clarke, „*Isolation and Identification of Drugs*“, Pharmaceutical Press, London 1969
9. I. R. Ellin, A. A. Kondritzer, A. Sundwall, *Anal. Chem.* **31**, 200 (1959)
10. O. R. A. Lehman, L. P. Blech, *J. Pharm. Sci.* **54**, 1035 (1965)
11. B. Benešova, J. Voitova, *Českoslov. Farm.* **17**, 374 (1968)
12. I. R. Ellin, J. S. Carles, A. A. Kondritzer, *J. Pharm. Sci.* **51**, 141 (1962)
13. I. R. Ellin, J. H. Wills, *Ibid.* **53**, 995 (1944)
14. W. A. Graff, I. R. Ellin, *Clin. Chem.* **15**, 72 (1969)
15. H. N. Creasey, L. A. Green, *J. Pharm. Pharmacol.* **11**, 485 (1959)
16. M. Ch. Fan, J. G. Nairu, G. C. Walker, *Ibid.* **16**, 493 (1964)
17. I. R. Ellin, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6588 (1958)
18. „*Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis*“, Springer, Berlin 1967.



VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEMS WITH ASSOCIATION
IN BOTH PHASES. I. DEVELOPMENT OF THE ALGORITHMS OF DATA
REDUCTION PROCEDURE

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, ALEKSANDAR Ž. TASIĆ
and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade,
Yugoslavia*

(Received 11 March 1983)

Two algorithms for the reduction of vapour-liquid equilibrium data of the binary systems, which exhibit association of one component in both phases were developed. The first one is based on the model of Marek and Standart incorporating the temperature dependent association constants for each phase. The second algorithm accounts for the temperature as well as the composition dependence of the liquid phase association constant, as given in the model of Jenkins and Gibson-Robinson.

The vapour-liquid equilibrium (VLE) correlation of associated systems was investigated by many authors in the few last decades. The well known work of Prigogine and Defay^{1,2} treated the behaviour of the ideal associated solutions. Francesoni, Trevissoi and Cojutti^{3,4} as well as Tamir and Wisniak⁵⁻⁷ studied VLE in the vapour phase. Marek and Standart^{8,9} developed the model capable to describe the phase and the chemical equilibrium for association reaction in both phases. In each phase the association constant of the mixture was assumed to be equal to the association constant of the pure associating component, which is only temperature dependent. Jenkins and Gibson-Robinson^{10,11} have modified the model of Marek and Standart considering the liquid phase association constant of a binary mixture as a function of temperature and composition of the associates.

The purpose of this article was to develop two algorithms for VLE data reduction procedure of the associated systems, one of which takes into account the temperature as well as the composition dependence of the association constants.

ALGORITHMS FOR THE PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE
SYSTEMS WITH ASSOCIATION OF ONE COMPONENT IN BOTH PHASES

It is known¹²⁻¹⁹ that acetic acid forms associates: dimers, trimers and tetramers in the liquid as well in the vapour phase. However, it was shown^{6-11,16} that the presence of the trimers and tetramers can be neglected. Hence, in this work the association reaction was assumed to include only the dimerization in both phases of the system according to the equation:



If the association constants do not depend on the composition of the phases the key assumption necessary to form our algorithm (I) can be expressed by the conditions:

$$K = K_A = K_T(T) \quad \text{and} \quad k = k_A = k_T(T)$$

If the liquid phase association constant depends on the temperature as well as on the composition, these conditions can be described by the relationships

$$k = K_A = K_T(T) \quad \text{and} \quad k = k_{T,x}(T,x) \quad (2)$$

which are the basis of the algorithm (II).

According to eq. (1) it is necessary to include the corresponding phase and chemical equilibrium relations in order to form the algorithms (I) and (II).

For the algorithm (I) the following expressions are valid: the phase equilibrium equation for the monomer in the pure associating compound has the form^{8,9}

$$p_{AO} y_{1A} \Phi_{1A} = p_{1O} x_{1A} \gamma_{1A}.$$

The vapour and liquid phase association constants are given by

$$K_A = \frac{y_{2A}}{p_{AO} y_{1A}^2}, \quad k_A = \frac{x_{2A}}{x_{1A}^2}.$$

Since $y_{1A} + y_{2A} = 1$, the mole fraction of the monomer in the vapour phase can be expressed as

$$y_{1A} = \frac{\sqrt{1 + 4 K_A p_{AO}} - 1}{2 K_A p_{AO}}.$$

Similarly, the mole fraction of the monomer in the liquid phase can be given by:

$$x_{1A} = \frac{\sqrt{1 + 4 K_A} - 1}{2 k_A}.$$

The phase equilibrium equation for the dimer in the pure associating compound can be written as

$$p_{AO} y_{2A} \Phi_{2A} = p_{2O} x_{2A} \gamma_{2A}$$

here

$$y_{2A} = \frac{2 K_A p_{AO} + 1 - \sqrt{4 K_A p_{AO} + 1}}{2 K_A p_{AO}}$$

and

$$x_{2A} = \frac{2k_A + 1 - \sqrt{4k_A + 1}}{2k_A}$$

The phase equilibrium for the monomer in the mixture containing the associating component is presented by the equation:

$$P y_1 \Phi_1 = p_{10} x_1 \gamma_1$$

Using the stoichiometric relation $y_1 + y_2 + y_B = 1$, the expression for the mole fraction of the monomer in the vapour mixture can be given in terms of the nominal, stoichiometric mole fraction of the associating component:

$$y_1 = \frac{\sqrt{1 + 4k_P y_A (2 - y_A)} - 1}{2KP(2 - y_A)}$$

where $K = y_2/Py_1^2$. Analogously, the expression for the nominal mole fraction of the monomer in the liquid mixture can be derived in the form:

$$x_1 = \frac{\sqrt{1 + 4k_A x_A (2 - x_A)} - 1}{2k(2 - x_A)}$$

where $k = x_2/x_1^2$.

The condition of the vapour-liquid equilibrium for the dimer is in the mixture given by the equation:

$$P y_2 \Phi_2 = p_{20} x_2 \gamma_2$$

where:

$$y_2 = \frac{4KP y_A + 1 - 2KP y_A - \sqrt{1 + 8KP y_A - 4KP y_A^2}}{2(KP y_A^2 + 4KP - 4KP y_A)}$$

and in a similar manner, the liquid mole fraction of the dimer is:

$$x_2 = \frac{4k x_A + 1 - 2k x_A^2 - \sqrt{1 - 8k x_A - 4K x_A^2}}{2(k x_A^2 + 4k - 4k x_A)}$$

The phase equilibrium for the associating component in the mixture is described by the equation:

$$p_{YA} Z_A \Phi_A = p_{A0} x_A b_A \gamma_A$$

where:

$$Z_A = \frac{1 + \sqrt{1 + 4K_A p_{A0}}}{1 + \sqrt{1 + 4KP_{YA}(2 - y_A)}} \quad (3)$$

and

$$b_A = \frac{1 + \sqrt{1 + 4k_A}}{1 + \sqrt{1 + kx_A(2 - x_A)}} \quad (4)$$

The isobaric-isothermal phase equilibrium for the nonassociating inert component B of the mixture is presented by the expression

$$p_{yB} Z_B \Phi_B = p_{B0} x_B b_B \gamma_B$$

where:

$$Z_B = \frac{2[1 - y_A + \sqrt{1 + 4KPy_A(2 - y_A)}]}{(2 - y_A)(1 + \sqrt{1 + 4KPy_A(2 - y_A)})} \quad (5)$$

and

$$b_B = \frac{2[1 - x_A + \sqrt{1 + 4kx_A(2 - X_A)}]}{(2 - x_A)[1 + \sqrt{1 + 4kx_A(2 - X_A)}]} \quad (6)$$

The phase equilibrium equation for dimer in the mixture, which takes into account the temperature and composition dependence of the liquid phase association constant, states that:

$$Py_A Z'_A \Phi'_A = p_{A0} x_A b_A \gamma_A \quad (7)$$

where the corresponding correction factors are defined as:

$$Z'_A = \frac{[4KP + 1/y_A - 2KPy_A - \sqrt{1/y_A^2 + 8KPy_A - 4KP}] 2K_A p_{A0}}{2(KPy_A^2 - 4KP - 4KPy_A)(2K_A p_{A0} + 1 - \sqrt{4K_A p_{A0} - 1}} \quad (8)$$

and

$$b_A = \frac{[(4k + 1/x_A - 2kX_A) - \sqrt{1/x_A^2 + 8k/X_A - 4k}] 2k_A}{2(kx_A^2 - 4k - 4kx_A)(2k_A + 1 - \sqrt{4k_A + 1})} \quad (9)$$

The activity coefficient γ_A from eq. (7), and the liquid phase association constant k from the relationship (2), may be expressed by the following equations:

$$\gamma_A = \gamma_2/\gamma_{2A} \quad \text{and} \quad k = \frac{\gamma_1^2 \gamma_{2A}}{\gamma_2 \gamma_{1A}^2} k_A$$

where

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \frac{1}{\beta} \gamma_A \gamma_{2A}, \\ \beta &= \frac{Z_A \Phi_A b_A}{Z'_A \Phi'_A b_A} \\ \gamma_1 &= \gamma_A \gamma_{1A} \end{aligned} \quad (10)$$

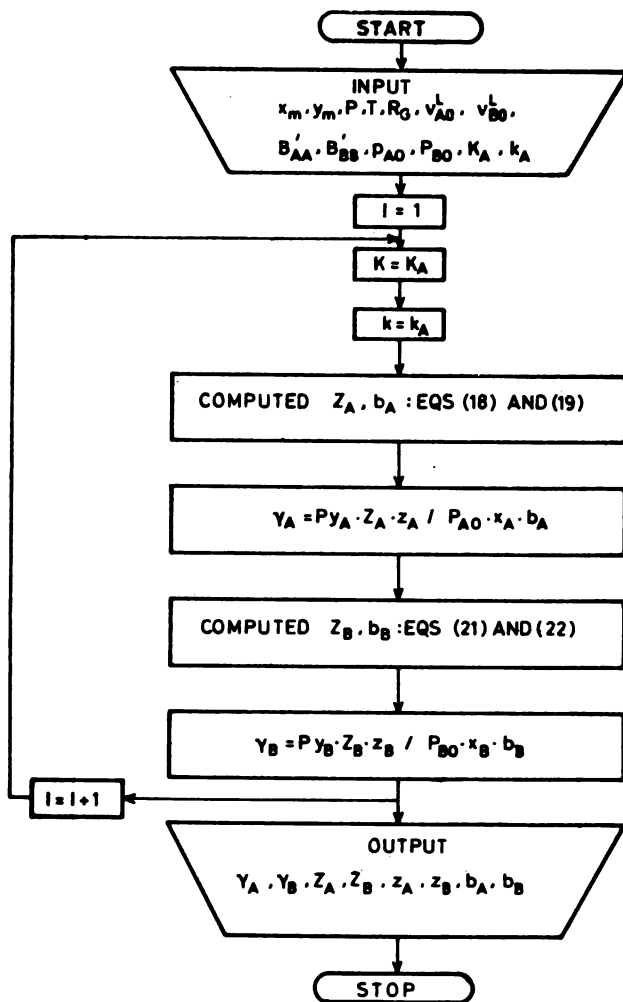


Fig. 1. Flow chart of the program for correlation VLE data according to algorithm I*.

After substitution, the final forms are obtained:

$$\gamma'_A = \gamma_A / \beta \quad \text{and} \quad k = k_A \beta \gamma_A.$$

The equations, given in this article, were used to form the algorithms I and II, the block diagrams of which are presented in Figs 1 and 2. The developed algorithms are tested and verified using isobaric binary data of the systems of acetic acid with toluene and water¹²⁻¹⁴ and isobaric and isothermal data of mixtures of acetic acid with benzene, toluene, *p*-xylene and *o*-xylene¹⁵.

* Note added in proof: The numbering of equations in the flow charts should be changed so as to eqs (18) and (19) become (3) and (4), eqs (21) and (22) read (5) and (6), and eqs (24) and (25) become (8) and (9).

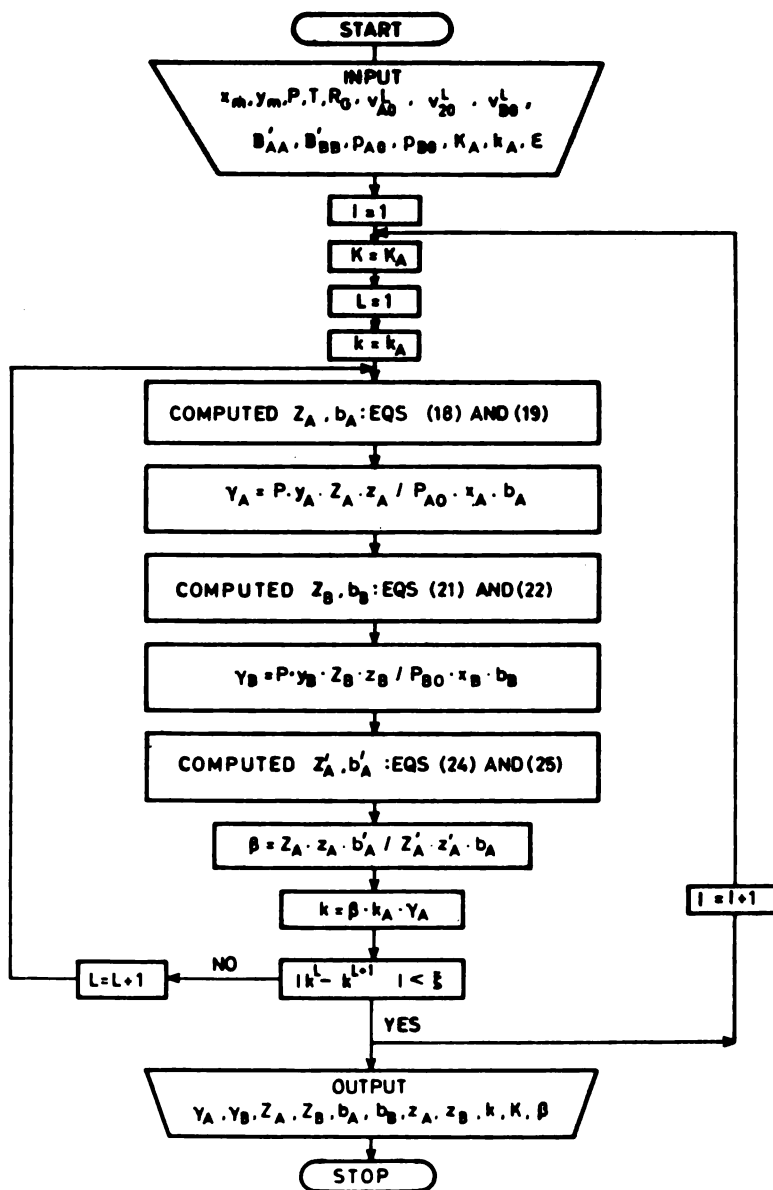


Fig. 2. Flow chart of the program for correlation VLE data according to algorithm II*.

NOTATION

- K --- vapour phase association constant, at total pressure of mixture
 K_A --- vapour phase association constant, at saturated vapour pressure of pure associating component, p_{A0}

* See note to Fig. 1.

- k — liquid phase association constant for the mixture
 k_A — liquid phase association constant for the pure associating component
 T — temperature, K
 P — total pressure of system, Pa
 p_{AO} — saturated vapour pressure of the pure associating component, Pa
 p_{BO} — saturated vapour pressure of the pure non-associating component, Pa
 p_{10}, p_{20} — saturated vapour pressure of the monomer and dimer
 x_A — nominal liquid phase mole fraction of the associating component
 x_B — nominal liquid phase mole fraction of the non-associating component
 x_{1A}, x_{2A} — liquid phase mole fraction of the monomer and dimer in pure associating component
 x_1, x_2 — liquid phase mole fraction of the monomer and dimer in mixture
 y_{1A}, y_{2A} — vapour phase mole fraction of the monomer and dimer in pure associating component
 y_1, y_2 — vapour phase mole fraction of the monomer and dimer in the mixture, respectively
 y_A — nominal vapour phase mole fraction of the associating component
 y_B — nominal vapour phase mole fraction of the non-associating component
 Z_A — vapour phase correction factor of the associating component for monomer
 Z'_A — vapour phase correction factor for the associating component as defined by eq. (8)
 Z_B — vapour phase correction factor for the non-associating component
 b_A — liquid phase correction factor of the associating component for monomer
 b'_A — liquid phase correction factor for the associating component as defined by eq. (9)
 b_B — liquid phase correction factor for the non-associating component
 γ_{1A}, γ_{2A} — liquid phase activity coefficients of the monomer and dimer in the pure associating component, respectively
 γ_1, γ_2 — liquid phase activity coefficients of the monomer and dimer in the mixture, respectively
 γ_A, γ_B — nominal liquid phase activity coefficients of the associating and non-associating component, respectively
 β — ratio of correction factors as defined by eq. (10)
 Φ_{1A}, Φ_{2A} — fugacity coefficient for the monomer and dimer in the pure associating component, respectively
 Φ_1, Φ_2 — fugacity coefficient of the monomer and dimer in the mixture, respectively
 Φ_A — fugacity coefficient ratio for the monomer, $\Phi_A = \Phi_1/\Phi_{1A}$
 Φ'_A — fugacity coefficient ratio for the dimer, $\Phi'_A = \Phi_2/\Phi_{2A}$
 Φ_B — overall vapour phase fugacity coefficient of nonassociating component

ИЗВОД

РАВНОТЕЖА ПАРА-ТЕЧНОСТ У СИСТЕМИМА СА АСОЦИЈАЦИЈОМ У ОБЕ ФАЗЕ. I. РАЗВОЈ АЛГОРИТАМА ЗА ОБРАДУ ПОДАТАКА

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

*Технолошко-машински факултет Универзитета у Београду, Карнегијева 4,
11000 Београд*

Развијена су два алгоритма за обраду података равнотеже фаза пара-течност бинарних система са асоцијацијом једне компоненте у обе фазе. Први од њих се заснива на моделу Marek-а и Standart-а који укључује температурно зависну константу асоцијације у свакој од фаза. Други алгоритам узима у обзир зависност константе асоцијације у течной фази од температуре и од састава како је дато у моделу Jenkins-а и Gibson-Robinson-а.

(Примљено 11. марта 1983)

REFERENCES

1. I. Prigogine, R. Defay, „*Thermodynamique chimique*”, Dunod, Paris 1950
2. I. Prigogine, R. Defay, „*Chemical Thermodynamics*”, John Wiley, New York 1965
3. R. Francesoni, C. Trevissoi, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1331 (1971)
4. R. Francesoni, A. Cojutti, *Ibid.* **26**, 1341 (1971)
5. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **30**, 335 (1975)
6. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **31**, 625 (1976)
7. J. Wisniak, A. Tamir, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 253 (1977)
8. J. Marek, G. Standart, *Collection Czech. Chem. Commun.* **19**, 1074 (1954)
9. J. Marek, *Ibid.* **20**, 1490 (1955)
10. D. J. Jenkins, M. Gibson-Robinson, *Chem. Eng. Sci.* **32**, 931 (1977)
11. D. J. Jenkins, M. Gibson-Robinson, *J. Chem. E. Symposium Series* No. 56, 1.1/17, Third International Symposium on Distillation, London, April 1979
12. J. Savković-Stevanović, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade 1981
13. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, „Vapour-Liquid Equilibrium in Systems with Association”, *Annual Meeting of the Croatian Chemical Society*, Zagreb, February 1979
14. J. Savković-Stevanović, B. Đorđević, A. Tasić, *CHISA'81*, Prague, August 1981
15. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1491 (1982)
16. H. L. Ritter, H. J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 757 (1945)
17. K. H. Nothangel, D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.* **12**, 25 (1973)
18. E. W. Johnson, I. K. Nash, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 547 (1950)
19. C. Tsouopoulos, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. J.* **1**, 273 (1970).

VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEMS WITH ASSOCIATION
IN BOTH PHASES. II. EXTENSION OF THE DATA REDUCTION
PROCEDURE TO TERNARY SYSTEMS

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ*, ALEKSANDAR Ž. TASIĆ
and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 11 March 1983)

The Jenkins and Gibson-Robinson (JGR) model was extended in order to enable its use for the analysis of association effects in multicomponent systems. On the basis of this extension the algorithm for the reduction of vapour-liquid equilibrium (VLE) data in ternary systems, which exhibit association of one component in both phases, was developed. The temperature and composition dependence of the liquid phase association constant was accounted for. This algorithm was verified applying to the experimental isobaric VLE data of the systems: acetic acid — acetone — water and acetic acid — xylene — water. The calculated activity coefficients of ternary associated systems were compared with those predicted on the basis of corresponding binaries.

Phase equilibria for the systems in which association occurs in one or more phases have been studied over a long period of time. The classical works of Prigogine and Defay^{1,2} gave the model of ideal associated solutions. Francesoni *et al.*^{3,4}, and works of Tamir and Wisniak⁵⁻⁷ considered the association reaction only in the vapour phase. Marek and Standart^{8,9} developed in their papers the phase and chemical equilibrium for association reaction occurring in the vapour and liquid phases for binary systems. Jenkins and Gibson-Robinson (JGR)^{10,11} modified the model of Marek and Standart stating that the liquid phase association constant is a function of the temperature and of the associates composition of the mixture. They assumed that the vapour phase association constants of the mixture are equal to that of the pure associating component. Jenkins and Gibson-Robinson have studied binary associated systems. Savković-Stevanović, Tasić and Đorđević¹² considered the reduction of isobaric and isothermal VLE data for the binary systems of acetic acid with benzene, toluene, *p*- and *o*-xylene.

The purpose of the present article is to investigate the reduction of the vapour-liquid equilibrium of multicomponent systems, with association of one component in both phases.

* To whom correspondence concerning this paper should be addressed

EXTENSION OF THE JGR MODEL FOR TERNARY SYSTEMS

For the association reaction $2A_1 + B + C \rightleftharpoons A_2 + B + C$, the phase equilibrium for component A is given by equation

$$P y_A Z_A \Phi_A = p_{A0} x_A \delta_A \gamma_A \quad (1)$$

For the non-associating components B and C, the corresponding equations are

$$P y_B Z_B \Phi_B = p_{B0} x_B \delta_B \gamma_B \quad (2)$$

$$P y_C Z_C \Phi_C = p_{C0} x_C \delta_C \gamma_C \quad (3)$$

The model takes into account the composition dependence of the liquid phase association constant, so that

$$K = K_A = f(T) \quad \text{and} \quad k = f(T, x_A), \quad \text{i. e.} \quad k = k_A \beta \gamma_A \quad (4)$$

where

$$\beta = Z_A \Phi_A \delta'_A / Z'_A \Phi'_A \delta_A \quad (5)$$

and

$$Z'_A = \frac{2K_A p_{A0}(4KP + 1/y_A - 2KPy_A)}{2(KPy_A^2 + 4KP - 4KPy_A)[2K_A P_0 + 1 - \sqrt{4K_A p_{A0} + 1}]}$$

$$- \frac{2K_A p_{A0} \sqrt{1/y_A^2 + 8KP/y_A - 4KP}}{2(KPy_A^2 + 4KP - 4KPy_A)[2K_A p_{A0} + 1 - \sqrt{4K_A p_{A0} + 1}]} \quad (6)$$

$$\delta'_A = \frac{2k_A(4k + 1/x_A - 2kx_A)}{2(kx_A^2 + 4k - 4kx_A)[2k_A + 1 - \sqrt{4k_A + 1}]}$$

$$- \frac{2k_A \sqrt{1/x_A^2 + 8k/x_A - 4k}}{2(kx_A^2 + 4k - 4kx_A)[2k_A + 1 - \sqrt{4k_A + 1}]} \quad (7)$$

The block diagram of the computer program for the VLE data reductoin procedure, according to eqs (1)–(7), is shown in Fig. 1.

RESULTS AND DISCUSSION

The sets of VLE data for the acetic acid – acetone – water, acetic acid – water, acetone – water and acetic acid – acetone mixtures, were measured by York and Holmes¹³ at 101325 Pa.

The data for the acetic acid – xylene – water systems were obtained by Murogova *et al.*¹⁴ at 101325 Pa. The set of data for acetic acid – xylene system

were determined by Othmer¹⁵, also at 101325 Pa. The data for water-xylene were given by Geblin¹⁶ and Carlson and Colburn¹⁷ at 101325 Pa.

The vapour pressure for acetic acid was obtained from the Antoine equation reported by Ambrose *et al.*¹⁸ and Marek and Standart⁸. For acetone, water and xylene the Antoine constants were reported by Prausnitz *et al.*¹⁹

Vapour phase non-idealities were handled by the method of Prausnitz *et al.*¹⁹, except for the acetic acid, where the correction factor of Marek and Standart⁸ and Marek⁹ was used. The pure component association constants were obtained from the work of Ritter and Simons²⁰ for the vapour phase (assuming dimer formation only) and from Freedman²¹, as correlated by Barton and Hsu²² for the liquid phase.

Reduction of VLE data for the investigated ternary systems was performed by means of the NRTL model²³, in which the parameters are considered as temperature independent. The NRTL parameters for all corresponding binaries²⁴ have been calculated using the JGR model.

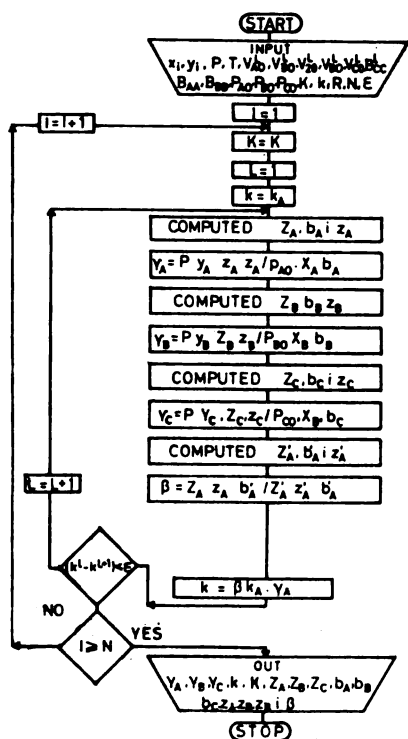


Fig. 1. Flowchart of the algorithm for the reduction of VLE data for ternary associated systems

The results obtained from the use of the algorithm shown in the block diagram (see Fig. 1) indicated that the liquid phase association constant is concentration dependent (Fig. 2).

Comparison of the activity coefficients predicted by the NRTL model, with those calculated from the experimental VLE data¹³ on the basis of the block diagram, is shown in Fig. 3 for acetic acid-acetone-water system at 101325 Pa.

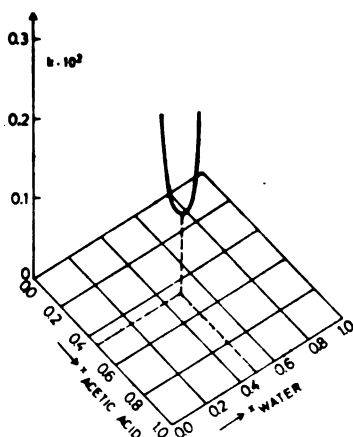


Fig. 2. Composition dependence of the liquid phase association constant for the acetic acid - acetone - water system at 101325 Pa

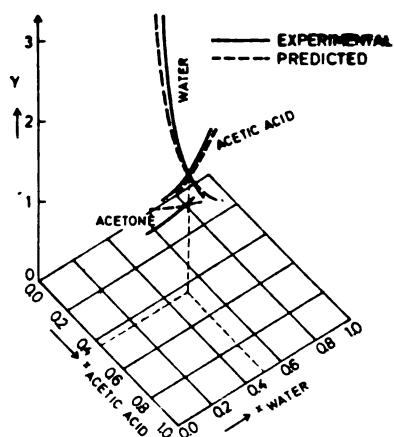


Fig. 3. Comparison of the activity coefficients predicted by the NRTL model with those calculated from the experimental VLE data for the acetic acid - acetone - water system at 101325 Pa

Results of similar quality are obtained for the data of the acetone - xylene - water system.

CONCLUSIONS

The obtained results of the VLE data reduction for the ternary systems acetic acid-acetone-water and acetic acid - xylene - water indicate that the model accounting for the composition-dependent liquid phase association constant is adequate. The proposed thermodynamic model for the multicomponent systems successfully represents the experimental data.

NOTATION

A	-- associating component
B, C	-- non-associating component
A_1, A_2	-- monomer, dimer
P	-- total pressure of system, Pa
T	-- temperature, K
K	-- vapour phase association constant at total pressure of mixture
K_A	-- vapour phase association constant at saturated vapour pressure of pure associating component p_{A0}
k	-- liquid phase association constant for the mixture
k_A	-- liquid phase association constant for the pure associating component
p_{A0}	-- saturated vapour pressure of the pure associating component, Pa
p_{B0}, p_{C0}	-- saturated vapour pressure of pure non-associating B and C, respectively
x_A	-- nominal liquid phase mole fraction of the associating component

- x_B, x_C — nominal liquid phase mole fraction of non-associating components B and C, respectively
 y_A — nominal vapour phase mole fraction of the associating component
 y_B, y_C — nominal vapour phase mole fraction of the non-associating components B and C, respectively
 Z_A — vapour phase correction factor for the monomer
 Z'_A — vapour phase correction factor for the dimer
 Z_B, Z_C — vapour phase correction factor for non-associating components B and C, respectively
 Φ_A — vapour phase fugacity coefficient of associating component, ratio of fugacity coefficient of monomer in mixture to that of monomer in pure associating component
 Φ'_A — fugacity coefficient ratio for the dimer
 Φ_B, Φ_C — overall vapour phase fugacity coefficient of non-associating component
 δ_A — liquid phase correction factor of the associating component for monomer
 δ'_A — liquid phase correction factor for the associating component for dimer
 δ_B, δ_C — liquid phase correction factor for non-associating components B and C, respectively
 β — ratio of correction factors defined by eq. (5)
 $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ — nominal liquid phase activity coefficients of the associating and non-associating components, respectively.

*

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support made by the Scientific Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

РАВНОТЕЖА ПАРА-ТЕЧНОСТ У СИСТЕМИМА СА АСОЦИЈАЦИЈОМ У ОБЕ ФАЗЕ. II. ПРОШИРЕЊЕ НА ОБРАДУ РАВНОТЕЖНИХ ПОДАТАКА ТЕРМЕРНИХ СИСТЕМА

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-мехалурички факултет Универзитета у Београду, п. бр. 494, 11001 Београд

Модел Jenkins-а и Gibson-Robinson-а (JGR) проширен је за анализу ефеката асоцијације у мултикомпонентним системима. На основу овога је развијен алгоритам за обраду равнотежних података пара-течноста за термерне системе са асоцијацијом једне компоненте у обе фазе узимајући у обзир зависност константе асоцијације течне фазе од температуре и састава. Овај алгоритам је верификован применом на експерименталне податке пара-течноста следећих система: сирћетна киселина — ацетон — вода и сирћетна киселина — вода — ксилол. Поређени су израчунати коефицијенти активности термерних асосованих система са оним предсказаним на основу одговарајућих бинарних комбинација.

(Примљено 11. марта 1983)

REFERENCES

1. I. Prigogine, R. Defay, „*Thermodynamique chimique*”, Dunod, Paris 1950
2. I. Prigogine, R. Defay, „*Chemical Thermodynamics*”, J. Wiley, New York 1965
3. R. Francesoni, C. Trevissoi, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1331 (1971)
4. R. Francesoni, A. Cojutti, *Ibid.* **26**, 1341 (1971)
5. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **30**, 335 (1975)

6. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **31**, 625 (1976)
7. J. Wisniak, A. Tamir, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 253 (1977)
8. J. Marek, G. Standart, *Collection Czech. Chem. Commun.* **119**, 1075 (1954)
9. J. Marek, *Ibid.* **20**, 1490 (1955)
10. D. J. Jenkins, M. Gibson-Robinson, *Chem. Eng. Sci.* **32**, 931 (1977)
11. D. J. Jenkins, M. Gibson-Robinson, *J. Chem. E. Symposium Series* No 56 1.1/17, Third International Symposium on Distillation, London 1979
12. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, *Chem. Eng. Sci.* **37**, 1491 (1982)
13. R. York, R. C. Holmes, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 345 (1942)
14. R. A. Murogova, *Zh. Prikl. Khim.* **11**, 2464 (1973)
15. D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 614 (1943)
16. D. Geblin, *Chem. Techn.* **13**, 710 (1961)
17. H. C. Carlson, A. P. Colubrn, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 581 (1942)
18. D. Ambros, J. H. Ellender, C. H. S. Spreke, R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 735 (1977)
19. J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, J. P. O'Connell, „*Computer Calculations for Multi-component Vapour-Liquid Equilibria*”, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1967.
20. H. L. Ritter, J. H. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 757 (1945)
21. E. Freedman, *J. Chem. Phys.* **21**, 1784 (1954)
22. J. R. Barton, C. C. Hsu, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1315 (1972)
23. H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **14**, 135 (1968)
24. Unpublished data.

СИМУЛАЦИЈА СТАЦИОНАРНОГ, ИЗОТЕРМСКОГ ТРАНСПОРТА ПРИРОДНОГ ГАСА КРОЗ МРЕЖЕ СЛОЖЕНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ

МИРЈАНА ЂУРИЋ и МИОДРАГ НОВАКОВИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

(Примљено 6. децембра 1982)

Обрађена је симулација транспорта природног гаса кроз мреже сложене конфигурације, тј. са отвореним, разгранатим и затвореним деловима (петљама). За отворене делове гасовода је утврђена расподела притисака по појединим чворовима, при константним захтеваним протоцима, док је за петље симултано одређена расподела протока и притисака, као међусобно зависних функција. За решавање наведеног проблема развијена је метода заснована на решавању система линеарних једначина и успешно тестирана на одређеним примерима.

Све интересантније коришћење природног гаса као сировине за прераду (рафинеријску и петрохемијску) или енергетског извора тесно је у вези са његовим транспортом од места производње (налазишта) до места потрошње. Како је, с друге стране, за решавање битних проблема транспорта и дистрибуције потребно познавати и моћи предвиђати и понашање природног гаса у широком интервалу притисака и температура целисходно је ангажовање инжењера хемијског профила, који су у стању да термодинамику струјања стишљивог мултикомпонентног флуида комплексно сагледају и обраде.

Аутори овог рада су до сада предложили поступак симулације струјања природног гаса кроз дуге линијске водове^{1,2} и разгранате, отворене мреже³, уз детаљно излагање термодинамичке карактеризације гаса као и извођење основних једначина модела (енергетског биланса и биланса механичке енергије). Као логичан наставак намеће се развој метода за утврђивање протока и притисака у мрежама сложене конфигурације, који ће бити укратко изложен у наставку.

Будући да се потребна теоријска основа струјања може наћи у радовима^{1,2} овде ће бити само поменуто да је за дефинисање термодинамичких карактеристика природног гаса коришћена Soave модификација Redlich-Kwong-ове једначине стања, фрикциони фактор је рачунат помоћу експлицитне релације¹ погодне за случај високо развијене турбуленције, а непознат притисак на једном крају цеви, при задатом протоку и познатом притиску на супротном крају, одређиван је симултаним решавањем SRK једначине и биланса механичке енергије аналитички интеграленог и експлицитно израженог по масеном протоку^{1,2}.

РАЗВОЈ МЕТОДЕ СИМУЛТАНОГ ОДРЕЂИВАЊА МАСЕНИХ ПРОТОКА И ПРИТИСАКА У ЗАТВОРЕНИМ ДЕЛОВИМА ГАСОВОДА

На местима где се у мрежи налази једна или више спрегнутих петљи (петље са једном или више заједничких цеву) појављује се проблем одређивања масених протока кроз поједине цевне сегменте, као и расподеле притисака по чворовима обухваћеним петљом. Обе класе параметара у непосредној су међусобној вези, па их је неопходно симултано одређивати.

Све познате методе, па и ова, поменути проблем решавају применом два Kirchhoff-ова закона; првог (закон о одржању масе за сваки чвор у који се улива s струја):

$$\sum_{i=1}^s G_i = 0 \quad (1)$$

и другог (закон петље за сваку затворену контуру састављену од p сегмената):

$$\sum_{i=1}^p (p_1^2 - p_2^2) = 0 \quad (2)$$

Међутим за велику већину поступака потребно је познавати експлицитну везу $p(G)$. У противном, проблем одређивања дистрибуције протока и притисака постаје нерешив.

Један од најстаријих, Cross-Hain-ов метод⁴, своди се на одређивање корекција протока (Δq) за сваку петљу посебно применом апроксимативне једначине

$$\Delta q = - \frac{\sum_{i=1}^p k_i |q_i^{(j)}| q_i^{(j)}}{2 \sum_{i=1}^p k_i |q_i^{(j)}|} \quad (3)$$

изведене из експлицитног израза:

$$p_1^2 - p_2^2 = k q^2 \quad (4)$$

и другог Kirchhoff-овог закона.

И Renouard и Parnell-ов поступак развијен знатно касније⁴ представља варијацију Cross-ове методе и примењује исте релације али је за случај сложенијих петљи погоднији јер обезбеђује бржу конвергенцију.

Укратко, своди се на формирање система n линеарних једначина у којима фигуришу корекције протока за n -спрегнутих петљи коришћењем релације (3) и чињенице да се протоци кроз цеву које су заједничке за две или више петљи коригују у два маха односно више пута.

Stoner-ов метод⁴ је усавршавање Cross-овог у смислу укључивања у анализу компресорских станица, смештајног (резервоарског) простора, вентила

и др., те је интересантији са практично-инжењерског аспекта, но, такође, се заснива на експлицитним изразима типа (4).

Конечно, сваки проблем расподеле протока на основу задатих притисака или обрнуто може се решити формирањем система n нелинеарних једначина за n чворова мреже. Његовим решавањем могуће је одредити n непознатих (притисака или улазно-излазних струја) заправо, $(n-1)$ непознату јер је толико независних протока (притисака), те је један податак (проток или притисак) потребно познавати.

Основ процедуре и овде је у одређивању корекције иницијалног услова на бази линеарних релација облика:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial F_j(x)}{\partial x_i} \Delta x_i = -F_j \quad j=1, n \quad (5)$$

где су са x означене променљиве величине а са $\partial F_j(x)/\partial x_i$ изводи једначине континуитета рачунати на бази вредности променљивих добијених у претходној итерацији.

Конечно, као и у свим претходним методама нова вредност променљиве добија се применом једноставне релације:

$$x_i^{(j+1)} = x_i^{(j)} + \Delta x_i \quad (6)$$

Систем нелинеарних једначина решава се неком од нумеричких метода (Newton-Raphson-овом када је доступна добра процена резултата, неким од квази-Newton-ових поступака и сл.), а линеарне једначине се након одређивања коефицијената у систему (5) могу решити Гаусовом елиминацијом или неким сличним алгоритмом.

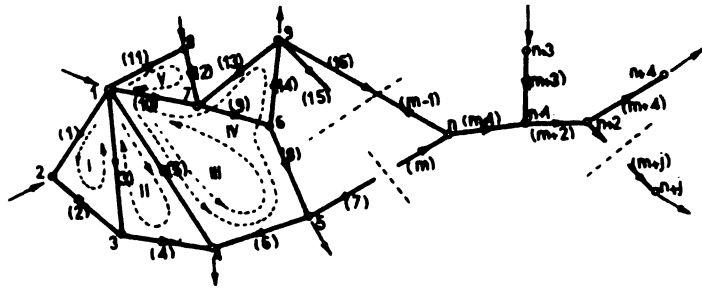
Дакле, може се закључити да се многи од наведених поступака свде на употребу експлицитне везе између притисака и протока, а да се корекције задатих почетних података одређују решавањем експлицитних апроксимативних релација (попут израза (3)).

Друга група метода заснива се на решавању система нелинеарних једначина у циљу утврђивања притисака или протиока, а након тога на одређивању потребних корекција решавањем линеарних једначина типа (5).

У овом раду предлаже се метод ефикасног одређивања расподеле протока и притисака, заснован на решавању система онолико линеарних једначина колико елементарних петљи унутар једне спрегнуте постоји. Поступак је једноставнији од свих познатих ригорозних метода, а једнако поуздан.

Процедура, која се овде предлаже, биће изложена на примеру сложене петље (на сл. 1) састављене од n цевних сегмената и m чворова.

На почетку прорачуна, а на бази улазних и излазних количина гаса, претпоставља се расподела протока и смерови струјања по свим гранамa у оквиру петље, тако да закон о одржању масе буде задовољен за сваки појединачни чвор, што је релативно једноставно учинити. Следећи корак у поступку састоји се у сегментацији мреже на елементарне петље (контуре) (једна од могућих алтернатива приказана је на сл. 1).



Слика 1 Figure
Општи облик сложене петље
General configuration of the complex loop

При томе се треба придржавати следећих принципа:

- почетак (и крај) сваке петље мора бити у чвору са познатим (задатим или претходно одређеним) притиском;
- број елементарних петљи треба да одговара броју затворених прстенова који постоје унутар сложене петље;
- смер струјања флуида унутар петље одређују произвољно одабрани смерови у заједничким гранама, тј. ако је одабран смер у једној цеви која припада једној елементарној p петљи и означен као позитиван, смер у другој петљи којој иста цев припада тиме је одређен, тако да се смер струјања кроз заједничку цев одржи константним;
- унутар елементарне петље не може се два или више пута проћи истом „стазом“.

Значајан корак у даљем поступку је одређивање притисака у чворовима K одабраних контура, а на основу претпостављених протока, познатих података за сваку цев и познатог притиска P у једном од чворова (нпр. 1), који је у претходној фази одређен.

Пошто је притисак p_i , који се утврђује након обиласка контуре i , функција протока у тој и осталим петљама важи:

$$dP_i = \sum_{j=1}^K \frac{\partial p_i}{\partial g_j} dG_j \quad i = 1, K \quad (7)$$

тј. у облику коначних разлика:

$$\Delta P_i = \sum_{j=1}^K \frac{\Delta p_i}{\Delta g_j} \Delta G_j \quad i = 1, K \quad (8)$$

Овај систем K линеарних једначина даје могућност одређивања вектора корекције протока ΔG_j . Коефицијенте $\Delta p_i / \Delta g_j$ налазимо нумерички (приближно), при чему је Δp_i варијација притиска p_i после промене протока G_j за ΔG_j .

Применом управо одређених корекција на почетну расподелу протока $(G^{(l-1)} = G^{(l)} + \Delta G)$ долази се до нових вредности, чиме се завршава прва итерација.

Поступак се понавља, увек са претходно одређеним протоцима као почетним условом, све до постизања жељене тачности у налажењу притисака.

НУМЕРИСАЊЕ МРЕЖЕ, ПОДАЦИ И АЛГОРИТАМ РАЧУНАРСКОГ РЕШАВАЊА ПРОТОКА И ПРИТИСАКА

Сваку гасоводну мрежу чине цевни сегменти који се спајају, раздвајају или надовезују једни на друге у тзв. чворовима. При свему томе, сегменти могу бити отвореног типа (попут разгранатог дрвета) или затворени у елементарне (сирегнуте) петље.

Ако се претпостави да је притисак у једном од чворова мреже познат, он се означава бројем 1, а затим нумеричну остали чворови и гране (на начин илустрован сл. 1) оним редоследом којим ће бити одређивани непознати притисци. Треба напоменути да су у отвореним гранама мреже масени протоци фиксни и задати, док се притисци у појединим чворовима одређују успостављањем одговарајућег односа $p(G)$.

Гране и чворови унутар петље нумерисани су без посебне пажње у односу на редослед (јер су за сваку петљу уведени вектори са додатним информацијама о особинама контуре).

Што се тиче смерова струјања, за отворени део мреже позитивним се сматрају сви оријентисани од чвора са мањим ка чвору са већим индексом, док су негативни супротно оријентисани.

Након нумерисања и утврђивања смерова струјања саопштавају се подаци за реализацију предложеног поступка, који се могу сврстати у следеће групе:

- подаци везани искључиво за конфигурацију мреже,
- подаци за сваку појединачну цев,
- подаци о природном гасу (флуиду који струји),
- остали потребни подаци (различите константе, критеријуми и сл.).

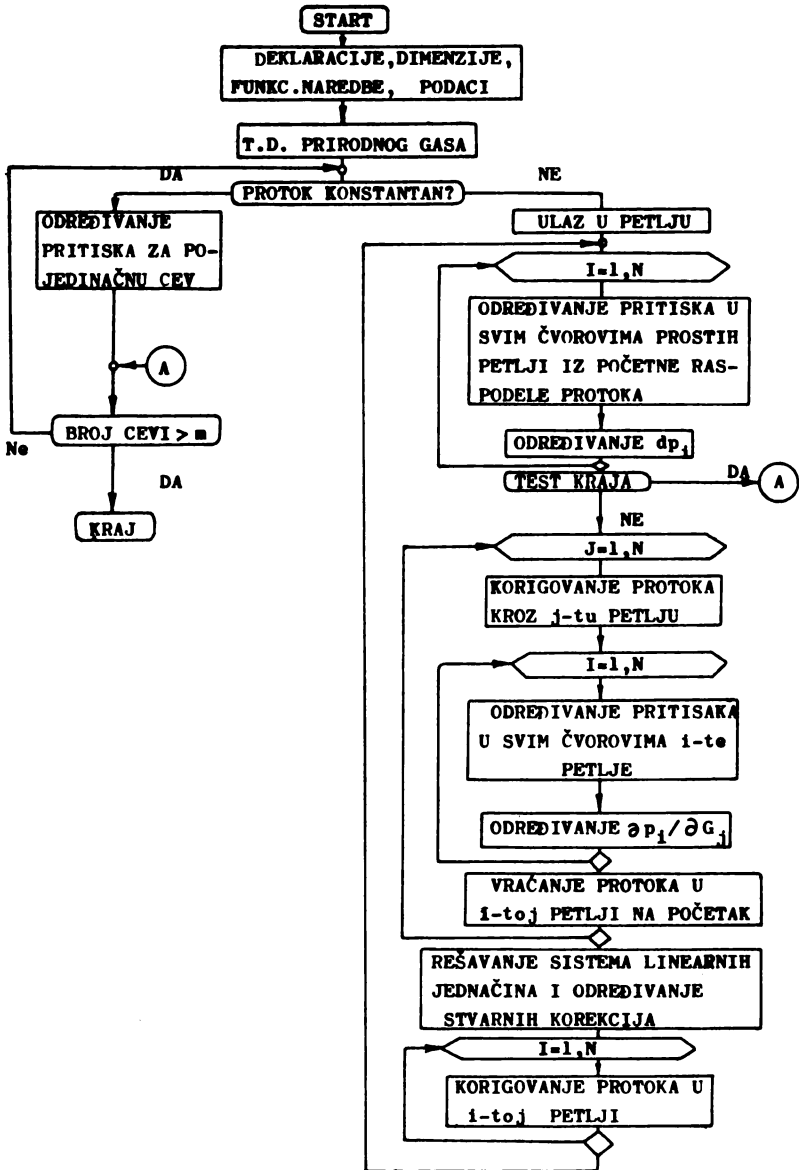
Информације о конфигурацији сваке петље, елементарне или сложене, садржане су у матрици цеви, чија се свака врста састоји од индекса грана по редоследу решавања притисака, вектору броја елементарних петљи у свим цикличним структурама мреже по редоследу појављивања у гасоводу, и векторима индекса улазних и излазних чворова, за сваки цевни сегмент.

Када се путем описаних података дефинише конфигурација мреже уносе се подаци за сваку појединачну цев (дужине грана, геодетске висине, дијаметри и масени протоци). Треба посебно нагласити да масени протоци имају предзнаке у складу са раније усвојеним смеровима струјања, а због могућности да у току итерација дође до промене смера (унутар петље), при свакој корекцији протока врши се провера одржавања претходног стања или измене и уколико је потребно интервенише преко индикатора смера струјања.

Подаци о природном гасу треба да садрже, пре свега, саставе свих струја које се уливају у мрежу, као и њихове количине. Критични параметри (температуре и притисци), фактори ацентричности, интеракциони параметри и молекулске масе сваке поједине компоненте смеше неопходни су подаци за одређивање константи у једначини стања.

Поред тога, нужно је резервисати место за израчунате величине, пре свега за вектор притисака по свим чворовима мреже, а затим матрицу парци-

јалних извода система линеарних једначина (8), вектор слободних чланова истог система, вектор стварних корекција и низ других вредности.



Слика 2 Figure

Општи алгоритам решавања расподеле притиска и протока

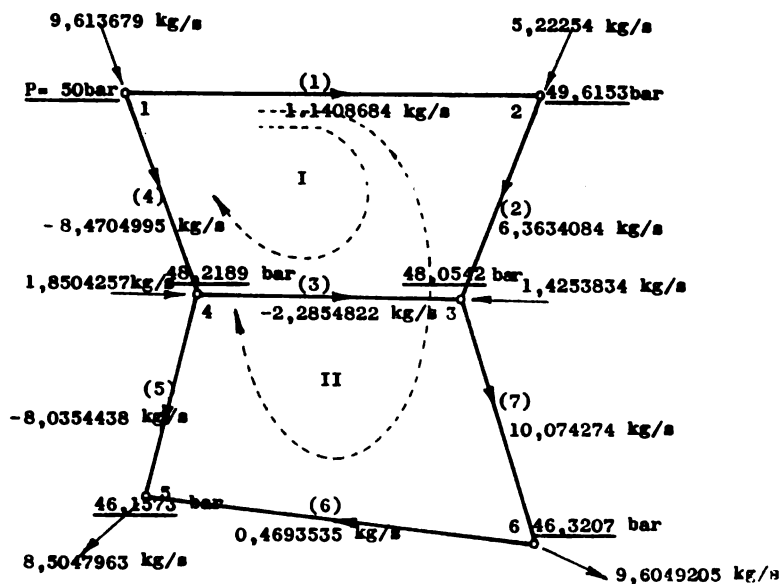
The general algorithm for solution of the distribution of pressures and throughputs

Што се тиче алгоритма (генерално датог на сл. 2) рачунарског решавања проблема он мора да обезбеди: исправно кретање дуж мреже, од првог до последњег чвора, и реализацију развијене нумеричке процедуре, како са аспекта утврђивања термодинамичких карактеристика природног гаса и решавања фундаменталне једначине, тако и са аспекта примене поступака симултаног одређивања расподеле масених протока и притисака у затвореним целинама мреже.

На бази предложеног алгоритма развијен је програм у FORTRAN-у при чему су термодинамика природног гаса, притисци по чворовима појединачних цевни, односно петљи и корекције масених протока уз контролу одржања или измене смера струјања, издвојени у посебне целине.

ПОТВРДА МЕТОДЕ НА ПРИМЕРИМА

Развијени поступак успешно је проверен на три примера. Као први узета је мрежа са двоструком петљом схематски приказана на сл. 3.



Слика 3 Figure

Расподела протока и притиска у мрежи са двоструком петљом
Distribution of pressures and throughputs for the double-looped network

Подаци о појединачним цевима мреже дати су у табlici I. У табlici II представљен је просечан састав гасне смеше која струји кроз гасовод одређен на бази количина гасова унетих у мрежу и њиховог састава.

Расподела притисака и протока (добијена у две итерације, при захтеваној тачности од 0,1 bar) приказан је на слици 3.

ТАБЛИЦА I TABLE

Подаци за сваку цев мреже са двоструком петљом
Individual pipeleg parameters for the double-looped network

Цев Tube	$L_i(m)$	$D_i(m)$	$Z_i(m)$	G_i (почетни) kg/s
1	80000	0,3	120	+ 7,0686
2	40000	0,35	350	+ 14,4316
3	75000	0,325	10	+ 6,6366
4	45000	0,29	0	- 2,9314
5	50000	0,287	25	- 9,568
6	95000	0,3	100	- 1,2050
7	60000	0,33	15	+ 7,795

ТАБЛИЦА II TABLE

Просечни састав природног гаса за све примере
Average composition of the natural gas for all examples

Бр. No.	Компонента Component	Масени % гаса у просечној смеси Mass % of gas in average mixture		
		I пример Example I	II пример Example II	III пример Example III
1	CO ₂	16,2	20,4	1,255
2	H ₂ S	0,0	0,000	0,000
3	N ₂	10,5	12,90	2,039
4	CH ₄	69,0	61,7	94,969
5	C ₂ H ₆	1,6	1,9	0,419
6	C ₃ H ₈	0,8	1,0	0,187
7	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,3	0,3	0,106
8	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,5	0,6	0,035
9	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,2	0,3	0,087
10	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,2	0,2	0,087
11	C ₆ H ₁₄	0,3	0,3	0,209
12	C ₇ H ₁₆	0,4	0,4	0,607

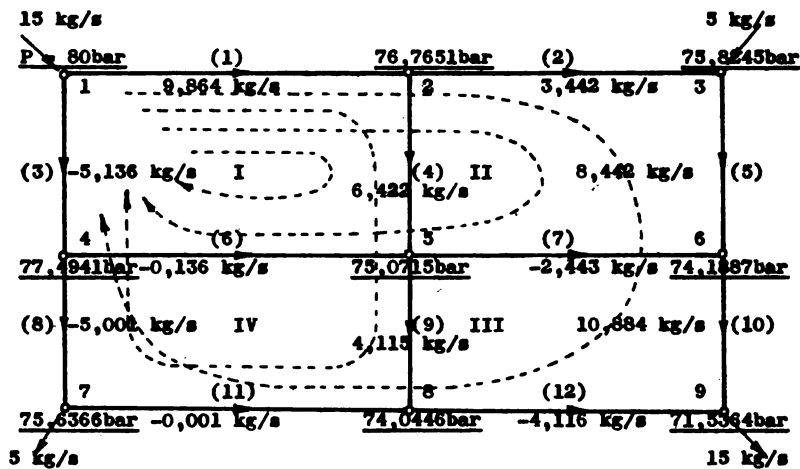
Као други пример узета је мрежа са четвороструком петљом (на слици 4) са улазним притиском (у чвору 1) од 80 bar.

Подаци о свакој појединачној цеви приказани су у табlici III, а просечан састав смеси која струји кроз мрежу дат је у табlici IV. Напомињемо да је у овом случају решење постигнуто у седмој итерацији при захтеваној тачности у одређивању притиска од 0,3 bar.

Као последњи пример узета је сложена мрежа састављена од отворених грана, једне једноструке и једне троструке петље, приказана на сл. 5

Потребни подаци за решавање расподеле p и G за сложену мрежу на сл. 5 дати су у табlici IV. Напомињемо да смеша која струји кроз систем има састав презентирани у табlici II и да је познат притисак у чвору 1 ($p_1 = 50$ bar).

У циљу илустрације процедуре за део мреже на сл. 5 (троструку петљу са чворовима 9—14) поступак решавања расподеле притисака на основу почетне расподеле протока те кориговање протока и одређивање нове расподеле притисака приказан је у таблици V.



Слика 4 Figure

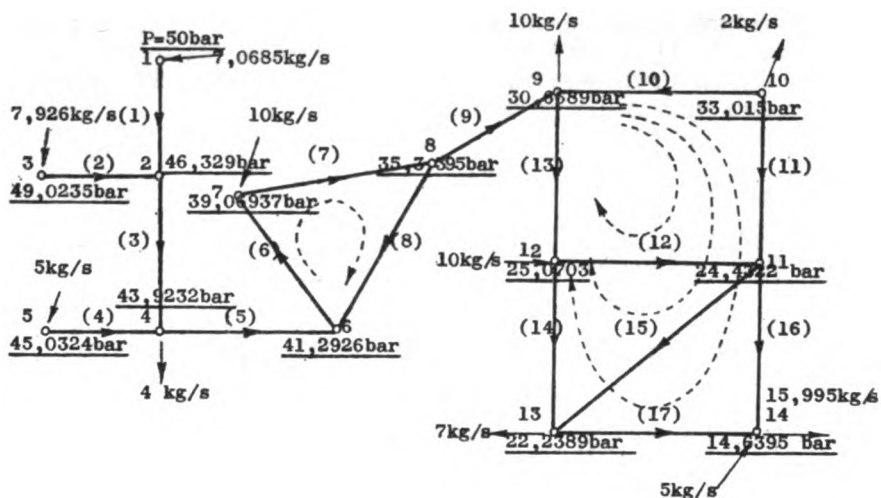
Мрежа са четвороструком петљом
The network composed of four loops

ТАБЛИЦА III TABLE

Подаци за сваку цев мреже са четвороструком петљом
Individual pipeleg parameters for the second example

Цев Tube	$L_i(m)$	$D_i(m)$	$Z_i(m)$	$G_i(\text{почетни})$ (kg/s)
1	60000	0,30	100	10
2	50000	0,32	200	4
3	40000	0,31	300	- 5
4	40000	0,30	100	6
5	40000	0,35	200	9
6	60000	0,31	300	- 3
7	50000	0,31	100	- 4
8	35000	0,33	200	- 2
9	35000	0,30	300	5
10	35000	0,29	100	13
11	60000	0,31	200	3
12	50000	0,32	300	- 2

Очигледно је да су за захтевану тачност (од 0,1 bar) у фитовању притиска за чвор 9 биле довољне само три итерације.



Слика 5 Figure

Сложена мрежа – Complex looped transmission system

ТАБЛИЦА IV TABLE

Подаци за сваку цев сложене мреже из примера 2
 Individual pipeleg characteristics of the complex transmission system

Цев Tube	$L_i(m)$	$D_i(m)$	$Z_i(m)$	G_i (почетни)	G_i (кр) kg/s
1	80000	0,3	350	7,0685775	7,0685775
2	40000	0,25	280	7,9262316	7,9262316
3	75000	0,4	50	14,994809	14,9948090
4	45000	0,27	0	5	5
5	50000	0,39	150	15,994809	15,9948090
6	60000	0,35	- 30	9,994809	9,77
7	70000	0,40	0	19,994809	19,77
8	85000	0,25	90	6	6,225
9	20000	0,35	-100	25,994809	25,994809
10	100000	0,30	0	7,000	5,375
11	100000	0,30	- 50	8,000	9,664
12	100000	0,31	150	4,995	2,050
13	100000	0,35	0	12,995	11,331
14	50000	0,25	120	3,000	4,281
15	120000	0,27	320	6,5	2,610
16	65000	0,285		6,495	9,104
17	100000	0,295	-100	9,500	6,891

ТАБЛИЦА V TABLE

Итеративни поступак за део мреже на сл. 5 (троструку петљу) формиран на основу фитовања притиска у чвору 9

Presentation of the iterative procedure for the triple loop

Број итерација No. of iterations	Варијација протока Variation of flow $G(\text{kg/s})$	Рачунат притисак у чвору 9 (дуж три петље) (Тежи се ка $p_9 = 30,6689 \text{ bar}$) Calculated pressure of node 9		
		I петља Loop I	II петља Loop II	III петља Loop III
0	Из почетне расподеле From initial distribution	37,4552	29,185	40,8268
1	$G_I = 2,661$ $G_{II} = -4,077$ $G_{III} = 2,881$	31,4890	31,4524	30,5466
2	$G_I = 0,321$ $G_{II} = 0,166$ $G_{III} = -0,311$	30,7461	30,8399	30,9147
3	$G_I = -0,037$ $G_{II} = 0,01$ $G_{III} = 0,039$	30,6553	30,06629	30,6247

ЗАКЉУЧАК

Из свега изложеног следи закључак да је развијен ригорозан, али једноставан и поуздан метод за правилно расподељивање масених протока у сегментима једноставних и сложених петљи, а на бази њих могуће је одређивање притисака по појединим чворовима гасовода.

На овај начин дат је допринос симулацији струјања стишљивог флуида у стационарним изотермским условима и створена база за оптимално управљање транспортом гаса на велика растојања кроз мрежу сложене конфигурације под високим притисцима.

Развијен метод допушта укључивање у процедуру промене притиска у мрежи због уграђеног резервоарског простора, компресорских станица, мерно-регулационих елемената и сл., као и одржавање притиска или протока на одређеним местима у цевоводу на жељеном нивоу.

КОРИШЋЕНЕ ОЗНАКЕ – NOTATION

- D – дијаметар цеви – tube diameter (m)
- G – масени проток – mass flow (kg/s)
- g – корак за промену масеног протока – step of the change of mass flow (kg/s)
- K – број елементарних контура у сложеној петљи – No. of elementary contours of the complex loop
- k – константа цеви – tube constant ($\text{N}^2\text{s}^2/\text{m}^{10}$)
- L – дужина цеви – length of tube (m)
- m – број грана – No. of branches
- n – број чворова – No. of nodes
- P – познати притисак у једном од чворова петљи – known pressure in a loop node (bar)

- p — стварни притисак — actual pressure (bar)
 p — број грана у једној петљи — number of branches in a loop
 q — запремински проток — volume flow (m³/s)
 n — број струја које се уливају у један чвор — number of streams joining in a node
 x — променљива — variable
 z — висинска разлика за једну цев — height difference for a tube
 n — (индекс) — на притиску 1,013 bar и температури 288, 2K — (subscript) at pressure of 1.013 bar and at 288.2K

S U M M A R Y

SIMULATION OF STEADY-STATE ISOTHERMAL NATURAL GAS FLOW IN LOOPED TRANSMISSION SYSTEMS

MIRJANA ĐURIĆ and MIODRAG NOVAKOVIĆ

Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000
 Novi Sad, Yugoslavia

Transport simulation of natural gas in complex transmission systems, formed of loopless and looped parts, is dealt with. For the individual pipelines the pressures at the intermediate nodes are derived, assuming throughputs to be constant, while pressures and throughputs for the loops are calculated simultaneously. To solve the latter problem a method is developed, based on a solution of a system of linear equations.

(Received 6 December 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Novaković, M. Djurić, Lj. Petrašinović: „High pressure natural gas pipelines applying SRK equation of state”, *Proc. 3rd Chem. Eng. Conf.*, Graz 1982
2. Љ. Петрашиновић, М. Ђурић, М. Новаковић, *Хем. Инд.* **30**, 239 (1982)
3. М. Ђурић, М. Новаковић, Б. Марковић, *Нафта* **34**, 83 (1983)
4. A. P. Szilas, „*Production and Transport of Oil and Gas*”, Developments in Petroleum Science 3, New York 1975.

ПОНАШАЊЕ MARAGING ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА ПРИ ВИШЕСТРУКО ПОНОВЉЕНОМ ЗАГРЕВАЊУ

НАДА П. ВИДОЈЕВИЋ, НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и БИЉАНА М. АНЂЕЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 7. марта 1983)

Да би се добио увид у механизам дифузионих процеса који се одигравају у склопу мартензитно-аустенитне трансформације maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа, дилатометријске епрувете су подвргнуте вишеструко поновљеном загревању до одабране температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађењу до собне температуре. При томе је брзина загревања дилатометријских епрувета износила око 300°C/h, а брзина хлађења одговарала је брзини хлађења пећи дилатометра. Анализа регистрованих диференцијалних дилатометријских кривих је показала да са порастом броја термичких циклуса загревања треба рачунати са све већим обогаћивањем присутног аустенита никлом, а што се при хлађењу манифестује снижавањем температуре започињања његове мартензитне трансформације и смањивањем одговарајућег дилатометријског ефекта. Ово практично значи да са порастом броја загревања и хлађења у структури испитиваног челика заостаје све већа количина аустенита. За примењени режим загревања испитиваног maraging челика претпостављена је схема процеса дифузионе прерасподеле атома никла (и кобалта) између присутних фаза.

Познато је да се при малој брзини загревања закаљеног maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа са порастом температуре одигравају следећи процеси: старење у мартензиту, при чему долази до издвајања финог талога интерметалних фаза, појава феромагнетне γ -фазе богате никлом и α -фазе са смањеним садржајем никла и образовање парамагнетног аустенита са смањеним садржајем никла и повећаним садржајем кобалта. При томе последњи процес доводи до дестабилизације аустенита услед чега се он при хлађењу све потпуније трансформише у мартензит¹⁻³.

Задржавајући се на процесу настајања аустенита треба истаћи да су због ограничене брзине дифузије атома никла (и кобалта), као и велике разлике у саставу α - и γ -фаза, дифузионих процеси који су са овим повезани веома сложени. Из овог разлога брзина загревања кроз двофазно ($\alpha + \gamma$) — подручје испољава битан утицај на стање аустенита на температури каљења, а тиме и на његово понашање у процесу хлађења^{4,5}. У истом смислу делује и поновљено загревање челика до одређене температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађење до собне температуре⁶. Овај рад је имао за циљ да омогући сагледавање дифузионих процеса који се одигравају у склопу мартензитно-аустенитне трансформације maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа

на тај начин што је праћено дилатометријско понашање испитиваног челика у току сваког поновљеног циклуса загревања до одабране температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађења до собне температуре, као и у току процеса потпуне аустенитизације који је иза овога следио.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

За испитивање 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 и Ti — 0,51.

Да би се реализовао постављени циљ истраживања дилатометријске епрувете ($\varnothing 3,4 \times 50$ mm) су закаљене са 820°C на ваздуху и загреване брзином од око $300^\circ/\text{h}$ до температуре од 725°C , а потом хлађене заједно са пећи дилатометра до собне температуре. Испитивањем је обухваћено седам циклуса загревања и хлађења.

За снимање диференцијалних дилатометријских кривих коришћен је Chevenard-ов дилатометар са главом нормалне осетљивости, при чему је коефицијент повећања температуре осе износио 150, а коефицијент повећања дужинских промена 300.

ПОСТИГНУТИ РЕЗУЛТАТИ И ЊИХОВА ДИСКУСИЈА

На слици 1 приказане су диференцијалне дилатометријске криве регистроване при загревању закаљеног челика до 725°C и хлађењу до собне температуре, као и у току поновљених циклуса загревања и хлађења. Из ових дилатометријских кривих одређени су: почетни нагиб криве загревања α , дужинска промена при загревању Δl_z , M_s -температура, дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације Δl_M и укупна дужинска промена при загревању и хлађењу Δl_u , а у зависности од броја циклуса загревања и хлађења. Добијени резултати дати су у табlici 1.

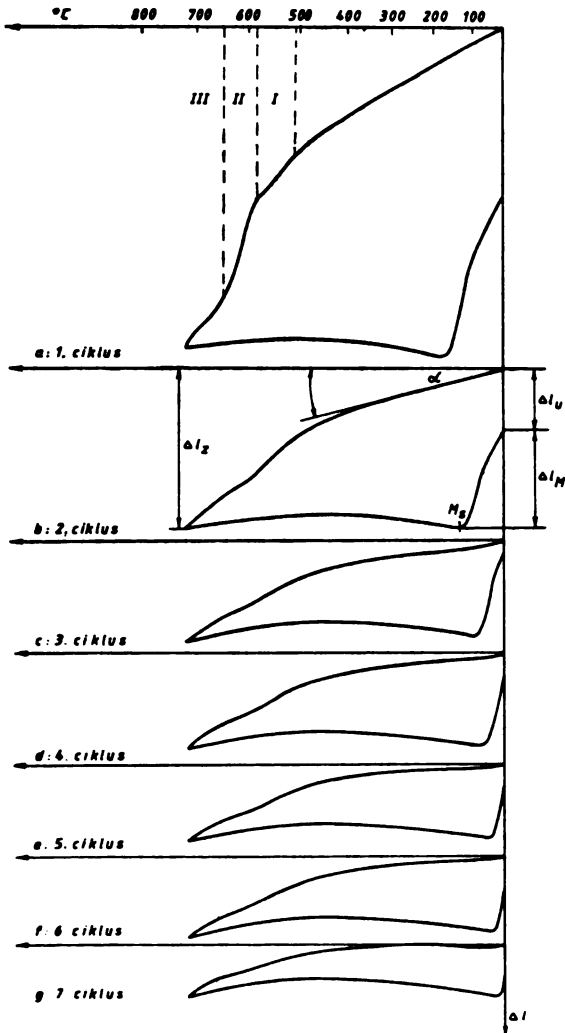
ТАБЛИЦА I TABLE

Почетни нагиб криве загревања α , дужинска промена при загревању Δl_z , M_s -температура, дилатометријски ефекат γ -M трансформације Δl_M и укупна дужинска промена Δl_u у зависности од броја циклуса

The initial slope of the heating curve α , the length change during the heating Δl_z , M_s -temperature, dilatometric effect of γ -M transformation Δl_M and total length change Δl_u in dependence on the number of cycles

Број циклуса Number of cycles	α °	$\Delta l_z \cdot 10^{-3}$ mm	M_s °C	$\Delta l_M \cdot 10^{-3}$ mm	$\Delta l_u \cdot 10^{-3}$ mm
1	32	- 5,50	178	2,82	- 2,83
2	16	- 2,80	133	1,68	- 1,07
3	7	- 1,74	96	1,53	- 0,08
4	6	- 1,66	81	1,30	- 0,32
5	4	- 1,37	69	1,02	- 0,23
6	4	- 1,37	56	0,72	- 0,52
7	0	- 0,90	48	0,55	- 0,57

* Овај челик нам је ставио на располагање Војно-технички институт у Београду, на чему се захваљујемо.



Слика 1 Figure

Диференцијалне дилатометријске криве загревања maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа до 725°C и хлађења до собне температуре (7 циклуса).

Differential dilatometric curves of the heating up to 725°C and cooling to room temperature of the maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type (7 cycles).

На диференцијалној дилатометријској кривој загревања закаљеног челика до 725°C и хлађења (слика 1a) јасно се при загревању уочавају три дилатометријске аномалије изражене као контракција, а које су, као што је већ речено, последица процеса старења у мартензиту — контракција I, настајања феромагнетног аустенита — контракција II и настајања парамагнетног аустенита — контракција III. Истовремено се са слике 1a запажа да је хлађење испитиваног челика почев од 178°C праћено дилатацијом, која се повезује са одигравањем аустенитно-мартензитне трансформације.

Анализа диференцијалних дилатометријских кривих регистрованих у току поновљених циклуса загревања и хлађења (слика 1b—g) показује следеће:

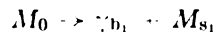
- Са повећањем броја циклуса загревања и хлађења почетни нагиб криве загревања се смањује почев од 32° у току првог циклуса до 0° у току седмог циклуса. Ово показује са једне стране, да већ

после првог загревања и хлађења закаљеног челика треба рачунати са извесном количином заосталог аустенита, а са друге стране да се са сваким поновљеним циклусом загревања и хлађења количина заосталог аустенита повећава у полазној структури. Одавде се може даље закључити да се са повећањем броја циклуса загревања и хлађења повећава степен легираности присутног аустенита, који на тај начин постаје све стабилнији. Обзиром да је у полазној структури испитиваног челика све мање мартензита, то је са сваким новим циклусом загревања и хлађења практично све мање новонасталог аустенита. То је и разлог што са порастом броја циклуса загревања и хлађења дилатометријске аномалије повезане са процесима старења у мартензиту и настајања аустенита постају све мање изражене. Уочене разлике у понашању испитиваног челика са повећањем броја циклуса загревања и хлађења имају за последицу и смањење дужинских промена при загревању Δl_z .

- Смањење M_s -температуре са повећањем броја циклуса загревања и хлађења потврђује већ изражену констатацију о све већем степену легираности аустенита који је способан да се трансформише у мартензит. Из овог разлога се са бројем циклуса загревања и хлађења смањује и дилатометријски ефекат мартензитне трансформације, обзиром да се хлађење завршава до собне температуре.
- Укупне дужинске промене Δl_u испитиваног челика, регистроване по завршеном хлађењу, прво се смањују са повећањем броја циклуса, а затим повећавају. Уочена тенденција промене Δl_u последица је како дилатометријских ефеката при загревању, тако и ефеката при хлађењу. Због много бржег смањивања дужинских промена при загревању у односу на промене при хлађењу, закључно са трећим циклусом загревања и хлађења практично долази до компензовања ових промена које су иначе супротног знака, па се Δl_u приближава нули. Са даљим повећањем броја циклуса загревања и хлађења Δl_u постепено расте, превасходно као последица даљег смањивања дилатометријског ефекта аустенитно-мартензитне трансформације, а у условима када се дужинске промене при загревању Δl_z веома мало мењају.

На основу постигнутих резултата може се претпоставити следећа схема фазних промена до којих долази у току вишеструко поновљеног загревања испитиваног челика до одређене температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађења до собне температуре:

Полазни мартензит (M_0) у коме је при загревању кроз температурно подручје 508—583 С (подручје контракције I — слика 1a) дошло до одигравања процеса старења, трансформише се делом кроз температурно подручје 583—647 С (подручје контракције II — слика 1a) у никлом обогаћену γ -фазу (γ_{b_1}), а што доводи до смањења садржаја никла у њему (M_{s_1}):



Како је као гранична температура загревања одабрана 725°C, то се у температурном интервалу 647—725 С (подручје контракције III — слика 1a) мора рачунати са трансформацијом новонастале M_{s_1} — фазе у никлом богатији

аустенит ($\gamma_{s_1b_1}$), но који је сходно метастабилном дијаграму стања Fe—Ni* сиромашнији никлом од претходно створеног. При томе се садржај никла у преосталој мартензитној фази даље смањује, па се она може означити са $M_{s_1s_1}$:



На тај начин се на температури 725°C у структури испитиваног челика очекује присуство следећих фаза:



При хлађењу до собне температуре врло је вероватно да се $\gamma_{s_1b_1}$ -фаза у потпуности трансформише у мартензит, а γ_{b_1} — фаза само делимично, тако да се на собној температури може рачунати са следећим фазним саставом испитиваног челика:



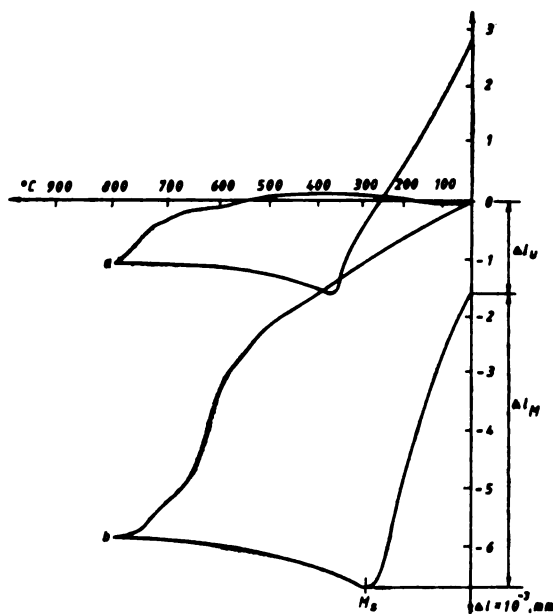
Одавде је евидентна велика диференцијација у саставу мартензитне фазе.

Сходно изложеном, при сваком новом загревању треба очекивати да се из никлом све богатије мартензитне фазе ствара аустенит са све већом концентрацијом никла која значајно премаша садржај никла у мартензитној фази. Са друге стране, појава никлом све богатијег аустенита условљава при хлађењу настајања све мање количине више легираног мартензита, а што се манифестује све нижом M_s -тачком и мањим дилатометријским ефектом аустенитно-мартензитне трансформације.

Као потврда претпостављене схеме фазних промена могу да послуже резултати добијени при потпуној аустенитизацији на 792°C дилатометријских епрувета које су претходно прошле кроз циклус седмоструког загревања до 725°C и хлађења до собне температуре, слика 2. Захваљујући постојању никлом обогаћеног аустенита овај се при хлађењу са температуре потпуне аустенитизације успева само делимично да дестабилише и отуда смањење Δl_M ($4,32 \cdot 10^{-3}$ mm) у односу на ефекат који се добија при директном загревању претходно закаљене дилатометријске епрувете до исте температуре аустенитизације ($5,28 \cdot 10^{-3}$ mm). Са друге стране, присутна мартензитна фаза са веома ниским садржајем никла прелази у практично једнако легирани аустенит, чија мартензитна трансформација започиње на вишој температури (370°C) у поређењу са M_s -тачком (292°C) која је постигнута при директном загревању претходно закаљене дилатометријске епрувете до 792°C и хлађењу до собне температуре^{4,7,8}.

На крају се може закључити да је на бази регистрованих дилатометријских ефеката било могуће претпоставити схему дифузионих процеса који се одигравају у склопу мартензитно-аустенитне трансформације у једном веома сложеном систему коме припада испитивани maraging челик. Добијена представа о процесу настајања аустенита у условима мале брзине загревања добро описује како понашање испитиваног челика у процесу његове аустенитизације, тако и при хлађењу до собне температуре. Гледано са практичног

* Овај систем чини основу сложенијег система коме припада испитивани челик.



Слика 2 Figure

Диференцијалне дилатометријске криве загревања maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа до 792°C и хлађења до собне температуре: а) после претходног каљења и циклуса седмоструког загревања до 725°C и хлађења до собне температуре. б) после претходног каљења.

Differential dilatometric curves of the heating up to 792°C and cooling to room temperature of the maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type: a) after previous quenching and cycles of seven heatings up to 725°C and cooling to room temperature. b) after previous quenching.

аспекта, праћење утицаја поновљеног загревања до одређене температуре двофазног ($\alpha + \gamma$) — подручја и хлађења до собне температуре на фазни састав испитиваног maraging челика може бити од значаја за сагледавање његовог понашања у зони утицаја топлоте у процесу вишеслојног заваривања.

S U M M A R Y

BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE DURING MULTIPLE HEATING AND COOLING

NADA P. VIDOJEVIĆ, NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ and BIJLANA M. ANĐELIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

In order to obtain an insight into the mechanism of diffusional processes which occur during the martensite-austenite transformation of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Ti type, dilatometric specimens were exposed to multiple heating to the chosen temperature of the two-phase ($\alpha + \gamma$) — range and cooling to room temperature. The rate of heating of the dilatometric specimens was $\approx 300^\circ\text{C}/\text{h}$ and the rate of cooling corresponded to the cooling rate of the dilatometric furnace. The analysis of the recorded differential dilatometric curves showed that with the increase of the number of thermal cycles of heating, an enrichment of the present austenite with nickel occurs. This is expressed during cooling, by lowering of the temperature of its martensite transformation beginning and reduction of corresponding dilatometric effects. This practically means that with the increase of the number of heating and cooling cycles, in the structure of the investigated steel remain increasing quantities of austenite. For the applied treatment a model of the diffusional distribution of Ni (and Co) atoms between present phases is suggested.

(Received 7 March 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Vialatte, B. Dubois, *J. Iron Steel Inst.* **209**, 147 (1971)
2. В. М. Кардонский, *Физ. метал. металловед.* **36**, 1271 (1973)
3. В. Анђелић, Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић, *Гласник Хем. друштва Београд* **46**, 147 (1982)
4. Л. Н. Беляков, В. Л. Никольская, С. С. Рыжак, *Металловед. терм. обраб. мет.* № 6, 26 (1968)
5. Л. Н. Беляков, *Ibid.* № 8, 2 (1976)
6. G. Maeder, C. Servant, G. Cizeron, P. Lacombe, *Met. Sci. Rev. Met.* **69**, 233 (1972)
7. C. Servant, G. Cizeron, *Ibid.* **46**, 531 (1969)
8. Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић, Б. Анђелић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **48**, 71 (1983).

SYNTHESIS AND COORDINATING PROPERTIES OF
 N,N'-TETRA(*o*-AMINOBENZYL)ETHYLENEDIAMINE

NIKOLAOS P. EYMIRIDIS, JOHN M. TSANGARIS*

Department of Chemistry, University of Ioannina,
 Ioannina, Greece

and

SPYROS P. PERLEPES**

Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Patras,
 Patras, Greece

(Received 5 April 1983)

Abstract. The new ligand N,N'-tetra(*o*-aminobenzyl)ethylenediamine (TAMET) reacts with dihydrogenpentabromoeuropium(III)-18 hydrate ($H_2EuBr_5 \cdot 18H_2O$) to give the solid complex $(TAMETH_2)[EuBr_5(TAMET)_2] \cdot 7H_2O$. Analytical results, properties and some physicochemical data are used for characterization purposes.

*

The lanthanide ions are typical „A” type cations in the Ahrland-Chart-Davies sense, or „hard” acids in the Pearson sense; so, their complexes contain pure oxygen or mixed oxygen-nitrogen donors¹. Chelates with pure nitrogen donors are rare². In our attempts to synthesize N,N'-bis(*o*-aminobenzyl) ethylenediamine, used as ligand in a previous paper³, we unexpectedly isolated the new ligand N,N'-tetra(*o*-aminobenzyl)ethylenediamine (TAMET, Fig. 1), which reacts with $H_2EuBr_5 \cdot 18H_2O$ to give the very stable solid complex $(TAMETH_2)[EuBr_5(TAMET)_2] \cdot 7H_2O$. This communication describes the synthetic procedures and some properties of the above mentioned compounds.

TAMET was synthesized via the corresponding nitro derivative. For the preparation of N,N'-tetra(*o*-nitrobenzyl) ethylenediamine 8.57 g (0.050 mol) of (*o*-nitrobenzyl)chloride were dissolved in 50 ml of benzene. To the solution obtained were added, dropwise and

with continuous stirring, 2.4 ml (0.036 mol) of freshly distilled ethylenediamine under refluxing conditions. The reaction mixture was cooled at 0° for 40 h and a small quantity of ethylenediamine hydrochloride was formed.

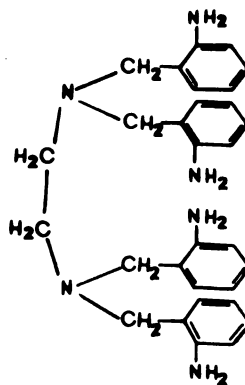


Fig. 1. N,N'-tetra(*o*-aminobenzyl)ethylenediamine (TAMET)

The resultant solution, after the filtration, was evaporated until all benzene was distilled off. To the remaining viscous oil 40 ml of ethyl

* Author to whom correspondence should be addressed

** Present address: Department of Chemistry, University of Ioannina, Greece

acetate were added and a precipitate with m. p. 250° was formed; on cooling more crystals were obtained. This precipitate was identified as unpure N,N'-bis(*o*-nitrobenzyl)ethylenediamine. After filtration the solution was evaporated to dryness and 5.4 g of a solid product were collected. The solid was boiled with methanol and, after filtration, was washed with small quantities of a concentrated solution of sodium hydroxide. Finally the solid product was recrystallized from acetone and dried at the pump to give 3.3 g (yield 44%) of the yellow appropriate compound (m.p. 185–187°). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₈N₆O₈ ($M_r = 600.59$): C, 59.99; H, 4.71; N, 13.99. Found: C, 60.22; H, 4.65; N, 14.53. IR(KBr, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, 1505 sb; $\nu_s(\text{NO}_2)$, 1352 s.

For the synthesis of TAMET 3.3 g (0.0054 mol) of N,N'-tetra-(*o*-nitrobenzyl)ethylenediamine were dissolved in 50 ml of 98% ethanol; to this solution 10 ml of aqueous 15% solution of ammonium chloride were added. The system was cooled to 0° and 9 g of zinc powder were added, under stirring, during a period of 15 min. The reaction mixture was refluxed until no ammonia was evolved. The unreacted zinc was filtered off and the obtained filtrate was concentrated to 15 ml in vacuum. Then water was added and a white solid was precipitated. The precipitate was filtered off and washed with dilute sodium hydroxide and water. The pale yellow solid product was recrystallized from an 1:1 water-ethanol mixture and dried in vacuum to give 2.4 g (yield 91%) of TAMET (m.p. 139°). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₈N₆ ($M_r = 480.65$): C, 74.97; H, 7.56; N, 17.49. Found: C, 75.00; H, 7.50; N, 17.49. IR(KBr, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, 3420 s; $\nu_s(\text{NH}_2)$, 3330 s. UV(CH₃OH, nm): 225 and 275 sh.

For the preparation of the new compound H₂EuBr₅ · 18H₂O, 0.40 g (0.0026 mol) of metallic europium were dissolved in 20 ml of 47% aqueous hydrobromic acid (0.174 mol HBr). The resulting solution was at first evaporated in a water bath and then under vacuum, until dryness. The white crystals obtained were recrystallized from water containing a small volume of hydrobromic acid and dried in vacuum over P₄O₁₀ to give 1.49 g (yield 64% based on the metal) of the desired product. Anal. Calcd. for H₃₈O₁₈EuBr₅ ($M_r = 877.77$): Eu, 17.31; Br, 45.52. Found: Eu, 17.30; Br, 44.84. $\Lambda_M(\text{H}_2\text{O}, 10^{-3} \text{ M}, 25^\circ) = 211 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}}(25^\circ) = 3.44 \text{ BM}$. IR(KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{water}}$, 3350 svb. The mass loss calculated from the TGA curve in the temperature region 50–150° corresponds to the removal of 12 moles of water. All the peaks in the 50–380° range were designated as endothermic (DTA studies). The superposition of dehydration and decomposition of the com-

pound above 150° leads to the absence of a flat plateau on the TGA curve and makes it difficult to calculate the hydrate composition.

For the preparation of (TAMETH₂)₂ [EuBr₅-(TAMET)₂] · 7H₂O 1.35 g (0.0028 mol) of TAMET were dissolved in 200 ml of hot absolute ethanol and to this solution 0.95 g (0.0011 mol) of H₂EuBr₅ · 18H₂O were added, under constant stirring. The solution was refluxed for 1.5 h when turbidity appeared. The reaction mixture was then cooled to -5° and a small quantity of Eu(OH)₃ was obtained and filtered off. The ethanolic filtrate was evaporated in vacuum to a small volume and after cooling a new greenish precipitate appeared. The solid product was filtered off, dissolved in methanol, concentrated to a small volume, reprecipitated by ether and, after filtration, washed with copious amounts of ethanol to give 1.46 g (yield 73% based on TAMET) of the desired yellow complex. Anal. Calcd. for C₆₀H₁₂₄N₁₈O₇ EuBr₅ ($M_r = 2121.57$): C, 50.94; H, 5.90; N, 11.88; Br, 18.83. Found: C, 51.03; H, 6.12; N, 11.59; Br, 18.65. $\Lambda_M(\text{CH}_3\text{OH}, 10^{-3} \text{ M}, 25^\circ) = 294 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}}(25^\circ) = 3.31 \text{ BM}$. IR(KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{water}}$, 3550–3050 mvb; $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, 3420 s and 3240 s; $\nu_s(\text{NH}_2)$, 3325 s and 3185 m; $\nu(\text{NH}_3^+)$, 2800 mvb. Diffuse reflectance spectra⁴ (MgO, nm): $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, 363; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_6$, 377; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$, 384; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, 395; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$, 416; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (hypersensitive), 466; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$, 527; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$, 588. The TGA, DTG and DTA curves show six endothermic steps with mass loss in the range 50–280°, corresponding to the mass of water and hydrogen bromide. Strong exothermic peaks, observed above 380°, are due to the various stages of decomposition of the chelate.

The magnetic moments of the two Eu(III) compounds show little deviation from Van Vleck values, indicating thereby that 4f electrons do not participate much in bonding⁵; these electrons are well shielded by the 5s²5p⁶ octet. The IR spectrum of the TAMET complex shows bands indicative of protonated, coordinated and uncoordinated -NH₂ groups and, so, the formulation (TAMETH₂)₂ [EuBr₅-(TAMET)₂] · 7H₂O seems reasonable, if we assume all the water molecules to be uncoordinated. The data presented here along with investigation, already in progress in our department, lead to the conclusion that ligands like TAMET play an important role in the stabilization of N-coordinated geometries around tripositive lanthanide ions.

Analyses and most physicochemical measurements were carried out as previously reported⁵⁻⁷. Europium was determined by atomic absorption spectrometry.

ИЗВОД

СИНТЕЗА И КООРДИНАЦИОНЕ ОСОБИНЕ N,N'-ТЕТРА(*o*-АМИНОБЕНЗИЛ)-ЕТИЛЕНДИАМИНА

НИКОЛАОС П. ЕВМИРИДИС, ЦОН М. ЦАНГАРИС и СПИРОС П. ПЕРЛЕПЕС*

*Хемијски одсек, Универзитет у Јањини, Јањина и *Лабораторија за неорганску хемију, Универзитет у Пајтрасу, Пајтрас, Грчка*

Нови лиганд N,N'-тетра(*o*-аминобензил)-етилендиамин (ТАМЕТ) реагује са дихидрогенпентабромоеуропијумом(III)(H₂EuBr₅ · 18 H₂O) дајући чврсти комплекс (ТАМ-

ЕТН₂) [EuBr₅] · 7 H₂O. За карактеризацију употребљени су аналитички подаци, особине и физичкохемијско понашање.

(Примљено 5. априла 1983)

REFERENCES

1. V. T. Panyushkin, Yu. A. Afanas'ev, A. D. Garnovskii, O. A. Osipov, *Usp. Khim.* **46**, 2105 (1977)
2. J. E. McDonald, Th. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 253 (1978) and references therein
3. J. M. Tsangaris, S. M. Paraskevas, *Z. Naturforsch.* **29b**, 538 (1974)
4. K. B. Yatsimirskii, N. K. Davidenko, *Coord. Chem. Rev.* **27**, 223 (1979)
5. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiroopoulos, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Z. Naturforsch.* **36b**, 697 (1981)
6. Th. F. Zafiroopoulos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Glavnik Hem. društva Beograd* **46**, 677 (1981)
7. J. M. Tsangaris, P. Veltsistas, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **17**, 35 (1981).

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 Хемичког друштва Београд публикује ежемесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглјском, немечком, руском, сербско-хорватском и француском језыкa. Рукописи стaтjа просим направљати по следуюћему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемииу, Природно-математички факултет, почт. яшик 550. 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллaров США (или в любой другој конвертируемој валути, по курсу). Оплата осуществљается через предприятие „Југословенска књига”, почт. яшик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ A. DESPIĆ M. DRAGOJEVIĆ. 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Z. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ D. DRAŽIĆ, B. ĐOĐEVIĆ
S. ĐOĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC U. MIOĆ, A. MUK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠE-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAIGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Р. Ц. Лауб: Растварање и комплексирање у не-електролитима. Веза партиционих коефицијената растворака са саставом двојних растварача (Преглед)	377
*С. Д. Пејировић, Н. Д. Стојановић, О. К. Стојановић и Н. Л. Кобиларов: Синтеза N-етиламида фенилсирћетне киселине	393
*К. Сиrotановић-Малејић, М. Бајлон-Пасиор и Р. Марковић: Реакције неких арилметилена дикарбамата са етил-винил-етром	401
*М. Орлић-Нубер, Г. Кармински-Замола, Л. Фишер-Јакић и К. Јакопчић: Фотоиндуциране реакције. V. Фотодеhidроциклизација бензоил- и 2-фууроил-клороанилина	409
*Љ. Арсов, Т. Грчев, М. Цветковска и Г. Петров: Конформационе промене адсорбованог полиакриламида на металним површинама и физичка својства адсорбованих слојева	417
К. Велашевић и З. Радовић: Испитивање утицаја средине на стварање комплекса бакра(II) и 3-hidроксифлавона	427
*Д. С. Веселиновић и И. К. Маџић: Одређивање константе дисоцијације пралидоксим-хлорида	433
*Ј. Б. Савковић-Стевановић, А. Ж. Тасић и Б. Д. Ђорђевић: Равнотежа пара-течност у системима са асоцијацијом у обе фазе. I. Развој алгоритма за обраду података	439
*Ј. Б. Савковић-Стевановић, А. Ж. Тасић и Б. Д. Ђорђевић: Равнотежа пара-течност у системима са асоцијацијом у обе фазе. II. Проширење на обраду равнотежних података тернерних система	447
М. Ђурић и М. Новакковић: Симулација стационарног, изотермског транспорта природног гаса кроз мреже сложене конфигурације	453
Н. П. Видојевић, Н. М. Нововић-Симић и Б. М. Анджелић: Понашање maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при вишеструко поновљеном загревању	465
*Н. П. Еymiридис, Ј. М. Цангарис и С. П. Перлепес: Синтеза и координационе особине N,N'-тетра(о-аминобензил)етилендиамина (Белешка)	473

* На страном језику

CONTENTS

R. J. Laub: Solution and complexing in non-electrolyte media. Regression of solute partition coefficients with binary-solvent composition (Review)	377
S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović and N. L. Kobilarov: Synthesis of N-ethylamine phenylacetic acid	393
K. Sirotanović-Maletić, M. Bajlon-Pastor and R. Marković: Reactions of some arylmethylene dicarbamates with ethyl vinyl ether	401
M. Orlić-Nuber, G. Karminski-Zamola, L. Fišer-Jakić and K. Jakopčić: Photoinduced reactions. V. Photodehydrocyclization of benzoyl- and 2-furoyl-chloroanilines	409
Ij. Arsov, T. Grčev, M. Cvetkovska and Gj. Petrov: Conformational behaviour of polyacrylamide adsorbed on metal surfaces and physical properties of the adsorbed layers	417
*K. Velašević and Z. Radović: Influence of the medium on the formation of the copper(II) - 3-hydroxyflavone complex	427
D. S. Veselinović and I. K. Mačić: Determination of the dissociation constant of pralidoxime chloride	433
J. B. Savković-Stevanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević: Vapour-liquid equilibrium in systems with association in both phases. I. Development of the algorithms of data reduction procedure	439
J. B. Savković-Stevanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević: Vapour-liquid equilibrium in systems with association in both phases. II. Extension of the data reduction procedure to ternary systems	447
*M. Đurić and M. Novaković: Simulation of steady-state isothermal natural gas flow in looped transmission systems	453
*N. P. Vidojević, N. M. Novović-Simić and B. M. Anđelić: Behaviour of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type during multiple heating and cooling	465
N. P. Eymiridis, J. M. Tsangaris and S. P. Perlepes: Synthesis and coordinating properties of N,N'-tetra(o-aminobenzyl)-ethylenediamine (Note)	473

*In Serbo-Croatian

ys. Sci

3

77

UDC 54:66

GHDBAX 48 (8) 477-540 (1983)

YU-ISSN 0017-0941

Srpsko hemisko društvo.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 8 NO



БЕОГРАД
1983

PHYSICAL SCIENCE

MAR 06 1984

LIBRARY

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва, Хемijsког друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког 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.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

ПРЕГЛЕД — REVUE

ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ — ПОТЕНЦИЈАЛИ ЧВРСТИХ МЕМБРАНА

ВЛАДИСЛАВА М. ЈОВАНОВИЋ, МИЛКА В. БИКАНОВИЋ*
и МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ

*Катедра за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета у Београду, б. бр. 494,
11001 Београд и *Катедра за хемију Металуршког факултета „Вељко Влаховић” у Тишограду,
84000 Тишоград*

(Примљено 28. априла 1983)

1. Увод
2. Електрично провођење чврстих мембрана
3. Израчунавање потенцијала чврсте мембране
 - 3.1. Поступак израчунавања потенцијала по Sato-у
 - 3.2. Поступак израчунавања потенцијала по Koebel-у
 - 3.3. Поступак израчунавања потенцијала по Buck-у и Shepard-у

1. УВОД

У свом исцрпном чланку Всселиновић¹ је врло рељефно приказао читаву проблематику везану за теоријску поставу и практичну примену јон-селективних електрода, посвећујући питању њиховог потенцијала онолико, колико је на том месту било могуће. Како је потенцијал једна од битних електрохемијских карактеристика електрода и како је чињеница, да је начин примене свих осталих јон-селективних електрода различит у односу на начин примене стаклене електроде, циљ овог прегледног чланка је покушај одговора на нека питања која одатле проистичу.

Почетак проучавања проблематике јон-селективних електрода, датира кроз радове Sreter-a² и Huber-a и Klemensiewicz-a³ на стаклу, још из прве деценије овог века. С друге стране, прве стварно употребљиве, у односу на електродни потенцијал реверсибилне, не-стаклене електроде, јављају се тек кроз радове Pungor-a и сарадника^{4,5} са почетка шездесетих година. Више деценија разлике у развоју стаклене и не-стаклених јон-селективних електрода, има одраза на оно што се тим електродама данас зна како са теоријске стране, тако и са становишта њихове примене.

2. ЕЛЕКТРИЧНО ПРОВОЂЕЊЕ ЧВРСТИХ МЕМБРАНА

Подсетимо се, да се јон-селективне електроде, конструктивно и по својим особинама, могу поред осталог делити на оне са чврстом и на оне са течном мембраном што и у једном и у другом случају представља њихову електроду компоненту. У прилазима проучавању потенцијала који се успоставља на додирној површини фаза електроде (тј. њене чврсте или течне мембране) и раствора, мада постоји извесна сличност, постоје и одређене разлике које се могу обићи. Није идентично ни разматрање питања потенцијала искључиво чврстих мембрана – очигледно је да у механизму провођења стакла као сензора веома високе електричне отпорности која се мери стотинама $M\Omega$ и провођења нпр. Ag_2S као сензора полупроводничких особина отпорности око стотинак Ω , постоји велика разлика. О механизму провођења стаклене мембране, много је до сада писано и истини о томе, данас смо много ближи него пре неколико деценија. О механизму провођења чврстих, не-стаклених мембрана ипак се мање писало и управо том питању посвећен је овај преглед.

Када је реч о не-стакленим мембранама селективних електрода, оне представљају макро или микрокристалне структуре. Основни предуслов за њихову применљивост је нерастворљивост таквог једињења као и способност да електрично проводи. Чак и када је у питању стакло, реч је о сензорском једињењу – мешовитом силикату. Сензори осталих јон-селективних електрода такође су једињења која, за разлику од стакла, нису означена својом аморфном модификацијом. Међутим и веома уређена кристална структура не значи да је и савршена, а када се има на уму да су једињења најчешће макар и у најмањем износу нестехиометријског састава, бива јасним да се код кристалних сензора чврстих мембрана, по правилу увек ради о већим или мањим деформацијама кристалне решетке. Присуство једне од компоненти једињења у вишку представља Frenkel-ову деформацију решетке, док је присуство упражњених, тзв. „вакантих“ места познато под именом Schottky-еве деформације кристала.

Код кристалне решетке чије су компоненте јони, Frenkel-ове одн. Schottky-еве деформације карактеристичне су за њихове полупроводничке особине⁶. Познато је да „тунелирање“ Frenkel-ових интерстицијалних врсти кроз међупросторе кристалне решетке под утицајем наметнутог електричног поља сила, одн. кретање Schottky-евог „гаса празнина“ у таквом пољу, изазива „р“ одн. „п“ провођење полупроводника и да комбинације $p-n-p$ или $n-p-n$ ових представља уређај познат под именом транзистора. Да не би било забуне, потребно је истаћи да се под појмом транзистора у електротехници, не подразумевају кристали једињења (који се иначе понашају као „чврсти раствори електролита“), већ допинговани кристали елемената (силицијум или германијум). Међутим, асоцијација јон-селективних електрода на транзисторе ипак има свог смисла, пошто су данас већ познати уређаји, јон-селективни системи, под именом ISFET (Ion-sensitive Field Effect Transistors).

По својим особинама, јон-селективне електроде спадају у II или III врсту, а једна од илустративних подела⁷ електрода у електрохемији јесте и следећа:

Електроде I врсте: једна додирна површина фаза метална електрода / раствор (M/M^+). Пример: Ag/Ag^+ .

Електроде II врсте: две додирне површине фаза — метална електрода/одговарајућа тешко растворна со/раствор ($M/M_1X_j/X_j^{1-}$). Пример: $Ag/AgCl/Cl^-$.

Електроде III врсте: три додирне површине фаза — метална електрода/одговарајућа тешко растворна со/друга нерастворна со/раствор ($M'/M'_1X_j/M''_1X_j/M''^{j+}$). Пример: $Pb/PbSO_4/CaSO_4/Ca^{2+}$.

Битна разлика између електрода I врсте с једне стране и електрода II одн. III врсте с друге стране лежи у томе, што је на додиру фаза чврсто/течно са стране чврсте фазе присутна метална кристална решетка код електрода I врсте, а јонска кристална решетка код електрода II и III врсте. У првом случају ради се о условним јонима метала који су „обливени“ електронским гасом (електронско провођење), док се у другом случају ради о стварним јонима окруженим својим контра-јонима (јонско провођење захваљујући најчешће Frenkel-овим деформацијама). Став о јединичном активитету „јона“ у металној кристалној решетки не важи и у случају јона јонског кристала. Произилази отуда да се познати Nernst-ов израз за електродни потенцијал метала у раствору кореспондентних јона, не може без измена применити и за случај електродног потенцијала јонског кристала једињења у раствору своје катјонске или анјонске врсте.

Најзад, могућ је и случај, да онај део система електроде II одн. III врсте у коме се остварује електронско провођење, не буде искључиво метал кореспондентан саставу тешко растворне соли, већ мање или више племенитији од овога, као што је могуће да тај део система који остварује електрични контакт између сензора и кабла за мерни инструмент, буде графит. На додиру таквих двају различитих чврстих фаза успоставиће се различити дифузиони потенцијали који ће поред мембранског потенцијала на додиру фаза чврсто/течно течно (сензор електроде/електролит) утицати на укупан потенцијал јон-селективне електроде. Тај укупан електродни потенцијал представља иначе алгебарски збир свих парцијалних потенцијала образованих на додирима двају различитих фаза без обзира на њихово агрегатно стање. Најзад, јасно је да односи парцијалних потенцијала у систему јон-селективне електроде, зависе од логаритма активитета врсти са једне и друге стране додирне површине фаза и да би се било каква израчунавања могла провести, потребно је те активитете и познавати.

3. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ПОТЕНЦИЈАЛА ЧВРСТЕ МЕМБРАНЕ

Колико је нама познато, у литератури су описана два суштински различита прилаза израчунавању електродног потенцијала чврсте мембране не-стаклених јон-селективних електрода. У првом случају Sato⁸ одн. десетак година касније Buck и Shepard⁹, примењују у основи Nernst-ов израз водећи рачуна о активитетима врсти и у течној и у чврстој фази. У другом случају Koebel¹⁰ израчунава потенцијал на додиру фаза преко Gibbs-ове енергије формирања одговарајућег једињења и постојећих термодинамичких релација. Чињеница је међутим, да се до извесних, за ова израчунавања потребних термодинамичких података, не долази једноставно стога што се не налазе у свим одговарајућим едицијама.

Као што је напред речено, активитет компонената јонске кристалне решетке за разлику од кристалне решетке метала, не мора бити једнаки, па се у таквом случају, активитет компонената чврсте фазе (означен са a^*) може израчунати преко равнотежне константе реакције формирања промишљеног једињења из елемената при њиховом јединичном активитету. Упркос тој податак није свуда доступан, па ће овде бити приказан начин да се то њега дође преко података о енергији формирања (ΔG) која се иначе лако може наћи у литератури.

Позната термодинамичка релација између хемијског потенцијала и активитета врсти:

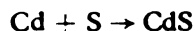
$$\mu = \mu^{\theta} + 2,3 \Delta T \log a$$

у вези је са Gibbs-овом енергијом преко једнакости:

$$\mu - \mu^{\theta} = \Delta G$$

одакле се, преко података о износу ΔG , може израчунати $\log a$.

С друге стране, за реакцију формирања нпр. CdS из елемената:



константа равнотеже при јединичном активитету полазних учесника, има изглед:

$$K_{\text{CdS}}^* = \frac{a_{\text{CdS}}^*}{a_{\text{Cd}}^* \cdot a_{\text{S}}^*} \quad \text{одн.} \quad \log K_{\text{CdS}}^* = \log a_{\text{CdS}}^*$$

па је отуда: $\Delta G_{\text{CdS}} = 2,3 RT \log a_{\text{CdS}}^*$

За случај овог једињења чија је енергија формирања

$\Delta G_{\text{CdS}}^{\theta} (298) = -140582 \text{ J/mol}$, комбинацијом ових једначина лако се израчунава да је:

$$\log K_{\text{CdS}}^* = 24,69.$$

За израчунавање потенцијала јон-селективних електрода чврстих мембрана која ће у даљем тексту бити поједностављено и изводно приказана, овај је податак од изузетног значаја.

3.1. Поступак израчунавања потенцијала по Sato-у

Овај аутор посматра искључиво сулфиде разних елемената са становишта њихових полупроводничких особина, дакле узимајући у обзир активитете врсти у чврстој фази сензора (a_{M}^* и a^*) као и активитете тих врсти

у раствору [$a(M^{j+})$ одн. $a(S^{2-})$] за сулфиде типа M_iS_j . Контактни материјал кристалног сензорског сулфида са каблом за инструмент, јесте или одговарајући метал или сумпор (условно речено) што зависи од нестехиометрије самог сулфида у једном одн. другом правцу. Међутим, управо од тога којом је својом компонентом посматрани сулфид пресићен (Frenkel-ова деформација кристалне структуре) зависи активитет a^* оне друге компоненте тог једињења. Произилази дакле, да овде треба разликовати *два* случаја. Независно од тога, сензорски кристал може да се налази у раствору свом саставу кореспондентног катјона или у раствору сулфида одакле произилази, да и овде треба разликовати *наредна два* случаја.

Узимајући све ово у обзир, општи облик модификованог Nernst-овог израза кога аутор изводи у свом чланку, може како то ми видимо да се прикаже и у следећем облику:

$$E_{M_iX_j} = \frac{1}{2} \left(E^0_{(M^{j+}/M)} + \frac{0,059}{j} \log \frac{a(M^{j+})}{a_M^*} + E^0_{(X/X^{i-})} - \frac{0,059}{i} \log \frac{a(X^i)}{a_X^*} \right) \quad (4)$$

Sato-ова једначина за потенцијал јон-селективне електроде са сензором састава M_iX_j , без обзира о каквом се кристалном једињењу ради, јасно указује да је по схватању овог аутора потенцијал такве електроде једнак половини алгебарског збира удела кога чине катјонска и анјонска компонента сензора, свака за себе. Активитети врсти у чврстој фази израчунавају се преко податка о константи реакције формирања једињења ($K_{M_iX_j}^*$), а активитети врсти у раствору преко одговарајућег производа растворљивости ($K_{M_iX_j}$).

Тако, селективна електрода са сензором CdS, може да покаже четири вредности свог стандардног потенцијала већ према томе да ли је нестехиометријски кристал пресићен кадмијумом или сумпором и да ли се налази у раствору кадмијума или сулфида јединичних активитета.

Подаци потребни да би се ове вредности електродног потенцијала израчунале, су следећи:

$$E^0_{(Cd/Cd^{2+})} = -0,403 \text{ V}; E^0_{(S/S^{2-})} = -0,480 \text{ V}; pK_{CdS}^* = 24,69; pK_{CdS} = 27,22$$

I случај. Кристални CdS пресићен је кадмијумом ($a_{Cd}^* = 1$) и налази се у раствору Cd^{2+} јона ($a_{Cd^{2+}} = 1$).

Преко pK_{CdS}^* израчунава се да је у овом случају $\log a_S^* = -24,69$, а преко pK_{CdS} да је $\log a_{(Cd^{2+})} = -27,22$ па се уношењем ових података у једначину (4) добија:

$$E_{CdS}^n = \frac{1}{2} (-0,403 - 0,480 + 0,075) = -0,404 \text{ V}$$

II случај Кристални CdS пресићен је кадмијумом ($a_{Cd}^* = 1$), а налази се у раствору S^{2-} јона [$a_{(S^{2-})} = 1$].

Активитет сумпора у чврстој фази остаје исти као горе ($\log a_S^* = -24,69$), али се сада преко производа растворљивости израчунава да је $\log a_{(Cd^{2+})} = -27,22$, па се уношењем у једначину (4) добија:

$$E_{\text{CdS}}^0 = \frac{1}{2} (-0,403 - 0,803 - 0,480 - 0,728) = -1,207 \text{ V}$$

III случај. Кристални CdS пресићен је сумпором ($a_{\text{S}}^* = 1$) и налази се у раствору Cd^{2+} јона [$a(\text{Cd}^{2+}) = 1$].

Преко pK_{CdS}^* израчунава се да је сада $\log a_{\text{Cd}}^* = -24,69$, а преко pK_{CdS} да је $\log a(\text{S}^{2-}) = -27,22$. Коришћењем једначине (4) добија се:

$$E_{\text{CdS}}^0 = \frac{1}{2} (-0,403 - 0,728 - 0,480 - 0,803) = 0,324 \text{ V}$$

IV случај. Кристални CdS пресићен је сумпором ($a_{\text{S}}^* = 1$), али се овога пута налази у раствору S^{2-} јона [$a(\text{S}^{2-}) = 1$].

Активитет кадмијума у чврстој фази исти је као у случају III ($\log a_{\text{Cd}}^* = -24,69$), а преко pK_{CdS} израчунава се да је сада $\log a(\text{Cd}^{2+}) = -27,22$ па се уношењем у једначину (4) добија:

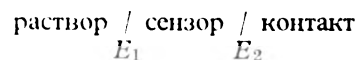
$$E_{\text{CdS}}^0 = \frac{1}{2} (-0,403 - 0,075 - 0,480) = -0,479 \text{ V}$$

Подаци израчунати у ова четири случаја, у сагласности су са онима које Sato табеларно наводи у свом чланку, мада је прилаз израчунавању нешто другачији.

Овде је иначе занимљиво приметити, да је половина алгебарског збира првог и трећег члана једначине (4) константа и да представља имагинарни стандардни потенцијал, $E^0(\text{CdS}/\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}) = -0,441 \text{ V}$. Sato иначе овај податак такође наводи и ако је нестваран — ово стога што би то значило елиминацију другог и четвртог члана једначине (4). Како је у чврстој фази неког једињења немогуће истовремено имати јединичне активитете обеју компоненти и како је у раствору тешко растворне соли немогуће истовремено обезбедити максималне концентрације и катјонске и анјонске врсте, овај услов није изводљив.

3.2. Послиујак израчунавања потенцијала по Koebel-у

Прилаз израчунавању потенцијала јон-селективне електроде са чврстом мембраном и чврстим унутрашњим контактом („all solid state“) кога чини овај аутор, суштински је различит од претходног. Посматрајући систем:



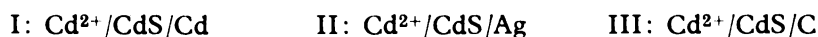
очигледно је да ће се на сваком додиру фаза успоставити одговарајући потенцијал условљен активитетима врсти с једне и с друге стране додира и да ће потенцијал посматраног система, E бити раван алгебарском збиру парцијалних потенцијала E_1 и E_2 .

Потенцијал E_1 очигледно је нернстовски завистан од логаритма односа активитета међусобно кореспондентних врсти овим двама фазама и израчунава се како се то и иначе чини за електроде II врсте. Међутим, на вредност потенцијала E_2 имаће утицаја то, каква је природа контакта између сензора и кабла за инструмент. Свакако, контактни материјал не би требало да буде мање племенит од катјонске компоненте сензора, да би се избегла електрохемијска корозија овог у „чврстом електролиту“ јонског кристала. Уколико се на додиру ових двају фаза примени племенитији метал или пак графит, хемијски потенцијали компонената у једном одн. другом случају неће бити једнаки. Питање избора контактнoг материјала још је значајније, када се има на уму нестехиометрија сензора која је практично увек присутна*.

Коебел стога, са становишта Gibbs-ове енергије формирања, разматра термодинамичку оправданост евентуалних хемијских измена на додирној површини сензора са електронским проводником, узимајући као могући контактни материјал: 1. метал коеспондентан саставу сензора, 2. сребро и 3. графит као инертан електронски проводник.

Мада Коебел не разматра случај када се сензор јон-селективне електроде налази у раствору сулфида већ само у раствору кореспондентног катјона, ми ћемо и то узети у обзир. Уколико се поново посматра CdS, могуће су следеће комбинације (јединични активитети врсти у раствору):

Група А



Група В



Јасно је, да ће сва три потенцијала E_1 групе А бити међусобно исти, као што ће и сва три потенцијала E_1 групе В бити исти, разликујући се, разуме се, од таквих потенцијала групе А. Према томе, за сваку групу, међусобно различите вредности испољаваће само потенцијали E_2 и то у зависности од примењеног контактнoг материјала.

Потенцијал E_1 групе А

Активитет кадмијума у чврстој фази CdS (који иначе, као што је познато, испољава полупроводничке особине и електронско провођење), може се сматрати јединичним ($a_{\text{Cd}}^* = 1$), а при јединичном активитету кадмијума у раствору ($a_{\text{Cd}^{2+}} = 1$), потенцијал система Cd^{2+}/Cd равна је вредности E^0 (Cd^{2+}/Cd), па је отуда,

$$E_1 = - 0,403 \text{ V.}$$

* Када су у питању сензорски сулфиди и уколико се они добијају методом таложења у не-редукујућој атмосфери, због оксидације ваздушним кисеоником, такви су талози увек у већој или мањој мери пресићени сумпором.

Потенцијали E_2 групе А

I случај

На додиру CdS са контактним кадмијумом, због могуће пресићености сулфида сумпором, може да се образује CdS. Разлика слободне енергије (ΔG) кристалног CdS и новоствореног CdS равна је нули, па се из познате релације:

$$\Delta G = - z F E$$

израчунава да је $E_2 = 0$. Отуда,

$$E_{\text{CdS}}^0 = - 0,403 + 0 = - 0,403 \text{ V.}$$

II случај

Чињеница је, да је слободна енергија формирања Ag_2S најмање негативна у односу на све остале сулфиде. Отуда се из разлике $\Delta G = \Delta G_{\text{CdS}}^* (298) - \Delta G_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 (298) = - 140582 \text{ J/mol} - (- 39162 \text{ J/mol}) = - 101420 \text{ J/mol}$ и већ поменуте релације између слободне енергије и ЕМС налази: $- 101420 \text{ J} = - 2 \cdot 96500 \text{ J} \cdot E$, па је $E_2 = 0,525 \text{ V}$. Сада је

$$E_{\text{CdS}}^0 = - 0,403 + 0,525 = 0,122 \text{ V.}$$

III случај

Графитни контакт не изазива хемијску измену на додиру са сензорским CdS, па је разлика слободних енергија $\Delta G = - 140582 - 0 \text{ J/mol}$. Израчунава се даље да је $- 140582 \text{ J} = - 2 \cdot 96500 \text{ J} \cdot E$, одакле је $E_2 = 0,728 \text{ V}$. Сада је:

$$E_{\text{CdS}}^0 = - 0,403 + 0,728 = 0,325 \text{ V.}$$

Ови су подаци у сагласности са оним, које Koebel табеларно наводи.

Потенцијали E_1 групе В

При јединичном активитету кадмијума у чврстој фази сензорског кристала CdS, преко равнотежне константе формирања CdS ($\log k_{\text{CdS}}^* = 24,69$, в. одељак 3), израчунава се да је $a_{\text{S}}^* = 10^{-24,69}$. Отуда, за систем S^{2-}/S , применом Nernst-овог израза и при $a(\text{S}^{2-}) = 1$, налазимо да је:

$$E_1 = - 1,208 \text{ V}$$

Потенцијали E_2 групе В

I случај

Овај је потенцијал идентичан као код АI и износи $E_2 = 0$. Отуда

$$E_{\text{CdS}}^0 = -1,208 + 0 = -1,208 \text{ V}$$

II случај

Потенцијал идентичан као код AII и износи, $E_2 = 0,525 \text{ V}$. Отуда:

$$E_{\text{CdS}}^0 = -1,208 + 0,523 \text{ V} = -0,683 \text{ V}$$

III случај

Потенцијал идентичан као код AIII и износи, $E_2 = 0,728 \text{ V}$. Отуда:

$$E_{\text{CdS}}^0 = -1,208 + 0,728 = -0,480 \text{ V}$$

Као што је већ поменуто, ове податке Коebel не израчунава. Међутим, вредност $E_{\text{CdS}}^0 = -1,208 \text{ V}$ (контактни материјал кадмијум) и вредност $E_{\text{CdS}}^0 = -0,480 \text{ V}$ (контактни материјал графит), у сагласности су са подацима које наводи Sato. Овај аутор иначе на разматра питање сребра као контактнoг материјала, па отуда податак $E_{\text{CdS}}^0 = -0,683 \text{ V}$ нема потврду у литератури.

3.3. Посиљујак израчунавања потенцијала по Buck-у и Shepard-у

У свом раду ови аутори експериментално потврђују и теоријски разрађују, још од стране Pungog-а и сарадника уочену потребу за нестехиометријом сензора јон-селективне електроде. Полупроводничко понашање јонских кристала на основу Frenkel-ових деформација решетке о чему је било речи у одељку 2, условило је и њихов приступ израчунавању потенцијала који очигледно, суштински не одудара сувише од Sato-ових виђсња истог проблема.

Јон-селективна електрода чији је сензор увек тешко растворна со, може да се налази било у раствору свог катјона, било у раствору свог анјона при чему тада, концентрација катјона одн. анјона може да варира од највиших до најнижих вредности. Стога, Buck и Shepard однојсно разматрају ове две могућности водећи рачуна о активитетима врсти које су међусобно кореспондентне и у течној и у чврстој фази. Уважавајући Коebel-ова становишта о неприхватљивости као контактнoг материјала, метала који је мање племенит од катјонске компоненте сензора, своја израчунавања базирају на пресићености сензора било металом, било неметалом. Тако, уколико је контактни материјал метал кореспондентан сензору или од овог племенитији, рачунају са јединичним активитетом метала у чврстој фази ($a_M^* = 1$); уколико је пак као контактни материјал примењен графит, тада је активитет неметала у чврстој фази (a_X^*) раван јединици. Према томе, потенцијал јон-селективне електроде са сензором M_iX_j дефинисан је изразом:

$$E_{M_iX_j} = E^0_{(M^j/M)} + \frac{0,059}{j} \log \frac{a(M^j)}{a_M^*}$$

у раствору свог катјона, одн. изразом:

$$E_{M|XJ} = E^0(X|X^{I-}) - \frac{0,059}{i} \log \frac{a(X^{J+})}{a_X^*}$$

у раствору свог анјона.

Онда када је сензор пресићен металом ($a_M^* = 1$), из вредности $K_{M|XJ}^*$ израчунава се a_X^* ; када је контактни материјал графит, тада је сензор пресићен неметалом, па је $a_X^* = 1$ а из $K_{M|XJ}^*$ израчунава се a_M^* .

Узимајући у поступак поново сензорски CdS и рачунајући са подацима који су већ приказани, добијају се следеће вредности стандардног потенцијала:

	раствор	к о н т а к т	
E_{CdS}^0	$a(Cd^{2+}) = 1$	Cd или Ag – 0,403 V	графит 0,325 V
односно,			
	раствор	к о н т а к т	
E_{CdS}^0	$a(S^{2-}) = 1$	Cd или Ag – 0,207 V	графит – 0,480 V

Као што се види, постоји потпуна подударност појединих вредности стандардног потенцијала јон-селективне електроде са сензором CdS и чврстим унутрашњим контактом, а које су израчунате овим различитим поступцима. Вредно је подвући да све теоријске вредности имају и своју експерименталну потврду. Међутим управо то, што исти сензор у истом раствору примарних јона али у зависности од унутрашњег контакта показује различите вредности потенцијала чини, да је при директним потенциометријским мерењима потребно снимити E – $\log a$ дијаграм серије различито концентрованих раствора, будући да се обично не зна какав је унутрашњи контакт. Потреба за овим још је више испољена када се у раствору налазе и интерферирајући јони и када је потребно познавати коефицијент селективности.

ИЗВОД

Дат је приказ поступка за израчунавање стандардног потенцијала јон-селективне електроде са чврстом мембраном и чврстим унутрашњим контактом („all solid state”) на основу разматрања Sato-а, Koebel-а и Buck-а и Shepard-а. Показано је, да ови различити прилази дају међусобно подударне и експериментално потврђене резултате.

S U M M A R Y

ION-SELECTIVE ELECTRODES – POTENTIALS
OF SOLID MEMBRANES

VLADISLAVA M. JOVANOVIĆ*, MILKA V. DJIKANOVIĆ** and MOMIR S. JOVANOVIĆ*

**Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. B. 494, YU-11001 Belgrade, and **Institute of Chemistry, Faculty of Metallurgy, University „Veljko Vlahović“, YU-84000 Titograd, Yugoslavia*

Procedures of standard potential calculations of „all solid state“ ion-selective electrodes, according to Sato, Koebel and Buck and Shepard respectively, are discussed basing the treatment on different inner contacts applied.

(Received 28 April 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Веселиновић, *Гласник Хем. друштва Београд* **43**, 817 (1978)
2. M. Cremer, *Z. Biol.* **47**, 562 (1906)
3. F. Huber, Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.* **67**, 385 (1909)
4. E. Pungor, E. Hollos-Rokosinyi, *Acta Chim. Hung.* **27**, 63 (1961)
5. E. Pungor, J. Havas, K. Toth, *Z. Chem.* **5**, 9 (1965)
6. B. Pizzini, G. Bianchi, *La Chimica et l'Industria* **54**, 223 (1972)
7. H. Fröiser, „*Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry*“, Plenum Press, New York 1981, p. 72
8. M. Sato, *Electrochim. Acta* **11**, 361 (1966)
9. R. P. Buck, V. R. Shepard, *Anal. Chem.* **46**, 2097 (1974)
10. M. Koebel, *Ibid.* **46**, 1539 (1974).

AZEPINES FROM 1,5-DIARYL-1,3,5-PENTANETRIONE
AND *o*-PHENYLENEDIAMINES

IVANA SUŠNIK-RYBARSKI*, NEVENKA FILIPOVIĆ-MARINIĆ,
DRAŠKO BATURIĆ** and MARIJAN LAČAN

*Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb,
Pierottijeva 6/VI, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

(Received 21 February 1983; revised 18 June 1983)

By the condensation of *o*-phenylenediamines ($R = H, CH_3, Cl$) with 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetriones ($Ar = phenyl, p\text{-tolyl and biphenyl}$) the 2-aryl-4-(β -hydroxystyryl)-3H-1,5-benzodiazepines (I–V) were obtained. The 2-(β -hydroxystyryl)-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine was converted by the action of *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline in alkaline solutions into quinoxaline derivative (VII). The structures of the obtained compounds are discussed on the basis of their infrared, mass and 1H -nuclear magnetic resonance spectra.

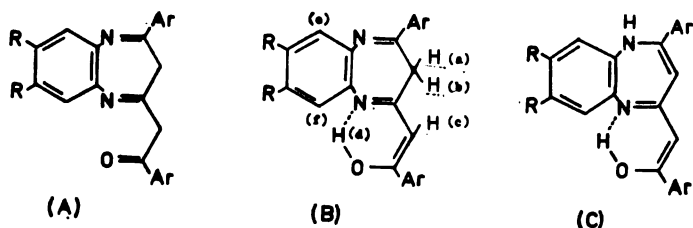
In further research on 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetriones^{1,2} new compounds 1,5-benzodiazepines were synthesized. The first compound of 1,5-benzodiazepine series was prepared by Thiele and Steimmig by condensing acetylacetone with *o*-phenylenediamine³. The 2,4-dimethylbenzodiazepine condensed with benzaldehyde in alkaline media gave a mixture of 2-methyl-4-styrylbenzodiazepine and the corresponding 2,4-distyryl derivative⁴.

In this paper the new styrylbenzodiazepines were obtained by the condensation of *o*-phenylenediamine ($R = H, CH_3, Cl$) with 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetriones ($Ar = phenyl, p\text{-tolyl and biphenyl}$) in alcohol – acetic acid medium. Considering of the keto-enol tautomeric forms of 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetriones⁵ the structure of the obtained product was of interest. Different possible structures (A–C) were considered of the 1,5-benzodiazepines (Fig. 1). Therefore the structures of the new synthesized compounds were proved by spectroscopic data and the reaction with *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline.

The ir spectra of the compounds I–V contain the combination of strong absorption bands in the 1618 – 1500 cm^{-1} region. A band diffused over 3500 cm^{-1} to 3400 cm^{-1} combined together with an absorption at $\approx 1618 cm^{-1}$, indicated the presence of an enol system with strong intermolecular hydrogen bonding in the molecule.

* To whom the correspondence should be addressed.

** Taken in part from the graduation thesis of D. Baturić, Biochemistry Department, Faculty of Technology, University of Zagreb, 1978, awarded in 1979 by „Krka” – Pharmaceutical and Chemical Works, Novo Mesto.



- I Ar = $-\text{C}_6\text{H}_5$ R = H
 II Ar = $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ R = H
 III Ar = $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ R = H
 IV Ar = $-\text{C}_6\text{H}_5$ R = CH_3 ^(a)
 V Ar = $-\text{C}_6\text{H}_5$ R = Cl

Fig. 1

The bands at $\approx 1590\text{ cm}^{-1}$ and 1560 cm^{-1} are assigned to $\nu_{\text{C-N}}$ and $\nu_{\text{C=C}}$ vibrations.

Absence of an N—H stretching band ($\approx 3300\text{ cm}^{-1}$) and presence of C—H stretching bands ($\approx 2950\text{ cm}^{-1}$ and 2843 cm^{-1}) of the methylene group in the benzodiazepine ring supported the structure B.

The effect of structure on chemical shifts is summarized in Table I.

TABLE I. $^1\text{H-nmr}$ chemical shifts (δ , ppm) of compounds I–V (in CDCl_3)

Ar	R	CH_3	$-\text{CH}_2-$ (a, b)	$-\text{CH}=-$ (c)	Arom. protons (e, f + Ar)	$-\text{OH}$ (d)
I Phenyl	H	—	3.51	5.91	7.13–7.65 (10) 7.8–8.2 (4)	13.25
II <i>p</i> -Tolyl	H	2.39(g)	3.52	5.89	7.1–7.5 (8) 7.7–8.1 (4)	13.13
III Biphenyl	H	—	3.93	6.01	7.10–8.16(22)	13.76
IV Phenyl	CH_3	2.29(h)	3.50	5.87	7.02–7.23 (2) 7.32–7.49 (5) 7.83–8.08 (5)	13.16
V Phenyl	Cl	—	3.54	5.94	7.24–7.32 (2) 7.39–7.56 (5) 7.83–8.08 (5)	13.17

The chemical shift data for the protons in Table I are in good agreement with previously published values from methylene protons in the 3H-1,5-benzodiazepines^{6,7}.

The mass spectra of the compounds I–V point to the same route of the fragmentation process. The molecular ion loses an aroyl ion and the further decomposition of the $[\text{M}-\text{ArCO}]^+$ ion is analogous to the 1,5-benzodiazepine fragmentation⁸. The second way of decomposition of the molecular ion gives the

aroyl ion and its fragmentation⁹. The two pathways are supported with the appropriate metastable peaks. The base peak in the spectra of I, II and IV is the molecular ion. However, in case of spectrum III the base peak is the benzoyl ion, while in spectrum V the base peak is the phenyl ion.

The presence of a CH_2 group in the system is also demonstrated by the condensation of compound I with *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline¹⁰.

In the case of the condensation *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline with compound I, the proposed benzodiazepine VI was not obtained (Fig. 2). The benzodiazepine ring in the compound VI is probably unstable to alkaline reagents

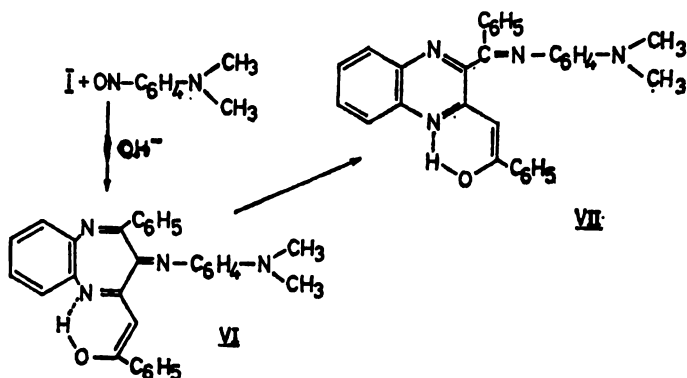


Fig. 2.

and with sodium hydroxide solution it decomposes to the corresponding quinoxaline VII⁴. The signal corresponding to two protons with chemical shift value for the $-\text{CH}_2-$ group in ^1H -nmr spectrum of compound I is not present in the spectrum of its condensation product VII.

In the mass spectrum of compound VII, the molecular ion diminished by 15, 29, 105 and 135 mass units. The eliminated masses correspond to CH_3 , $\text{C}-\text{OH}$, ArCO and $\text{HN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ions. The base peak in the spectrum VII (m/z 355) which further loses of the C_7H_4 ion, indicated the condensation of *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline on methylene group of the 1,5-benzodiazepine ring which is transformed into the quinoxaline derivative.

The absence of $\text{C}-\text{H}$ stretching bands (2941 and 2843 cm^{-1}) of the methylene group in the ir spectra of compound VII and the presence of characteristic vibrations in the regions $1620-1350\text{ cm}^{-1}$ and $810-680\text{ cm}^{-1}$ ¹¹ supported the quinoxaline form VII.

From the present investigations the synthesized new 1,5-benzodiazepines (I-V) correspond to the B structure.

EXPERIMENTAL

Melting points were determined on a Kofler heating microscope and are uncorrected. Ir spectra were taken on a Perkin-Elmer 257 spectrophotometer in KBr pellets. ^1H -nmr spectra were recorded on Varian A-60A and JEOL FX-900 spectrometers, mass spectra on Varian CH-7 and CEC 21-110 C spectrometers.

Synthesis of 2-(β-hydroxystyryl)-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine (I)

0.216 g (2 mmol) of *o*-phenylenediamine is dissolved in boiling ethanol (10 ml). The 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione¹¹ (0.532 g in 35 ml ethanol/35 ml acetic acid) is added and refluxed for 5 h. The reaction mixture was kept at room temperature overnight and 100 g of ice was added. The precipitate was filtered off, washed with water. By recrystallization from chloroform/ethanol (1:1), 0.347 g (51.3%) of yellow-white substance was obtained; m. p. 185–7°. Ir (ν , cm^{-1}) 3448, 3060, 2941, 2843, 2340, 1602, 1590, 1570, 1540. MS: m/z (rel. intensity) 338 (M^+ , 100), 233(56), 194 (48), 91 (4), 65 (3), 105 (54), 77 (48), 51 (7).

$C_{23}H_{18}N_2O$ calc. C 81.63 H 5.36 N 8.28

(338.41) found C 81.38 H 5.63 N 8.49

Synthesis of 2-(β-hydroxy-p-methylstyryl)-4-p-tolyl-3H-1,5-benzodiazepine (II)

0.295 g (1 mmol) 1,2-Di(*p*-tolyl)-1,3,5-pentanetrione¹² is dissolved in 30 ml of boiling acetic acid and solution of *o*-phenylenediamine (0.108 g; 1 mmol) in ethanol (10 ml) is added. The reaction is refluxed for 3 h, allowed to cool and poured on 100 g ice with 60 ml water. By recrystallization from from chloroform/ethanol (1:1) 0.157 g (42.8%) of yellow crystalline substance is obtained; m. p. 178–180°. Ir (ν , cm^{-1}) 3440, 3048, 2900, 2873, 2309, 1602, 1584, 1563, 1534. MS: m/z (rel. intensity) 366 (M^+ , 100), 247 (89), 208 (28), 91 (56), 65 (30); 119 (92), 91 (56), 65 (30).

$C_{25}H_{22}N_2O$ calc. C 81.94 H 6.05 N 7.64

(366.46) found C 82.11 H 6.33 N 7.77

Synthesis of 2-biphenyl-4-(β-hydroxy-p-phenylstyryl)-3H-1,5-benzodiazepine (III)

The preparation of the compound (III) is analogous to that of the compound (I). From 0.210 g (0.5 mmol) 1,5-dibiphenyl-1,3,5-pentanetrione¹² and 0.054 g (0.5 mmol) *o*-phenylenediamine a yellow-orange powdery product is obtained; m. p. 245. Yield 0.123 g (50%). Ir (ν , cm^{-1}) 3500, 3076, 2900, 2309, 1618, 1584, 1562, 1531. M. S: m/z (rel. intensity) 490 (M^+ , 41), 309 (38), 270 (25), 91 (13), 65 (9); 181 (100), 153 (50), 127 (13), 77 (28).

$C_{35}H_{26}N_2O$ calc. C 85.69 H 5.34 N 5.71

(490.60) found C 85.89 H 5.57 N 5.57

Synthesis of 2-(β-hydroxystyryl)-7,8-dimethyl-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine (IV)

The preparation is analogous to that of compound I. From 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione (0.533 g; 2 mmol) and 4,5-dimethyl-*o*-phenylenediamine (0.277 g; 2 mmol) in 25 ml ethanol/25 ml glacial acetic acid a yellow crystalline substance was obtained; m. p. 230–1. Yield 0.318 g (43.4%). Ir (ν , cm^{-1}) 3480, 3050, 3020, 2960, 2930, 2340, 1592, 1585, 1552, 1525. M. S: m/z (rel. intensity) 366 (M^+ , 100), 261 (63), 222 (26); 105 (73), 77 (93), 51 (16).

$C_{25}H_{22}N_2O$ calc. C 81.94 H 6.05 N 7.64

(366.46) found C 81.25 H 6.21 N 7.88

Synthesis of 7,8-dichloro-2-(β-hydroxystyryl)-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine (V)

0.266 g (1 mmol) of 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione is dissolved in boiling ethanol (15 ml) and glacial acetic acid (15 ml). The solution of 4,5-dichloro-*o*-phenylenediamine [0.238 g (1.3 mmol in 15 ml ethanol)] is added. Heating at boiling temperature for 5 h yields pale yellow crystals which, when recrystallized from ethanol/chloroform have m. p. 224–5. The yield was 0.199 g (49%). Ir (ν , cm^{-1}) 3460, 3060, 2980, 2320, 1600, 1580, 1555, 1528. MS: m/z (rel. intensity) 406 (M^+ , 33), 301 (25), 262 (15), 105 (76), 77 (100), 51 (32).

$C_{23}H_{16}N_2OCl_2$ calc. C 67.83 H 3.96 N 6.88

(406.30) found C 67.96 H 4.15 N 7.06

*Condensation of 2-(β -hydroxystyryl)-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine with
N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline (VII)*

To a solution of N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline (0.045 g, 0.3 mmol) and 1,5-benzodiazepine (I) 0.102 g, 0.3 mmol) in ethanol (20 ml) a few drops of ethanolic sodium hydroxide solution (30%) are added. The reaction mixture is stirred and heated under reflux for 20 min. After cooling, the resulting mixture is filtered. Evaporation of the solvent in vacuo gives the crude brown product (0.161 g) which is recrystallized from chloroform/ethanol and washed with ether to give a dark-red powder. Yield 0.056 (40%); m. p. 225–6. Ir (ν , cm^{-1}) 3400, 2800, 2350, 1610, 1580, 1540, 1510, 1475, 1440, 1360, 810, 770–730, 685. $^1\text{H-nmr}$ (CDCl_3): 2.88 (CH_3 , s), 6.5 ($-\text{CH}=\text{s}$), 7.02–8.05 (arom. H, complex), 13.02 (OH , s) ppm. MS (250°): m/z (rel. intensity) 470 (M^+ , 56), 455 (14), 441 (6), 365 (22), 335 (100), 247 (20), 135 (33), 105 (23), 77 (24), 51 (13).

C ₂₁ H ₂₆ N ₄ O calc.	C 79.13	H 5.57	N 11.91
(470.57) found	C 79.33	H 5.57	N 11.61

I Z V O D

SINTEZA I STRUKTURA NOVIH 1,5-BENZODIAZEPINA IZ 1,5-DIARIL-1,3,5-PENTANTRIONA I FENILENDIAMINA

IVANA SUŠNIK - RYBARIKI, NEVENKA FILIPOVIĆ - MARINIĆ, DRAŠKO

BATURIĆ i MARIJAN LAČAN

*Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6/VI,
41000 Zagreb.*

Kondenzacijom o-fenilendiamina ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$) sa 1,5-diaril-1,3,5-pentantrionima ($\text{Ar} = \text{fenil}, p\text{-tolil}$ i bifenilil) dobiveni su 2-aril-4-(β -hidroksistil)-3H-1,5-benzodiazepini I – V. Reakcijom N,N-dimetil-p-nitrosoanilina sa 2-fenil-4-(β -hidroksistiril)-3H-1,5-benzodiazepinom u alkalnom mediju dobiven je kinoksalinski derivat VII. Struktura dobivenih spojeva razmatrana je na temelju njihovih infracrvenih i masenih spektara, te spektara $^1\text{H-nuklearne}$ magnetske rezonancije.

REFERENCES

1. M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski, *Bull. Soc. Chim. Technolog., Sarajevo* **21/22**, 35 (1973–74).
2. M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski, *Ibid.* **23/24**, 15 (1975–76).
3. J. Thiele, G. Steimmig, *Chem. Ber.* **40**, 935 (1907)
4. J. A. Baltrop, C. G. Richards, D. M. Russell, G. Ryback, *J. Chem. Soc.* 1132 (1959)
5. C. W. Dudley, T. N. Huckerby, C. Oldham, *J. Chem. Soc. (A)* 2605 (1970)
6. P. W. Hunter, G. A. Webb, *Tetrahedron* **29**, 147 (1973)
7. V. D. Orlov, N. N. Kolos, S. M. Desenko, V. F. Lavrushin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **6**, 830 (1982)
8. P. W. Hunter, G. A. Webb, *Tetrahedron* **28**, 5573 (1972)
9. D. H. Williams, J. Fleming, „*Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, p. 181
10. P. Ehrlich, F. Sachs, *Chem. Ber.* **32**, 2341 (1899); F. Sachs, H. Barshall, *Ibid.* **35**, 3307 (1902)
11. G. W. H. Cheeseman, in „*Advances in Heterocyclic Chemistry*“, Ed. by Katritzky, Academic Press, New York, **2**, 243 (1963)
12. K. Balenović, R. Munk, *Arhiv kemije* **18**, 41 (1946)
13. St. Koprivanec, *Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology, University of Zagreb, 1965.

TOPOLOGICAL FORMULAS FOR TOTAL π -ELECTRON ENERGY OF
BENZENOID HYDROCARBONS — A COMPARATIVE STUDY¹

IVAN GUTMAN, LJILJANA NEDELJKOVIĆ and ALEKSANDAR V. TEODOROVIĆ

*Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. B. 60,
YU-34000 Kragujevac, Yugoslavia*

(Received 31 May 1983)

Twenty-three topological formulas for total π -electron energy (E) are tested, using the exact HMO values for E of 106 benzenoid hydrocarbons. The formulas considered depend on three invariants of the molecular graph: number of vertices (n), number of edges (m) and number of perfect matchings (K). The results obtained are collected in eqs. (1)–(23) and in Table I. The formulas having the simplest algebraic structure are found to be also the most reliable in reproducing E .

The problem of the dependence of the total π -electron energy (E) of unsaturated conjugated compounds attract the attention of theoretical chemists almost half a century². As a result of numerous investigations, a variety of approximate topological formulas for E has been proposed. Surprisingly, however, not much was known about the accuracy of such formulas i. e. about their value in practical applications.

In the present work we report a systematic numerical study of topological formulas for E . We examined 23 formulas, which were claimed to reproduce E of benzenoid hydrocarbons, and which depend on the following three topological invariants of the molecular graph³: number of vertices (n), number of edges (m) and number of perfect matchings (K). In the usual chemical terminology^{3,4} n is the number of carbon atoms, m is the number of carbon-carbon bonds and K is the number of Kekulé structural formulas of the corresponding benzenoid hydrocarbon. All these invariants are easily evaluated from the molecular graph⁴.

RESULTS

The topological formulas listed below contain no, one, two, three or four empirical parameters: eqs. (1), (2) — (7), (8) — (15), (16) — (18) and (19)–(23), respectively. These parameters have been determined by least squares fitting, using the exact Hückel molecular orbital total π -electron energies of 106 benzenoid hydrocarbons (50 cata-condensed and 56 peri-condensed) from the book⁵. Only molecules with non-zero Kekulé structure count have been considered. Exceptional-ly, the parameters in eqs. (20)–(23) are those proposed in the literature (see Table I).

TABLE I. Results of numerical testing of formulas (1)–(23) for 106 benzenoid hydrocarbons⁵; * benzene excluded; ** results obtained using the E values of 50 cata-condensed benzenoid systems⁵

Formula no.	No. of empirical parameters	Mean error (%)	Max. error observed* (%)	Correlation coefficient	Ref.
1	0	0.74	1.8		6, 7
2	1	0.42	1.6	0.999990	8, 9
3	1	0.48	1.6	0.99998	10
4	1	0.78	2.9	0.99997	11, 12
5	1	0.85	4.3	0.99996	13
6	1	1.07	4.6	0.99990	13
7	1	1.32	4.3	0.99989	12
8	2	0.30	1.0	0.9998	8
9	2	0.35	1.3		7, 8
10	2	0.37	2.4	0.9998	11, 12
11	2	0.44	1.5	0.9997	9, 10
12	2	0.55	2.0	0.9995	13
13	2	0.63	2.4		12
14	2	0.99	4.4	0.998	13
15	2	1.04	3.9	0.998	12
16	3	0.30	0.8		7, 8
17	3	0.32	1.1		12
18	3	0.47	1.8		14
19	4	0.10	0.6		15
20	4	0.14	0.6		16
21	4	0.59	2.1		17
22**	4	0.04	0.2		11
23**	4	0.13	0.4		16

$$E = n + m/3 \quad (1)$$

$$E = 0.908 (2 m n)^{1/2} \quad (2)$$

$$E = 1.007 [(n/2) \sqrt{4m/n + 2 K^{4/n}}] \quad (3)$$

$$E = 0.940 U \quad (4)$$

where

$$U = 2(mq)^{1/2} + 2K(q/m)^{1/2}$$

and

$$q = n/2 - 1$$

$$E = 1.165 [(2 m n)^{1/2} - (A B^3)^{1/4}] \quad (5)$$

where

$$A = (n/2) \cdot \ln(2m/n) - 2 \ln K$$

and

$$B = (n - 2) m^2 / (2n) - (m^2 - 9m + 6n) / 2$$

$$E = 1.021 [n + \sqrt{2(m - n/2) \ln K}] \quad (6)$$

$$E = 1.054 L \quad (7)$$

where

$$L = 2T + 2q(K/T)^{1/q}$$

and

$$T = \sqrt{m - q \left[\frac{K^2}{m - q(K^2/m)^{1/q}} \right]^{1/q}}$$

$$E = 0.899 (2mn)^{1/2} + 0.426 \quad (8)$$

$$E = 0.833 n + 0.479 m \quad (9)$$

$$E = 0.912 U + 1.193 \quad (10)$$

$$E = 1.015 [(n/2) \sqrt{4m/n + 2K^{4/n}}] - 0.317 \quad (11)$$

$$E = 1.193 [(2mn)^{1/2} - (AB^3)^{1/4}] - 0.959 \quad (12)$$

$$E = 1.876 (mq)^{1/2} + 3.946 K(q/m)^{q/2} \quad (13)$$

$$E = 1.037 [n + \sqrt{2(m - n/2) \ln K}] - 0.627 \quad (14)$$

$$E = 1.091 L - 1.377 \quad (15)$$

$$E = 0.714 n + 0.566 m + 0.395 \quad (16)$$

$$E = 1.804 (mq)^{1/2} + 0.421 K(q/m)^{q/2} + 1.686 \quad (17)$$

$$E = 1.379 n + 0.585 \ln K + 0.747 \quad (18)$$

$$E = 0.760 n + 0.494 m + 0.342 [n (\ln K)^5]^{1/6} + 0.115 \quad (19)$$

$$E = 0.442 n + 0.788 m + 0.34 K (0.632)^{m-n} \quad (20)$$

$$E = R/S + R^3 T/S^4 \quad (21)$$

where

$$R = 0.956 n + 2.326 m + 2 \ln K$$

$$S = 3 cm/n + 1.810, \quad c = 0.422$$

$$T = c/n^2$$

$$E = 5.7167 h + 1.6287 + 0.4945 K \exp(-0.4355 h) \quad (22)$$

$$E = 5.708 h + 1.672 + 0.538 K \exp(-0.459 h) \quad (23)$$

where $h = (n - 2)/4$ is the number of hexagons. Eqs. (22) and (23) hold only for cata-condensed benzenoid systems.

The mean error, the maximal error observed, the correlation coefficient (where it exists) and the reference to literature sources of all these formulas are collected in Table I.

DISCUSSION

An unexpected conclusion follows from Table I, namely that the topological formulas for E having the simplest algebraic structure are in the same time most accurate. In particular, the McClelland-type⁸ expressions (2) and (8), containing the term $(2mn)^{1/2}$ are found to be the best one- and two-parametric formulas. The best three-parametric formula is eq. (16), which is a linear function of m and n . Surprisingly, neither (2) nor (8) nor (16) contain terms depending on the number of Kekulé structures.

Our analysis shows that McClelland's formula is much better than it has been assumed previously. (For example, in Ref. 3 is stated that „ m and n determined not less than 95% of E “.) On the basis of eqs. (2) and (8) we can now claim that m and n determine not less than 99% of E , at least in the case of benzenoid hydrocarbons.

An approximate formula for E can be considered as numerically fully satisfactory if it reproduces E with an absolute error of 0.1 or less. Since benzenoid hydrocarbons being of chemical interest have total π -electron energies not greater than 50, a topological formula of desired accuracy should have a mean error of some 0.1% or less. From Table I is seen that only the four-parametric formulas (19), (20), (22) and (23) meet this requirement. On the other hand, several previously proposed approximations for E proved to be quite inadequate; their use in practical applications should be avoided.

APPENDIX

Let x_1, x_2, \dots, x_n be the eigenvalues of a benzenoid graph (labelled in non-increasing order). Then the following relations hold⁴

$$\sum_{i=1}^{n/2} x_i^2 = m \quad \text{and} \quad \prod_{i=1}^{n/2} x_i = K \quad (\text{A-1})$$

and the HMO total π -electron energy of the corresponding hydrocarbon is given by

$$2 \sum_{i=1}^{n/2} x_i \quad (\text{A-2})$$

A class of approximate topological formulas for E can be obtained by choosing $x_1 = x_2 = \dots = x_p = a$ and $x_{p+1} = x_{p+2} = \dots = x_{n/2} = b$, such that the conditions (A-1) are satisfied. It has been demonstrated elsewhere¹² that for $p = 0$, $p = 1$ and $p = n/2 - 1$ the expression (A-2) becomes equal to $(2mn)^{1/2}$, L and U , respectively, which then results in the approximate formulas (2), (3), (7), (8), (10) and (15).

In addition to the above three cases, the parameters a and b can be explicitly determined also for the choice $p = n/4$, namely, the equations

$$\frac{n}{4}(a^2 + b^2) = m \quad \text{and} \quad (ab)^{n/4} = K$$

have the following solution

$$a = \left[(2m/n) + \sqrt{(2m/n)^2 - K^8/n} \right]^{1/2}$$

$$b = \left[(2m/n) - \sqrt{(2m/n)^2 - K^8/n} \right]^{1/2}$$

which substituted back into (A-2) give the expression

$$\frac{n}{2} \sqrt{\frac{4m}{n} + 2K^4/n}$$

This is the theoretical basis of eqs. (3) and (11).

ИЗВОД

КОМПАРАТИВНА СТУДИЈА ТОПОЛОШКИХ ФОРМУЛА ЗА УКУПНУ π -ЕЛЕКТРОНСКУ ЕНЕРГИЈУ БЕНЗЕНОИДНИХ УГЉОВОДНИКА

ИВАН ГУТМАН, ЉИЉАНА НЕДЕЉКОВИЋ и АЛЕКСАНДАР В. ТЕОДОРОВИЋ

Природно-математички факултет у Крагујевцу

Испитане су 23 тополошке формуле за укупну π -електронску енергију (E) користећи тачне НМО вредности за E за 106 бензеноидних угљоводоника. Разматране су формуле које зависе од три инваријанте молекулског графа: броја чворова (n), броја грана (m) и броја савршених спаривања (K). Добијени резултати су приказани једначинама (1)–(23) и таблицом I. Формуле које имају најједноставнију алгебарску структуру истовремено и најтачније репродукују E .

(Примљено 31. маја 1983)

REFERENCES

1. Paper XXVII in the series „Topological properties of benzenoid systems”. Part XXVI see ref. 12
2. For review of topological properties of total π -electron energy see: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 761 (1978)
3. A. Gravas, I. Gutman, N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*”, Springer-Verlag, Berlin 1977
4. For review of topological properties of benzenoid hydrocarbons see: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 453 (1982)
5. R. Zahradnik, J. Pancir, „*HMO Energy Characteristics*”, Plenum, New York 1970
6. A. L. Green, *J. Chem. Soc.*, 1886 (1956)
7. G. G. Hall, *Internat. J. Math. Educ. Sci. Technol.* **4**, 233 (1973)

8. B. J. McClelland, *J. Chem. Phys.* **54**, 640 (1971)
9. D. A. Bochvar, I. V. Stankevich, *Zh. Strukt. Khim* **21**, 61 (1980)
10. See the Appendix
11. I. Gutman, S. Petrović, *Chem. Phys. Letters*, in press
12. I. Gutman, A. V. Teodorović, Lj. Nedeljković, submitted for publication
13. I. Gutman, *J. Chem. Phys.* **66**, 1652 (1977)
14. P. C. Carter, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 597 (1949)
15. I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* **48**, 297 (1976)
16. G. G. Hall, *Inst. Math. Appl.* **17**, 70 (1981)
17. I. Gutman, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *Tetrahedron* **31**, 143 (1975).

NEW SOLUTIONS FOR THE KINETIC MODEL OF
 HOMOGENEOUS NUCLEATION. II. APPROXIMATE CALCULATIONS

LJILJANA KOLAR-ANIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
 YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 April 1983)

The steady-state rate of nucleation, the concentration of clusters and the rate constant of nucleation are evaluated approximately when the upper limit of the sums appearing in the expressions does not tend to infinity. These basic assumptions follow the usual ones applied in the kinetic theory of nucleation.

In a previous article¹ it was shown that the steady-state rate of nucleation (I) and the steady-state concentration of clusters of different sizes (f_i) can be expressed by the following expressions

$$I = \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} C_j n_j \right)^{-1} \quad (1)$$

and

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + I \sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j} \quad (2)$$

where

$$G = i^* \quad (3)$$

By i^* was denoted the number of molecules in the cluster of critical size which corresponded to the one with the highest energy of activation²⁻⁴. By n_i was denoted the equilibrium concentration of the clusters consisting of i molecules and by C_i the corresponding condensation constant²⁻⁴.

Equations (1) and (2) are very complicated for direct analytical calculations except by a computer. There is an approximate way of calculation of these expressions when $G \rightarrow \infty$ ⁵⁻⁷. However, it cannot be applied directly in the case when $G = i^*$. Such calculations are our aim in the following.

Approximate calculations of the rate of nucleation and the concentration of clusters

First we rewrite expression (2) in a more appropriate form for further

calculation. Adding and substituting an expression $I \sum_{j=1}^{i-1} 1/C_j n_j$ to eq. (2) and taking expression (1) for I , it follows immediately

$$\frac{j_i}{n_i} = \frac{f_1}{n_1} - I \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{C_j n_j} \quad (4)$$

In both basic equations [(1) and (4)] the problem is to find an analytical solution of

$$\Phi(i) = \sum_{j=1}^i \frac{1}{C_j n_j} \quad (5)$$

which is usually approximated by the integral

$$\Phi(i) \approx \int_1^i \frac{dj}{C(j) n_1 \Xi(j) \exp[-\Delta F(j)/kT]} \quad (6)$$

Here n_j is substituted by its exact expression

$$n_j = n_1 \Xi_j \exp[-\Delta F(j)/kT] \quad (7)$$

where Ξ_j is the internal partition function of the cluster of j molecules and $\Delta F(j)$ the free energy of formation of a cluster.

As $\Delta F(j)$ has a sharp maximum at $j = i^*$, the equilibrium critical cluster size, we can expand:

$$\Delta F(j) \approx \Delta F(i^*) + \frac{1}{2} (j - i^*) \left[\frac{\partial^2 \Delta F(j)}{\partial j^2} \right]_{j=i^*} \quad (8)$$

and approximate the integral in (6) by

$$\Phi(i) \approx \frac{\exp[\Delta F(i^*)/kT]}{n_1 C(i^*) \Xi(i^*)} \int_1^i \exp \left[-\frac{\gamma}{2kT} (j - i^*)^2 \right] dj, \quad (9)$$

where

$$\gamma = - \left[\frac{\partial^2 \Delta F(j)}{\partial j^2} \right]_{j=i^*} = \frac{2}{9} a_0 \sigma (i^*)^{-4/3} \quad (10)$$

and $C(j) \Xi(j) \approx C(i^*) \Xi(i^*)^{5,8}$.

Substituting $n_1 \Xi(i^*) \exp[-\Delta F(i^*)/kT]$ by $n(i^*)$ and $(\gamma/2kT)^{1/2}(j-i^*)$ by y , we obtain

$$\Phi(i) = \frac{1}{C(i^*) n(i^*)} \left(\frac{2kT}{\gamma} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{(\gamma/2kT)^{1/2} (i-i^*)} \exp(-y^2) dy, \quad (11)$$

where the lower limit: $(\gamma/2kT)^{1/2}(i-i^*)$ is shifted to $-\infty$.

By definition of the complementary error function

$$\text{erfc } x = 2\pi^{-1/2} \int_x^{\infty} \exp(-y^2) dy, \quad (12)$$

where

$$\text{erfc}(-\infty) = 2 \quad (13)$$

we easily find

$$\Phi(i) = \frac{1}{C(i^*) n(i^*)} \left(\frac{\pi kT}{2\gamma} \right)^{1/2} \{2 - \text{erfc}[(\gamma/2kT)^{1/2} (i - i^*)]\}. \quad (14)$$

Or, by using the error function:

$$\text{erf } x = 1 - \text{erfc } x \quad (15)$$

the last expression yields:

$$\Phi(i) = \frac{1}{C(i^*) n(i^*)} \left(\frac{\pi kT}{2\gamma} \right)^{1/2} \{1 + \text{erf}[(\gamma/2kT)^{1/2} (i - i^*)]\}. \quad (16)$$

Now, the steady-state rate of nucleation defined by eq.(1) for arbitrary G is:

$$I = \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) [\Phi(G-1)]^{-1} \quad (17)$$

where

$$\Phi(G-1) = \frac{1}{C(i^*) n(i^*)} \left(\frac{\pi kT}{2\gamma} \right)^{1/2} \{1 + \text{erf}[(\gamma/2kT)^{1/2} (G - i^* - 1)]\}. \quad (18)$$

If G is equivalent to the equilibrium critical cluster size i^* , we obtain for the rate of nucleation an approximate expression:

$$I = \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{i^*}}{n_{i^*}} \right) C_{i^*} n_{i^*} \left(\frac{2\gamma}{\pi kT} \right)^{1/2} \{1 - \text{erf}[(\gamma/2kT)^{1/2}]\}^{-1}, \quad (19)$$

since, by definition

$$\text{erf}(-x) = -\text{erf } x. \quad (20)$$

The numerical value of the factor $(\gamma/2kT)^{1/2}$ is typically in the order of 10^1 to 10^{-2} . Hence, the numerical value of the expression in the curly brackets is

close to one. Therefore, in such approximate calculations it can be subtracted giving the expression for I as follows

$$I \approx \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{i^*}}{n_{i^*}} \right) \left(\frac{2\gamma}{\pi k T} \right)^{1/2} C_{i^*} n_{i^*}. \quad (21)$$

Thus, if the value of f_{i^*} is known, the rate of nucleation is approximately given by eq. (21).

The last expression can be written in the form

$$I \approx 2 \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{i^*}}{n_{i^*}} \right) Z_{i^*} C_{i^*} n_{i^*}, \quad (22)$$

where

$$Z_{i^*} = (\gamma/2\pi kT)^{1/2} \quad (23)$$

is the quantity known as the Zeldovich factor^{2,5}.

Similarly, the steady-state concentration of the clusters of size i , which is:

$$f_i = n_i [f_1/n_1 - I \Phi(i-1)], \quad (24)$$

can be evaluated by eq. (16) as follows:

$$f_i \approx n_i \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{I}{C_{i^*} n_{i^*}} \left(\frac{\pi k T}{2\gamma} \right)^{1/2} \{1 + \operatorname{erf} [(\gamma/2kT)^{1/2}(i-i^*-1)]\} \right). \quad (25)$$

Here f_i is expressed as a function of the parameter I . Substituting I by eq. (21), we obtain f_i as a function of the parameter f_{i^*}/n_{i^*} :

$$f_i \approx n_i \left(\frac{f_1}{n_1} - \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{i^*}}{n_{i^*}} \right) \{1 + \operatorname{erf} [(\gamma/2kT)^{1/2}(i-i^*-1)]\} \right). \quad (26)$$

Comparison of the solutions with the ones when $G \rightarrow \infty$

In the previous article¹ it was shown that the equations for the rate of nucleation and the concentration of clusters [(1) and (3) or (4)] are mathematically selfconsistent for any G . Therefore, we can compare our approximately calculated quantities [eqs. (22) and (26)] when $G = i^*$ with the corresponding ones when $G \rightarrow \infty$. By the same procedure in the last case we obtain*

$$I(G \geq 2i^*) \approx \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) Z_{i^*} C_{i^*} n_{i^*} \quad (27)$$

and

* In the literature² the quantity $G = 2i^*$ is assumed as the infinite one.

$$f_i \approx n_i \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) \{ 1 + \operatorname{erf} [(\gamma/2kT)^{1/2} (i - i^* - 1)] \} \right). \quad (28)$$

These solutions are equivalent with the ones in ref. 7.

By comparison of eqs (27) and (22) it follows that

$$2 \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{i^*}}{n_{i^*}} \right) = \frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G}, \text{ for } G \geq 2i^*. \quad (29)$$

In the literature it is always $f_1 = n_1^{2-4}$. Then, in the limit when $f_G/n_G \rightarrow 0$, from eq.(29) it ought to be that $f_{i^*}/n_{i^*} \rightarrow 0.5$. By exact calculation of f_{i^*}/n_{i^*} the same result is obtained. This is illustrated in Table I, where f_{i^*}/n_{i^*} is presented for different I at two values for the supersaturation ratio: $S = 4.91$ and $S = 9.24$. For better comparison, the adequate values for f_i/n_i at $i = 71$ and 72 in the first case and $i = 47$ and 48 in the second case are shown. The exact minimums for corresponding equilibrium concentrations are somewhere between these numbers.

TABLE I. The ratio f_{i^*}/n_{i^*} calculated by eq. (29) for different values of parameter I at $S = 4.91$ and $S = 9.24$. The values f_G/n_G where G is 144 in the first case and 96 in the second one, are taken from corresponding exact numerical calculations by eq. (1) with $f_1/n_1 = 1$. I is in unit: droplets/cm³

Water,	$S = 4.91,$	$T = 263.2 \text{ K},$	$I_{\max} = 0.999$	droplets/cm ³ s
I	f_{i^*}/n_{i^*}	f_{72}/n_{72}	f_{71}/n_{71}	
0.01	0.995	0.995	0.995	
0.1	0.950	0.949	0.952	
0.3	0.850	0.846	0.857	
0.6	0.700	0.692	0.713	
0.8	0.600	0.590	0.618	
0.99	0.504	0.493	0.527	

Water,	$S = 9.24,$	$T = 233.2 \text{ K},$	$I_{\max} = 51.6$	droplets/cm ³ s
I	f_{i^*}/n_{i^*}	f_{48}/n_{48}	f_{47}/n_{47}	
1	0.990	0.990	0.991	
10	0.903	0.902	0.912	
20	0.806	0.804	0.824	
35	0.661	0.657	0.691	
50	0.515	0.510	0.559	
51.5	0.500	0.496	0.546	

In the last case, that is when $f_1 = n_1$, and $f_{i^*}/n_{i^*} \rightarrow 0.5$, the rate of nucleation tends to its maximal value

$$I \rightarrow I_{\max} \approx Z_{i^*} C_{i^*} n_{i^*} \approx 2 Z_{i^*} C_{i^*} f_{i^*}. \quad (30)$$

Finally, if we represent the rate of nucleation by the equation¹

$$I = k_{i^*} f_{i^*}, \quad (31)$$

we can express the rate constant k_{i^*} at which molecules cross the energetic barrier of the process considered, or equivalently, the rate constant of the appearance of liquids in our kinetic scheme, in terms of the quantities evaluated above. From eqs.(31) and (22) with the condition $f_1 = n_1$ it follows

$$k_{i^*} = I/f_{i^*} \approx 2(n_{i^*}/f_{i^*} - 1) Z_{i^*} C_{i^*}. \quad (32)$$

When $I \rightarrow I_{\max}$, and $f_{i^*}/n_{i^*} \rightarrow 0.5$, then $k_i \rightarrow k_{i^*}^{\max}$

where

$$k_{i^*}^{\max} \approx 2 C_{i^*} Z_{i^*}. \quad (33)$$

Thus, the maximal rate constant at which molecules cross the energetic barrier of reaction differs from the corresponding condensation constant for the factor of $(2 \gamma/\pi kT)^{1/2}$.

ИЗВОД

НОВА РЕШЕЊА ЗА КИНЕТИЧКИ МОДЕЛ ХОМОГЕНЕ НУКЛЕАЦИЈЕ. II. АПРОКСИМАТИВНА РАЧУНАЊА

ЉИЉАНА КОЛАР - АНИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б. бр. 550,
11001 Београд*

Брзина нуклеације, концентрација гроздова (кластера) и константа брзине нуклеације за процес у устаљеном стању су израчунате приближном методом за случај када горња граница суме која се појављује у овим изразима не тежи бесконачности. Основне претпоставке одговарају уобичајенима у кинетичкој теорији нуклеације.

(Примљено 6. априла 1983)

REFERENCES

1. Lj. Kolar-Anić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 595 (1982)
2. F. F. Abraham, „*Homogeneous Nucleation Theory*” Academic Press, New York 1974
3. A. C. Zettlemoyer, ed., „*Nucleation Phenomena*” Elsevier, Amsterdam 1977
4. J. J. Burton in: „*Statistical Mechanics*”, Part A: „*Equilibrium Techniques*”, ed. by B. J. Berne, Plenum Press, New York 1977
5. J. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. (URSS)* **18**, 1 (1943)
6. E. R. Cohen, *J. Statist. Physics* **2**, 147 (1970)
7. Lj. Kolar-Anić, R. Balescu, *Chem. Phys.* **46**, 281 (1980)
8. J. E. McDonald, *Am. J. Phys.* **32**, 31 (1963).

INFRARED INVESTIGATION OF ADSORBED CO₂ ON FAUJASITE TYPE ZEOLITES EXCHANGED WITH TRANSITION METAL IONS

VUKOSAVA M. RADAČ, UBAVKA B. MIOČ, TAJTANA S. ČERANIĆ
and TIHOMILA M. LUKIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 26 May 1983)

The behaviour of sorbed CO₂ on faujasite type zeolites (X, Y) exchanged with Zn(II) and Cd(II) ions was investigated. The interaction of CO₂ molecules with the zeolite surface was followed by IR spectroscopy in the spectral range of 1600–1300 cm⁻¹. By comparing the spectra of zeolites treated in air and in CO₂ atmosphere it was shown that the concentration of CO₂ from air yields absorption bands of similar intensity as those obtained for pure CO₂.

The behaviour of adsorbed CO₂ on faujasite type (X, Y) zeolites exchanged with ions of monovalent or bivalent ions has been investigated by several authors¹⁻⁴, using IR spectroscopy as the method of analysis. They noticed that the interaction of CO₂ with the zeolite surface occurs by means of two types of sorption: adsorption and chemisorption. Recently, Jacobs *et al.*⁵ carried out a systematic investigation of the influence of the degree of ion exchange of Ca(II) and Mg(II) in the case of Y zeolites on IR spectra after CO₂ adsorption, in order to determine the distribution of these cations in the zeolite framework. The same authors⁶ also extended the investigations of CO₂ adsorption to X zeolites exchanged with mono- or bivalent metals. They showed the different influence of the investigated ions and the influence of the degree of exchanged ions on the IR spectra after the adsorption of CO₂ molecules.

In the present work the behaviour of sorbed CO₂ on isostructural NaX and NaY zeolites exchanged with transition metal cations Zn(II) and Cd(II) was studied. The interaction of CO₂ with the zeolite surface yielded IR bands in the region of 1600–1300 cm⁻¹. Through these bands, the behaviour of the zeolites samples was followed.

EXPERIMENTAL

The zeolites ZnX, CdX, ZnY and CdY were prepared by exchanging the Na(I) ion from the original form of NaX (Union Carbide) and NaY (SK-40) zeolite with bivalent Zn(II) and Cd(II) cations. The procedure has been described previously⁷. The unit cell compo-

sition and the extent of exchange were determined by chemical analysis (in brackets: the maximal extent of exchange at room temperature under the given⁸ experimental conditions) and are given in Fig. 1b.

One set of the prepared samples was heated for 7.2×10^3 s in air at the temperatures: 473, 673 and 873 K. Another set was treated in this way: evacuation ($P = 1.33$ to 0.133 Pa), very brief (1.8 to 3.0×10^2 s) at room temperature, introduction of CO_2 ($P = 3.33 \times 10^4$ Pa), heating (rate $10^\circ/\text{min}$) to different temperatures (373, 473, 573 K) and keeping this temperature for 7.2×10^3 s. After cooling, IR spectra were taken with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer using the KBr disc technique.

RESULTS AND DISCUSSION

The spectroscopic investigations of faujasite type zeolites (NaX, NaY) exchanged with transition metal ions (Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Mn) have shown in the IR range of 4000 – 250 cm^{-1} , beside bands characteristic for this type of zeolites, some new bands in the IR range of 1600 – 1300 cm^{-1} . Zn(II) and Cd(II) zeolites were chosen for investigation for several reasons. First, Zn(II) and Cd(II) ions differ in regard to ionic radius size: $r_{\text{Zn}} = 0.074$ nm, $r_{\text{Cd}} = 0.097$ nm. As a consequence of the difference in ionic radii they show different degrees of hydration: the Zn(II) ion hydrates better than the Cd(II) ion. Due to this in the case of the X zeolite with the Cd(II) ion, a high degree of exchange (96.6%) is achieved, while for the Zn(II) ion it is lower (78.4%). Although the radius of the Cd(II) ion is greater than that of the Zn(II) ion, cadmium ions fairly easily penetrate into the small cages (sodalite cages and hexagonal prisms). These two cations also have different electrostatic field strengths: $F_{\text{Zn}} = 51$ V nm^{-1} , $F_{\text{Cd}} = 42$ V nm^{-1} . Due to these differences in their characteristics, certain differences in IR spectra were also recorded. In order to explain the IR spectra obtained for Zn and Cd zeolites it is of interest to get acquainted with the distribution of cation positions in the basic forms of NaX and NaY zeolites.

It is known that in the case of NaX and NaY zeolites three different types of cation positions exist, marked as I and I', II and II' and positions III⁹. Assuming normal distribution of the cation positions, there are 16 type I positions (hexagonal prisms), 32 type II positions (the position of 6-membered oxygen rings of cubooctahedral planes in supercages) and the remainder are positions III (the position of canal walls of the supercage in the centre of 4-membered oxygen rings). Positions I' and II' are located in sodalite cages close to 6-membered oxygen rings opposite to positions I and II. Due to cation-cation repulsion, the possibility of simultaneous occupation of neighbouring positions of the same type I and I' and also II and II' is diminished. Regarding that the charge of the Y lattice is lower (56 cation positions) than that of the X zeolite (86 cation positions), the number of cation positions III in X zeolite supercages is 38, while Y zeolite has eight III positions in the supercages. Cations in position I, I' and II' are not accessible for interactions with any molecules, while cation positions II and III (cations on the supercage surface) are completely open so that adsorbed molecules can approach them.

For the analysis of the obtained spectra it would be desirable to know also the regular distributions of the exchanged Zn(II) and Cd(II) cations in the zeolite framework. Unfortunately, no crystallographic data for Zn and Cd exchanged forms of faujasite type zeolites exists at the moment¹⁰. However, for our considerations earlier investigations of ion exchange of the investigated zeolites^{11–13}

may be helpful. Using data from the cited literature, it is most probable that of the 34 exchanged Zn(II) cations per unit cell in the ZnX zeolite, 24–26 Zn(II) cations share positions II and III in zeolite supercages. The remaining 7–10 cations occupy positions I, I' and II'. In these positions strong coordination with the surrounding oxygens from the zeolite framework is possible¹⁰ and these positions are not accessible to CO₂ molecules. The exchanged ions of transition metals show similar behaviour in regard to occupying positions in the zeolite framework. Therefore, for the Cd(II) ion in CdX zeolite may be accepted a distribution similar to that of the Zn(II) ion in the ZnX zeolite. So, of 42 exchanged Cd(II) cations per unit cell, about 32–34 share positions II and III in zeolite supercages accessible to CO₂ molecules.

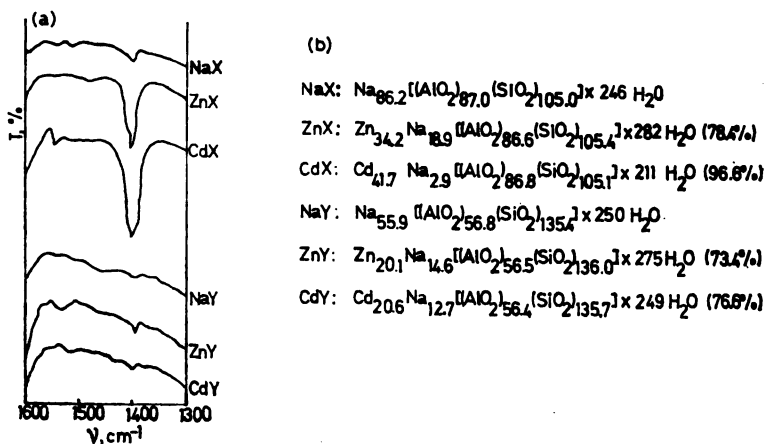


Fig. 1. Room temperature spectra of CO₂ adsorbed on NaX, NaY, and on the exchanged zeolite forms

Very strong bands at about 1400 cm⁻¹ in the spectra of ZnX and CdX at room temperature can be attributed to the adsorbed CO₂, its ν₁ vibration, which normally is not IR active^{2,4}. The process of adsorption is actually an ion-dipole interaction:



The increased electron density in the CO bonds disturbs the linearity of CO₂ which gives rise to the observed band. Fig. 1 illustrated that the existence and intensity of the 1400 cm⁻¹ band depend on the number of cations exchanged per unit cell. Since the CO₂ molecules can not enter the hexagonal prisms and sodalite cages (sites I, I' and II'), the ion-dipole interaction depends only on the number of exchanged cations in the zeolite supercages (sites II and III). Therefore, the more intense band at 1400 cm⁻¹ in the CdX spectrum in regard to ZnX zeolite confirms this fact (Fig. 1a).

In spectra of the ZnY and CdY zeolites recorded at room temperature, the bands at 1400 cm⁻¹ (Fig. 1b) can barely be detected. Both Y zeolites have 20 (ZnY) or 21 (CdY) cations exchanged per unit cell. Due to the very weak intensity

of the bands at 1400 cm^{-1} it is justified to assume that there is hardly any cation in the zeolite supercage (positions II and III) accessible to CO_2 molecules. The exchanged cations mainly occupy positions in sodalite cages and hexagonal prisms (I, I' and II'), so they can not even participate in the interaction with CO_2 molecules. Therefore, the appearance of bands at 1400 cm^{-1} in the case of X and Y zeolites exchanged with Zn(II) and Cd(II) may serve as a qualitative indication of the presence of cations in zeolite supercages, which is of catalytic interest.

By heating the investigated samples in air and in CO_2 atmosphere (Figs 2 and 3), the band at 1400 cm^{-1} for X(Zn, Cd) zeolites weakens, shifts to a higher frequency range and disappears. The weakening and disappearance of the band

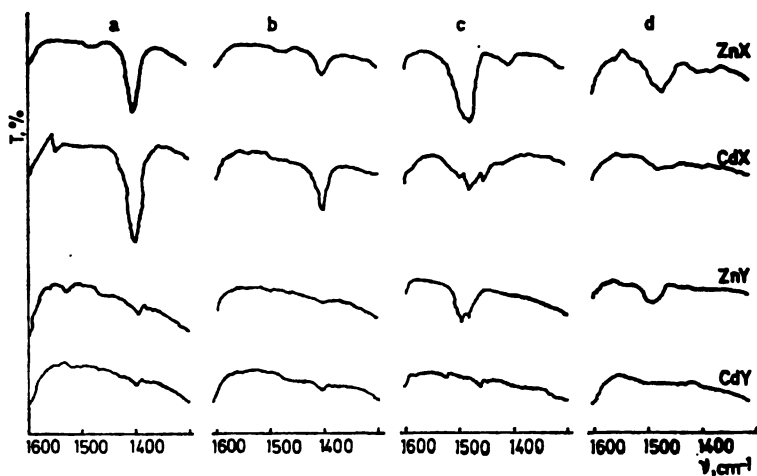


Fig. 2. Spectra of CO_2 adsorbed from air on ZnX, CdX, ZnY and CdY. a) Room temperature, b) 473 K, c) 673 K and d) 873 K

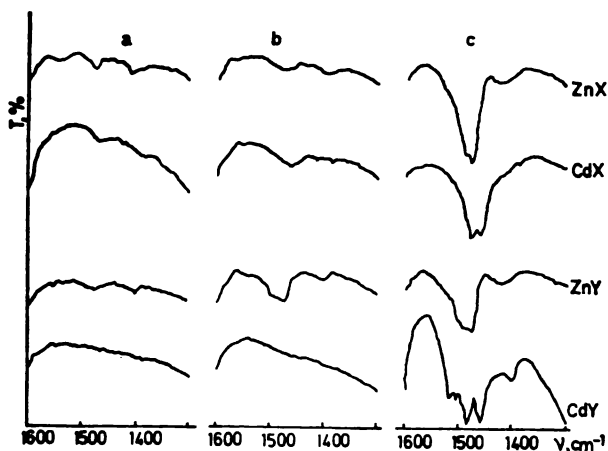
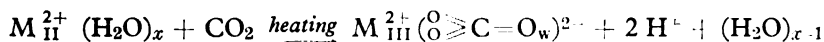


Fig. 3. Spectra of CO_2 ($P = 1.33 - 0.133\text{ Pa}$) adsorbed on ZnX, CdX, ZnY and CdY at: a) 373 K, b) 473 K and c) 573 K

at 1400 cm⁻¹ is not unexpected regarding that it was attributed to physical adsorption between exchanged cations and molecules of CO₂ gas. The absorption band of ZnY zeolites, of weaker intensity, also disappears after heating the samples. In the case of CdY zeolite the band at 1400 cm⁻¹ was not identified, neither for samples heated in air, nor for samples heated in CO₂ atmosphere (Figs 2 and 3). The distribution of exchanged ions at various positions in the zeolite framework is not identical in hydrated and dehydrated samples. The removal of hydrated water by heating provokes the migration of cations toward the internal zeolite structure. The Cd(II) ion is less hydrated than the Zn(II) ion, so that under the same heating conditions and the same number of exchanged ions (20 per unit cell), the Cd(II) ion migrated more easily from its position in the supercage and shows a greater tendency toward occupying „shielded“ positions in the zeolite lattice. At these positions no interaction of Cd(II) ions with molecules of the adsorbate (CO₂) can occur, so therefore, the band at 1400 cm⁻¹, responsible for this process in the CdY zeolite spectrum, does not appear either. Due to this, it appears as if the number of Cd(II) ions is smaller in comparison to the number of exchanged Zn(II) ions. It is possible that in the heating process by removing hydrated water a stronger influence of the electrostatic field strength of the exchanged Zn(II) ion ($F = 51 \text{ V nm}^{-1}$) is felt in regard to the field strength of the Cd(II) ion ($F = 42 \text{ V nm}^{-1}$).

Besides absorption bands at 1400 cm⁻¹, after heating the samples in air and in CO₂ atmosphere at various temperatures, two to three new bands are noted at a higher frequency range of 1550–1450 cm⁻¹, which indicates new interactions of CO₂ molecules, which by means of CO₂ chemisorption to the zeolite surface leads to the formation of various carbonate species. Evans and Whateley¹⁴ indicated this while investigating characteristic IR spectra originating from the interaction of CO₂ molecules with the metal oxide surface. It is considered that in the formation of the chemisorbed carbonate complex the electrostatic field strength of the exchanged bivalent cation has an important role. A strong cation electrostatic field polarizes the CO₂ molecule previously adsorbed on the cation. In this way the highly polarized CO₂ molecule is able to react with the neighbouring oxygen and forms a carbonate structure. The investigations of Habgood¹ show that for the formation of carbonate during CO₂ sorption on the zeolite surface a strong cation electrostatic field is necessary. They noticed that in IR spectra of zeolites exchanged with ions of monovalent metals (Li, K), the electrostatic field strength of which is less than the field strength of bivalent metal ions, after CO₂ sorption, bands characteristic for the formation of carbonate species do not appear.

It is obvious that for the formation of carbonate species it is necessary to heat the samples as shown in Figs 2 and 3. The mechanism of carbonate formation may be explained by the following reaction⁶:



The partially hydrated metal ions from position II, by heating, migrate to positions III more accessible to CO₂ molecules and form carbonates. The oxygen necessary for carbonate formation originates from water molecules. By heating samples in CO₂ atmosphere at higher temperatures (573 K) carbonate species also form, with the third oxygen originating from the zeolite framework. There-

fore, oxygen from the lattice should have the same charge density as the oxygen ion from the dissociated water molecule. It is possible to assume that in the heating process CO_2 molecules may gain the necessary activation energy to reach the cations in position II and form carbonates instead of the cations becoming sufficiently mobile to come to position III. From a catalytic point of view, carbonate formation on the zeolite surface is significant since carbonates can block cation positions and, thus, disable the application of zeolites as catalysts.

Comparison of the spectra of zeolite samples treated in air and CO_2 (Figs 2 and 3) shows that even the air concentration of CO_2 yields bands of similar strength as those obtained with pure CO_2 .

ИЗВОД

ИЗУЧАВАЊЕ АДОРПЦИЈЕ CO_2 НА ЗЕОЛИТИМА ФОЖАСИТНОГ ТИПА ЗАМЕЊЕНИХ ЈОНИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА МЕТОДОМ И.Ц. СПЕКТРОСКОПИЈЕ

ВУКОСАВА М. РАДАК, УБАВКА Б. МИОЧ, и ТАТЈАНА С. ЂЕРАНИЋ
и ТИХОМИЛА М. ЛУКИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет у Београду, 11001 Београд

Испитивано је понашање сорбованог CO_2 на зеолицима фојаситног типа (X, Y) замењених јонима Zn(II) и Cd(II). Интеракције молекула CO_2 са површином зеолици праћене су методом ИЦ спектроскопије у области од $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Поређењем ИЦ спектра зеолици третираних на ваздуху и у атмосфери CO_2 показано је да адсорбовани CO_2 из ваздуха даје ИЦ траке сличног интензитета са онима добијеним са чистим CO_2 .

(Примљено 26. маја 1983)

REFERENCES

1. L. Bertsch, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.* **67**, 1621 (1963)
2. J. W. Ward, H. W. Habgood, *Ibid.* **70**, 1178 (1966)
3. C. L. Angell, *Ibid.* **70**, 2420 (1966)
4. C. L. Angell, M. V. Howell, *Canad. J. Chem.* **47**, 3831 (1969)
5. P. A. Jacobs, F. H. Cauwelaert, E. F. Vansant, J. B. Uytterhoeven, *J. C. S. Trans, Faraday I* **69**, 1056 (1973)
6. P. A. Jacobs, F. H. Cauwelaert, E. F. Vansant, *Ibid.* **69**, 2130 (1973)
7. R. V. Hercigonja, B. B. Radak, V. M. Radak, in „*Properties and Applications of Zeolites*”, ed. R. P. Townsend, London 1980, p. 198
8. V. M. Radak, T. S. Čeranić, I. M. Živadinović, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1116 (1978)
9. J. V. Smith, *Adv. Chem. Series* **101**, 171 (1971)
10. W. J. Mortier, „*Compilation Extra Framework Sites in Zeolites*”, Butterworth, London 1982
11. T. I. Barry, L. A. Lay, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1395 (1968)
12. A. Dyer, R. P. Townsend, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2993 (1973)
13. P. P. Lai, L. V. C. Rees, *J. C. S. Trans. Faraday I* **72**, 1809 (1976)
14. J. V. Evans, T. L. Whateley, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2769 (1967).

EXTRACTION OF BORIC ACID FROM DILUTE SULPHURIC ACID
SOLUTIONS WITH ORGANIC EXTRACTING AGENTS.

I. EXTRACTION WITH 2-ETHYLHEXANOL

ALEKSANDAR N. GRIZO and NEDKA T. PETROVSKA*

*Faculty of Technology and *Faculty of Chemistry, Cyril and Methodius University,
YU-91000 Skopje, Yugoslavia*

(Received 17 February 1983)

The equilibria and kinetics of extraction of boric acid from dilute sulphuric acid solutions with 2-ethylhexanol was investigated. It was found that the distribution coefficient is not affected by the pH of the solution in the range of pH = 1 — 7. In alkaline media the distribution coefficient is low while in strongly acid media becomes high. The hydrodynamic conditions have influence on the rate of extraction.

Non-polar organic solvents such as hydrocarbons and their chlorine derivatives do not extract boric acid³. Monohydric alcohols extract boric acid by a purely physical action. Simple alcohols such as methanol and ethanol are capable of dissolving substantial quantities of boric acid. The extraction power of mono-hydric alcohols decreases with increase of their molecular weight^{1,3}.

Isoamyl alcohol is described as extracting agent with a relatively poor extraction power for boric acid, his extraction characteristics being much improved in the presence of chlorides such as: MgCl, LiCl, NaCl as a result of salting effects. Among these salts MgCl₂ is mentioned as the most effective salting agent^{1,3,4}.

In a previous publication concerning our investigations of boric acid extraction with isoamyl alcohol from dilute solutions¹¹ it was shown that only 18% of the present boric acid could be extracted, this percentage being increased to 40% in the presence of MgCl₂. Despite the low extraction efficiency of isoamyl alcohol, an industrial plant for recovery of boric acid from dilute solutions was proposed with this extracting agent⁵.

In the search for more efficient extracting agents a number of compounds containing chelating groups have been examined and their characteristics reviewed⁶⁻⁸.

1,3-Diols form with boric acid soluble esters. These alcohols are very suitable extracting agents for boric acid in the presence of inert solvents.

Most of the publications concerning boric acid extraction are devoted to the study of the influence of the concentration of the diols, as well as the boric acid, on the distribution coefficient, at different pH of the solution⁶⁻¹⁰. The influence of the temperature on the extraction potential of some diols was also investigated^{1,2,5}.

The kinetics and mechanism of extraction, according to the available data, are not investigated to a larger extent. Such data could be very interesting in the case of designing a countercurrent extraction column on a rational basis.

According to some data¹⁻¹¹, with an appropriate extraction agent and solvent, results could be obtained which could lead to industrial scale plants (processes) for recovering boric acid from dilute water solutions, such as are the industrial waste waters arising from the production of boric acid, or natural waters with low boric acid concentration.

The aim of our work concerning the extraction of boric acid from dilute acid solutions was to supplement the existing knowledge on the extracting characteristics of some alcohols and diols as: isoamyl alcohol, 2-ethylhexanol, 1,3-butane-diol, 2-methylpentanediol^{2,4} and 2-ethylhexanediol^{1,3}.

This paper presents the results of boric acid extraction from dilute sulphuric acid solutions with 2-ethylhexanol.

EXPERIMENTAL

Sulphuric acid solutions were prepared containing variable concentrations of boric acid. The pH of the solutions was adjusted by adding H_2SO_4 or NaOH . Extraction tests were carried out in vessels, with agitation (450 rev/min of the stirrer), using always a phase ratio of 1:1, at room temperature (20–22°C). In all the cases (if not otherwise mentioned) the extraction was carried out with boric acid concentrations of 0.1 mol/dm³ (pH = 5–6). After phase separation by a centrifuge, samples were taken out from the aqueous phase to which carmine was added and then allowed to stay for 3h^{12,13}. Boric acid was determined at 585 nm by a spectrophotometer Pye-Unicam SP6–400 UV.

Reagents: 2-ethylhexanol was redistilled at 184°. Sulphuric acid was of analytical grade. Boric acid was of Merck Suprapur quality.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Distribution measurements

Extraction equilibria were investigated changing the initial concentration of boric acid and the initial pH value. Figure 1 represents a plot of the extracted quantity of boric acid versus pH of the aqueous phase, at 20–22°. Brown and Sanderson¹ have reported low distribution coefficients of boric acid for 2-ethylhexanol in Shellsol, which vary from 50 to 20%, depending on the temperature. The results of Fig. 1 show that 2-ethylhexanol is an effective extraction agent for boric acid from very strong sulphuric acid solutions. By a decrease of the acid concentration from 5 to 0.5 mol/dm³ a linear decrease of the extracted boric acid from 70 to 27% was obtained. The change of the acidity in the range pH = 1–7 has no influence on the percentage of extracted boric acid, which is about 26% in the above pH range. At higher pH values the percentage of extracted boric acid rapidly decreases.

The influence of the concentration of sulphuric acid on the time necessary to attain the equilibrium is shown on Fig. 2. It can be seen that higher concentrations of the acid have an influence on the rate of extraction.

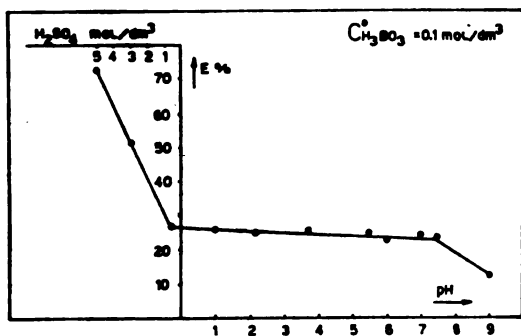


Fig. 1. The pH dependence of boric acid extraction by 2-ethylhexanol

The influence of the concentration of sulphuric acid, C_B , on the distribution coefficient, K_D , shows in a log-log plot a linear dependence, yielding the relation $K_D = 0.687 C_B^{0.84}$

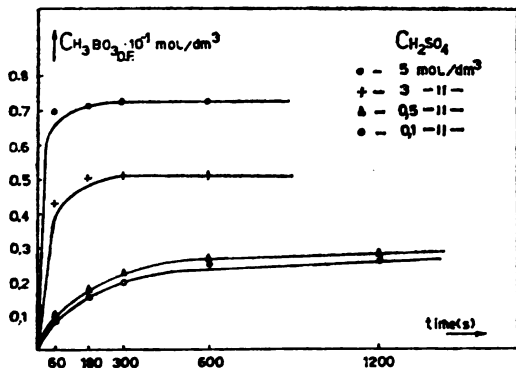


Fig. 2. Kinetic data showing the rate of extraction on the sulphuric acid concentration

The influence of the initial boric acid concentration on the distribution coefficient is shown in Figs 3 and 4. For an initial concentration of boric acid varying from 0.01 to 0.1 mol/dm³ the distribution coefficient of boric acid between the aqueous phase (A. P.) and organic phase (O. P.) is not influenced by the boric

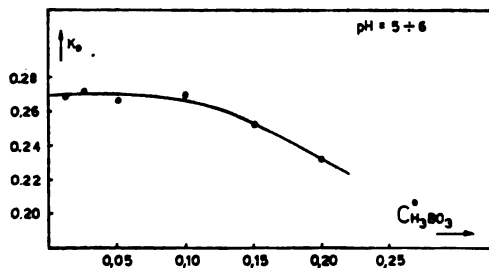


Fig. 3. Influence of the initial boric acid concentration on the distribution coefficient K_D

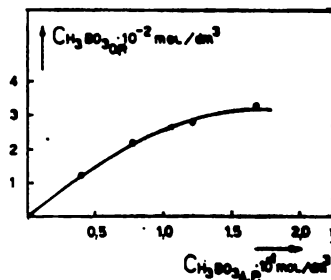


Fig. 4. The extraction isotherm of boric acid at pH = 5-6

acid concentration and amounts to $K_D \approx 0.27$. A deviation from linearity appears at concentrations above 0.1 mol/dm^3 . This can be ascribed to the lower ratio of of the molar concentration of the extracting agent against the initial molar concentration of boric acid.

2. Kinetic investigations

The kinetics was investigated with sulphuric acid solutions of concentrations 5.0 and 0.5 mol/dm^3 , containing 5×10^{-4} to $2 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, of boric acid with a constant excess of 2-ethylhexanol. Figure 5 represents a plot of the change of the concentration of boric acid in the aqueous phase versus time of contact of the phases. The symbols in the above Figure have the following significance: C_0 — initial concentration of boric acid (mol/dm^3) in the aqueous phase, C_e — concentration of boric acid at equilibrium (mol/dm^3) in the aqueous phase, and C_τ — concentration of boric acid at time τ in the aqueous phase. The practical overlap of the points on the straight line (1) in Fig. 5 in the range of boric acid concentration of 5×10^{-4} to 0.1 mol/dm^3 shows that the extraction of boric acid with 2-ethylhexanol has a first order dependence on the boric acid concentration. These results are obtained in sulphuric acid solution with a concentration of 5 mol/dm^3 . In solutions with a concentration of sulphuric acid 0.5 mol/dm^3 , containing boric acid concentration of 0.2 mol/dm^3 , the extraction rate tends to decrease (line 2 in Fig. 5).

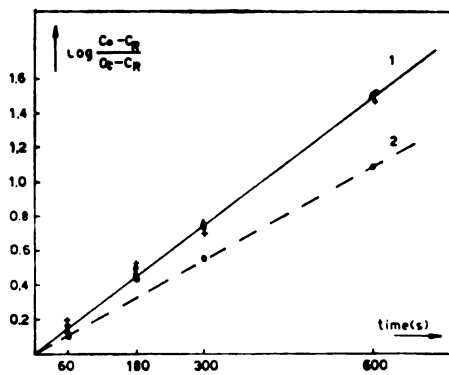


Fig. 5. Plot of $\log \frac{C_0 - C_\tau}{C_e - C_\tau}$ vs time at extraction of boric acid

1) H_2SO_4 5 mol/dm^3 , 2) H_2SO_4 0.5 mol/dm^3 . H_3BO_3 (mol/dm^3): $\bullet - 5 \times 10^{-4}$, $\circ - 5.0 \times 10^{-2}$, $\Delta - 0.10$, $\circ - 0.20$

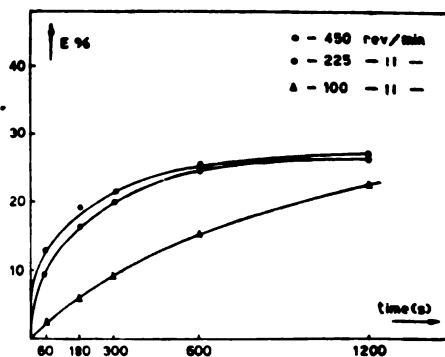


Fig. 6. Plot of the rate of extraction vs stirring speed

The influence of the hydrodynamic conditions on the rate of extraction is shown in Fig. 6, while in Fig. 7 the plot of $\log (C_0 - C_e / C_\tau - C_e)$ versus speed of the stirrer (rev./min) is given. It is evident that the rate of extraction increases

with the increase of the stirring speed in the investigated range of 100–450 (rev./min). This points to a diffusion control of the process of extraction of boric acid from dilute sulphuric acid solutions.

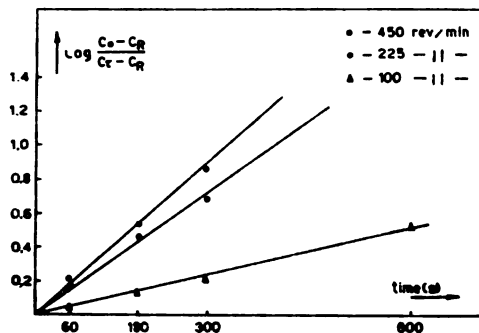


Fig. 7. Plot of $\log \frac{C_0 - C_e}{C_\tau - C_e}$ vs time at different speeds of stirring

The influence of temperature on the rate of extraction was investigated at 20, 30, and 50°C. The rate constants of the process, k , can be calculated by the expression^{14,15}

$$k\tau = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \ln \frac{C_0 - C_e}{C_\tau - C_e}$$

From plots of time τ vs. the right-hand side values of the above equation, rate constants were obtained as shown in Table I. By use of the Arrhenius equation

TABLE I. Rate constants of boric acid extraction by 2-ethylhexanol

Temperature, K	293	303	323
$k \times 10^3, \text{ s}^{-1}$	1.58	1.24	0.77

the energy of activation of the extraction process of 19.9 kJ/mol is derived, which points again to the diffusion control of the process of boric acid extraction with 2-ethylhexanol from dilute sulphuric acid solutions.

ИЗВОД

ЭКСТРАКЦИЈА БОРНЕ КИСЕЛИНЕ ИЗ РАЗБЛАЖЕНИХ СУМПОРНО-КИСЕЛИХ РАСТВОРА ПОМОЋУ ОРГАНСКИХ РАСТВОРАЧА. I. ЭКСТРАКЦИЈА 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО и НЕДКА Т. ПЕТРОВСКА

Институт за хемијско и контролно инжењерство, Технолошки факултет и Хемијски факултет Универзитет „Кирил и Методиј“, 91000 Скопје

Испитивани су кинетика и равнотежни услови екстракције борне киселине из разређених сумпорно-киселих раствора помоћу 2-етилгексанола. Промена киселости раствора у границама рН = 1–7, нема утицаја на количину екстраховане борне киселине. При

већим рН вредностима ова количина опада (слика 1). Расподела борне киселине између фаза не зависи од промене концентрације борне киселине у опсегу 0,01 до 0,1 mol/dm³ док одступања настају на вишим концентрацијама (сл. 3). Екстракција борне киселине у 2-етилхексанолу показује зависност првог реда у односу на борну киселину за почетне концентрације ове од $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 mol/dm³. Процес екстракције борне киселине из разблажених сумпорно-киселих раствора је дифузионо-контролисан, што произлази како из података о утицају хидродинамчких услова рада на екстракцију (слика 6), тако и на основу добијених вредности енергије активације ($E = 19,9$ kJ/mol).

(Примљено 17. фебруара 1983)

REFERENCES

1. C. Brown, B. Sanderson, *Chem. Ind., London* **2**, 68 (1980)
2. C. Brown, B. Sanderson, *British Patent* 1,514,927 (1978)
3. E. Vinogradov, L. Azarova, *Zh. Neorg. Khim.* **12**, 1624 (1967)
4. E. Vinogradov, L. Azarova, *Ibid.* **22**, 1896 (1977)
5. N. Barson, G. Beyer, *Chem. Eng. Progress* **49**, (5) 243 (1953)
6. B. Egneus, L. Uppström, *Anal. Chim. Acta* **66**, 211 (1973)
7. D. Dyssen, L. Uppström, M. Zangen, *Ibid.* **46**, 55 (1969)
8. D. Dyssen, L. Uppström, M. Zangen, *Ibid.* **46**, 49 (1969)
9. E. Švarc, P. Ignaš, A. Levinš, *Latv. Zin. AcaJ. Vest.* **6**, 653 (1969)
10. E. Švarc, P. Ignaš *et al.* *Ibid.* **3**, 268 (1975)
11. A. Grizo, N. Petrovska, *Zbor. radova 5. Jug. simp. tenz.* **1**, 73 (1981)
12. L. Uppström, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 475 (1968)
13. J. Mair, H. Day, *Anal. Chem.* **44**, 12, 2015 (1972)
14. D. Flett, D. Okijhara, D. Spink, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2471 (1972)
15. J. Kletenik, O. Vinkourava, *Izv. Sib. A. N. SSSR* **7** (3) 22 (1974)
16. V. Fomin, *Radiokhimiya* **13** (1) 167 (1971).

DUAL MEMBRANE SEPARATION OF ORGANIC BINARY MIXTURES AND EMULSIONS

MILAN MITROVIĆ, FILIP RADOVANOVIĆ and WU QUILIN

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 31 March 1983)

A concept of dual membrane separation, with two membranes of opposite permselective characteristics, placed in the same cell, was analysed and experimentally checked on organic mixture separation, by hyperfiltration and emulsion separation, by ultrafiltration. Based on flow rates and degrees of separation, it was shown that the efficiency of a dual cell is greater than the efficiency of a single cell, with corresponding membranes. Also, the energy utilization is always better for the dual separation. In the case of emulsion separation dual separators produce both phases in the pure form, which is impossible with single cells.

Any separation stage for a binary mixture separation can operate in two different ways: single action, with the composition of one outlet stream differing from the composition at the stage; and dual action, with both outlet streams compositions differing from the composition at the stage, so that one stream is enriched with one component and the other with the second one. Distillation stages are single action stages, while stages of a fractional liquid extraction column are dual action stages¹. Stages of typical pressure or concentration driven membrane processes, such as reverse osmosis or dialysis, are single action stages, with a permeate stream composition differing from the composition in the cell and a concentrate stream composition equal to the composition in an ideally mixed cell.

In many membrane separation processes, membranes composed of various materials produce permeates which differ in composition in a way suitable for dual separation. This is valid for the hyperfiltration of organic mixtures², for the pervaporation³, and for selective gas permeation⁴. Even in the case of water desalination, reverse osmosis and piezodialysis produce permeates enriched in water or in salt, respectively⁴. As has been shown⁵, dual separation increases the degree of separation of the cell, but only in the case of dual micro- or ultrafiltration of emulsion⁶, can it produce both components in pure state.

The aim of this paper is to point out the possibility of performing dual membrane separations experimentally, to compare separation effects and energy consumptions of single and dual cells and to discuss the perspective for construction of dual cells and criteria for development of membrane pairs.

EXPERIMENTAL

For dual membrane separation experiments a special two-membrane hyperfiltration cell was constructed (Fig. 1). The cell was built of high-alloy steel, with porous support plates for flat circular membranes. The cell was provided with a double stirrer operated by an external

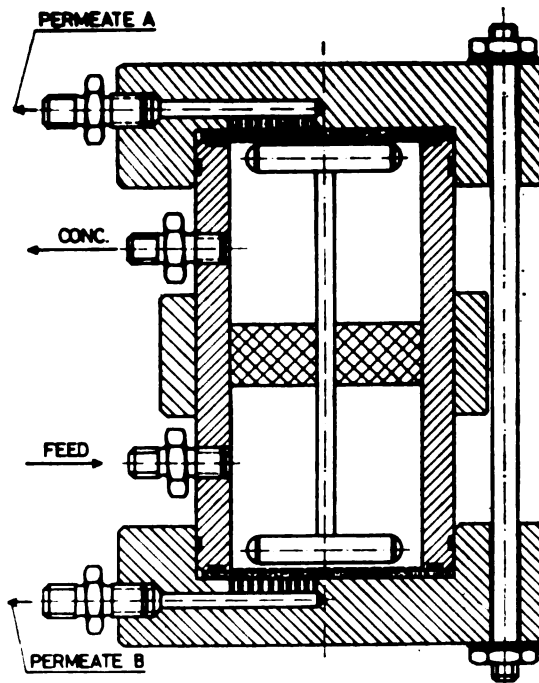


Fig. 1. Laboratory dual cell

rotating magnetic field. The feed mixture was fed into the cell by compressed nitrogen, in the case of hyperfiltration experiments, or by two piston pumps, in the case of ultrafiltration experiments.

The first set of experiments was performed with binary liquid mixtures of ethanol - *n*-propanol and ethanol - *n*-butanol (analytical grade reagents). The membrane pair used was asymmetric cellulose acetate (CA) membrane, prepared according to Ref. 2, and electrolytic aluminium oxide membrane, prepared as in Ref. 7. The permeate passing through the CA membrane was always enriched in the lower alcohol and the permeate passing through the Al_2O_3 membrane in the higher one. Separation was performed using a constant pressure difference of 3 MPa, and at room temperature of 20 ± 2 C. Experiments were carried out at a rather high feed and concentrate flow rates, so the composition in the cell was independent of time, fluxes through membranes and separation factors of both membranes. The results are presented in Table I. Using the same cell, types and surface areas of membranes, dual separation of a mixture benzene-ethanol was performed. Feed molar ratio benzene - ethanol was 0.338 : 0.662. The pressure difference was varied from 0.50 to 3.00 MPa. The results are presented in Fig. 2.

Dual membrane separation of emulsion was performed as in Ref. 6. In one set of experiments olive oil - water emulsions, with 10, 30 and 50% olive oil (by volume) were prepared. The hydrophilic membranes were AMICON PM-10 polysulfone membranes, and the hydrophobic membranes were WEBRIL Teflon membranes, average pore diameters $0.02 \mu\text{m}$. Hydrophilic membranes were conditioned in water and hydrophobic in oil, for 24 h. Experiments were carried

TABLE I. Dual hyperfiltration. Mixtures: ethanol - *n*-propanol, ethanol - *n*-butanol

	Ethanol - <i>n</i> -propanol		Ethanol - <i>n</i> -butanol	
Feed mol. ratio	60 : 40		65 : 35	
Feed flow rate (cm ³ /s)	2		2	
Type of membrane	C. A.	Al ₂ O ₃	C. A.	Al ₂ O ₃
Membrane surface area (cm ²)	26	3.5	26	3.5
Flux of permeate (g/cm ² s)	1.4 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻³	0.95 × 10 ⁻⁴	0.85 × 10 ⁻³
Degree of separation (α)	1.046	0.91	1.076	0.92
Over-all degree of separation (α _{AB})	1.15		1.17	

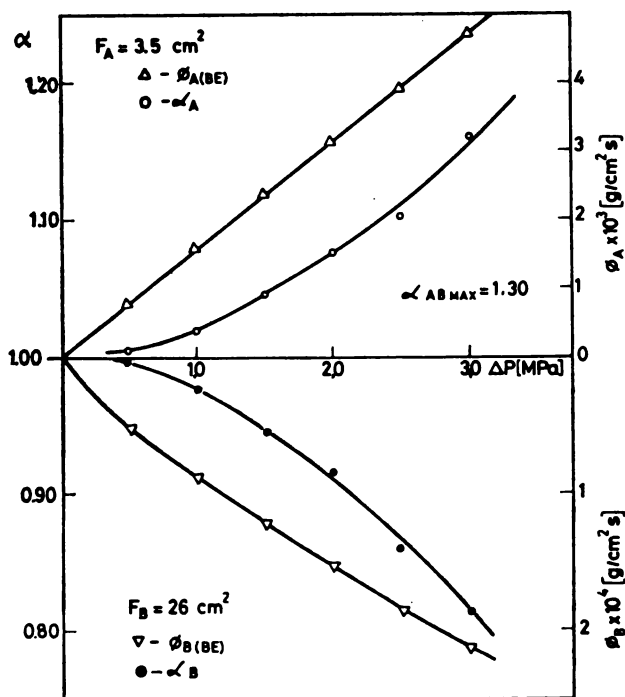


Fig. 2. Dual hyperfiltration. Mixture: benzene - ethanol; molar ratio 0.338:0.662. Plot: degrees of separation and fluxes vs. pressure differences.

out at pressure differences of 0.10, 0.20 and 0.30 MPa for hydrophilic membranes, and of 0.20, 0.30 and 0.40 MPa for hydrophobic ones. The results are presented in Table II, for the emulsion with 10% oil.

TABLE II. Dual separation of emulsions. System water 90% olive oil 10% (by vol.). Fluxes and purities of permeates vs. pressure differences

Δp KPa	ϕ_w cm/s $\times 10^4$	ϕ_o cm/s $\times 10^4$	O/W% w. perm.	W/O% o. perm.
100	9.8		0.1	-
200	12.2	1.3	0.2	0
300	14.5	1.6	0.25	0
400	-	1.75	-	traces

Efficient hydrophobic and hydrophilic membranes were prepared by depositing graphite or graphitic oxide in the pores of porous glass filters⁸. A broad range of different emulsions was tested with these membranes and relations connecting separation characteristics of emulsions and physical characteristics of the system were found.

RESULTS AND DISCUSSION

In both cases of separation of binary mixtures the degrees of separation are small for either membrane, so the over-all degree of separation for the dual cell is not large. Even so the advantage of the dual system is evident. When degrees of separation are large, as for the hyperfiltration of an ethanol — xylene mixture through CA and polyethylene membranes, respectively², degrees of separation are 0.40 and 47, and the over-all degree for a dual cell would be $\alpha_{AB} = 116$. Dual pervaporation would give, for the system benzene — methanol and CA-polyethylene membranes, an over-all degree of separation $\alpha_{AB} = 36.7^3$.

Furthermore, combining data for single separations of organic liquids², it is possible to obtain over-all separation diagrams for a prospective dual separation. The scheme for a dual cell is presented in Fig. 3 and the over-all separation diagram in Fig. 4.

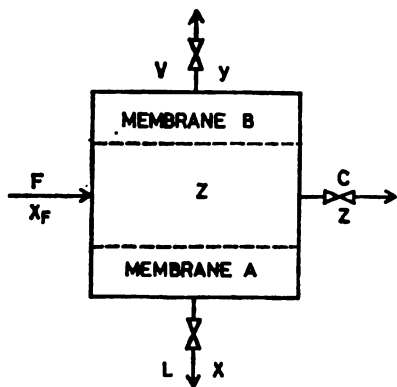


Fig. 3. Scheme of a dual separation cell

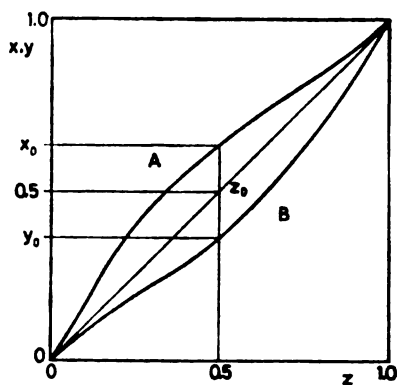


Fig. 4. Dual separation diagram for the hyperfiltration. Mixture: ethanol — *p*-xylylene.

For a given binary mixture and membranes, the compositions of permeates are functions of the composition in the cell and of the pressure differences across the membranes (for an ideally mixed cell and independent membranes)

$$x = f(z, \Delta p_A); \quad y = f(z, \Delta p_B) \quad (1)$$

When a concentrate flow rate C is large compared to flow rates $F + V$, as in our experiments, it can be assumed that $z = x_F$. Material balance equations are

$$F = V + L + C \quad (2)$$

$$F x_F = L x + V y + C z. \quad (3)$$

By adjusting surface areas of membranes and pressure differences across membranes it is possible to obtain an „ideal“ dual separation. Ideal separation exists when the concentration in a perfectly mixed cell is $z = x_F$.

From equations (2) and (3) ideal dual separation is obtained when

$$\frac{L}{V} = \frac{y - x_F}{x_F - x} \quad (4)$$

For the linear relations

$$L = K_A F_A \Delta p_A \quad \text{and} \quad V = K_B F_B \Delta p_B \quad (5)$$

and for equal pressure differences across membranes, one obtains the ratio of membrane surface areas

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{K_B}{K_A} \frac{y - x_F}{x_F - x} \quad (6)$$

or, using degrees of separation for both membranes

$$\frac{F_A}{F_B} = K_B/K_A \frac{1 - \frac{\alpha_B}{x_F(\alpha_B - 1) + 1}}{\frac{\alpha_A}{x_F(\alpha_A - 1) + 1} - 1} \quad (7)$$

More complicated relations exist when pressure differences are not equal, since both flow rates and degrees of separation depend on pressure differences. In the case of a nonideal dual separation the concentration z takes on a value satisfying the balance equations.

When the concentrate flow rate is zero the energy consumption of a dual cell is approximately one half of the energy consumption for a corresponding single cell and the full energy of the pump is used for the separation and the work against membrane resistances.

Dual separation of emulsions produces both phases in a nearly pure form, even for extremely fine distribution of one phase. A complete separation is possible in a broad range of phase weight fractions. The maximum phase separation pressure difference depends only on the membrane pore size distribution and on the interfacial tension between the two liquids in the emulsion.

A dual cell for emulsion separation can operate continuously, for long periods of time. For real systems an outflow of concentrate should exist to remove impurities. The energy consumption for complete separation of phases is about one half of the energy consumption of a corresponding single cell system.

Up to now only three membrane pairs have been tested: CA — Al₂O₃, CA — Teflon, and graphite — graphitic oxide. According to the literature data it is possible to find much more efficient membrane pairs for the separation of

different liquid systems, either by hyperfiltration, or by pervaporation. The system graphite - graphitic oxide was successfully tested only on emulsion separation, but membranes prepared of much finer particles appear very promising for the dual separation of molecular mixtures.

Although dual separation was tested only on hyper- and ultrafiltration it is clear that the same principle can be applied to selective gas permeation, to pervaporation and to thermopervaporation, with the same advantages concerning degrees of separation and energy utilization.

SYMBOLS

C (mol/s)	concentrate molar flow
F (mol/s)	-- feed molar flow
L (mol/s)	-- permeate A molar flow
V (mol/s)	-- permeate B molar flow
x, y, z	-- molar fractions
α	-- degree of separation ²
$\alpha_{AB} = \alpha_A/\alpha_B$	-- over-all degree of separation
Θ (g/cm ² s)	-- flux of a permeate ¹
K (mol/cm ² s Pa)	flow coefficient
F_A, F_B (cm ²)	-- membrane surface area

ИЗВОД

ДВОЈНА МЕМБРАНСКА СЕПАРАЦИЈА ОРГАНСКИХ БИНАРНИХ СМЕША И ЕМУЛЗИЈА

МИЛАН МИТРОВИЋ, ФИЛИП РАДОВАНОВИЋ и WU QUILIN

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

Концепт двојне мембранске сепарације, са две мембране супротних пермсељективних карактеристика, постављене у исту ћелију, био је анализиран и експериментално проверен на сепарацији органских смеша хиперфилтрацијом и сепарацији емулзија ултрафилтрацијом. На основу протока и степена сепарације показано је да је ефикасност двојне ћелије већа од ефикасности просте ћелије са одговарајућим мембранама. Такође, искоришћење енергије је увек боље за двојну сепарацију. У случају сепарације емулзија двојни сепаратори дају обе фазе у чистом облику, што је немогуће са простим ћелијама.

(Примљено 31. марта 1983)

REFERENCES

1. Treybal, „*Liquid Extraction*”, McGraw-Hill, New York 1963
 2. S. Sourirajan, „*Reverse Osmosis*”, Logos Press, London 1970
 3. P. Aptel *et al.*, *J. Membrane Sci.* **1**, 271 (1976)
 4. P. Meares, „*Membrane Separation Processes*”, Elsevier, Amsterdam 1976
 5. R. C. Binning, *U. S. Patent* 2,981,680, April 25, 1961
 6. M. Mitrović *et al.*, *Proc. 2nd Yugoslav-Italian-Austrian Chem. Eng. Conf.*, Bled 1980
 7. M. Mitrović, L. Knežević, *Desalination* **28**, 147 (1979)
- M. Mitrović, Wu Quilin, *Proceedings CHISA 81*, Prague 1981.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БАРИЈУМА
И КАЛЦИЈУМА СА РЕАГЕНСОМ 2,7-БИС-(4-КАРБОКСИБЕНЗЕН-АЗО)-
-1,8-ДИОКСИНАФТАЛЕН-3,6-ДИСУЛФОНСКОМ КИСЕЛИНОМ. I

НАДА ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ, ДУБРАВКА БАЈКИН

*Институт за хемију, Природно-математички факултет Универзитета
у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

и

АУРОРА МУК

Институт за нуклерне науке „Борис Кидрич”, б. бр. 522, 11001 Београд

(Примљено 13. маја 1983)

Спектрофотометријски је испитана реакција баријума и калцијума са реагенсом 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диокси нафтален-3,6-дисулфонском киселином. У киселој средини рН 0.5–5 и баријум и калцијум граде са овим реагенсом комплекс тзв. типа III ($\lambda_{max}^{Ba} = 7065 \text{ nm}$; $\lambda_{max}^{Ca} = 698 \text{ nm}$). Применом Job-ове методе је утврђено да је састав комплекса и баријума и калцијума Me : R = 1:2. Испитивања су показала да јон натријума, при овим условима такође реагује са реагенсом, али тек при великом вишку метала (при моларном односу Na : R = 1000 : 1). Резултати показују да се овај реагенс може користити за спектрофотометријско одређивање баријума и калцијума.

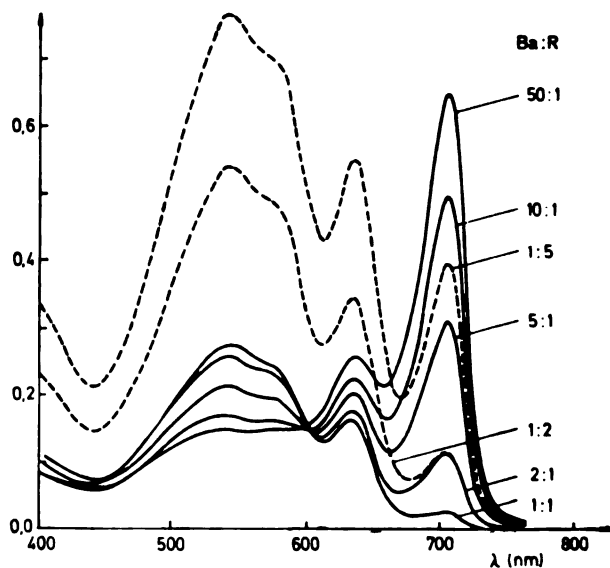
Ранија испитивања реагенса 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диокси нафтален-3,6-дисулфонске киселине су показала низ његових карактеристичних специфичних особина^{1–4}. У киселој средини ствара веома изражен „аномални облик“ реагенса, који је детаљно испитан и окарактерисан одговарајућим равнотежним константама¹. Реагује са већим бројем јона метала, при чему гради комплексе различитог типа^{2,5}, па и комплекс тзв. типа III који је још увек недовољно објашњен⁶. Сматрали смо да би било интересантно испитати реакцију баријума и калцијума са овим реагенсом и на основу добијених резултата извести закључке о природи комплекса и могућој аналитичкој примени.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенс, 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диокси нафтален-3,6-дисулфонска киселина, је синтетисан стандардним поступком⁷. Препарат је био чистоће 81%, рачунато на киселину. Све остале коришћене хемикалије биле су чистоће р. а. Спектрофотометријска мерења су вршена на апарату Varian Cary 219. рН је мерен на рН-метру М 26 Radiometer.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У киселој средини рН 0,5–5 овај реагенс реагује са баријумом и калцијумом. Снимљени спектри насталог комплекса баријума и калцијума показују апсорпциони максимум на 705 и 698 nm (сл. 1 и 2).



Слика 1 Figure

Спектри комплекса баријума са реагенсом снимљени при различитим односима метала и реагенса.

Absorption spectra of the barium complex with the reagent (R) recorded at different molar ratios of metal and reagent.

$C_{Ba} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 2.0

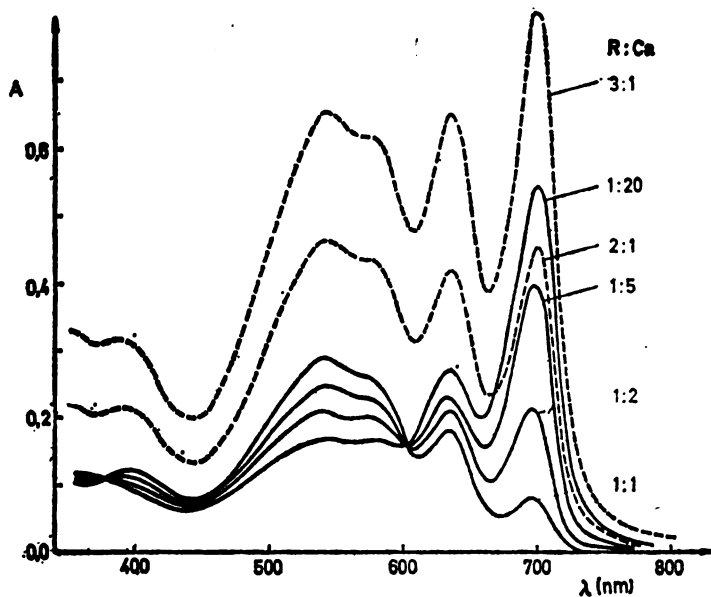
Поређењем ових спектра комплекса баријума и калцијума са реагенсом са спектрима познатих типова комплекса других реагенаса деривата 2,7-бис-азо-бензол хромотроне киселине⁷, закључено је да се овде јавља тзв. тип III комплекса.

Будући да је констатовано да овај реагенс гради исти тип комплекса са калцијумом и баријумом (сл. 1 и 2), испитана је посебно реакција баријума, а посебно реакција калцијума са реагенсом.

Да би се испитали услови под којима настаје комплекс баријума и комплексе калцијума са овим реагенсом, снимљени су апсорпциони спектри при различитим односима метала и реагенса (сл. 1 и 2). Као што се са слика види, исти комплекс настаје и при вишку метала и при вишку реагенса.

Спектри комплекса баријума и калцијума са реагенсом, снимљени у различитом временском интервалу, показују да се интензитет апсорпције на апсорпционом максимуму у интервалу од 1 сата повећава, што значи да се у том времену комплексе формира. После дужег стајања (10 часова) долази

до смањења интензитета апсорпције комплекса, односно до његове разградње. Резултати су показали да вишак реагенса утиче на брже формирање комплекса.



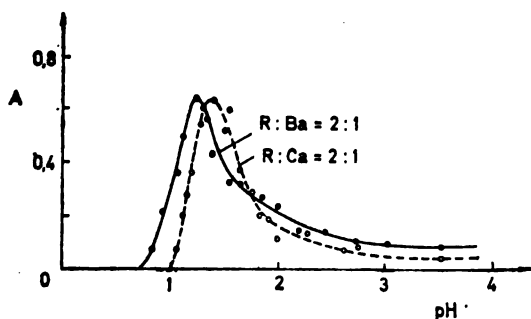
Слика 2 Figure

Спектри комплекса калцијума са реагенсом снимљени при различитим односима метала и реагенса.

Absorption spectra of the calcium complex with the reagent (R) recorded at different molar ratios of metal and reagent.

$C_{Ca} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 1.4

На таласној дужини максимума апсорпције комплекса баријума и комплекса калцијума са реагенсом, снимљене су „S” криве које прате промене апсорбанције комплекса у зависности од pH, односно прате утицај pH на настајање комплекса. „S” криве су снимљене при различитим односима ме-



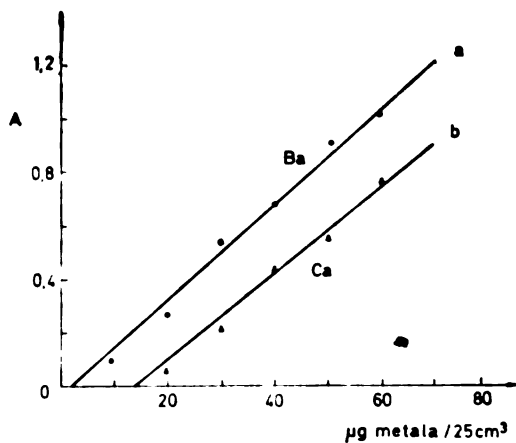
Слика 3 Figure

„S” криве промене апсорбанције комплекса баријума и комплекса калцијума са реагенсом.

„S” curves of absorbance changes of the barium and calcium complexes with the reagent.

$C_R = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

тала и реагенса (сл. 3 и 4). Као што се са слика види, комплекс и калцијума и баријума настаје у интервалу рН 1–2. „S“ криве снимљене при различитим односима метала и реагенса се међу собом разликују. Код „S“ кривих сним-



Слика 4 Figure

„S“ криве промене апсорбације комплекса баријума и комплекса калцијума са реагенсом.

„S“ curves of absorbance changes of the barium and calcium complexes with the reagent.

љених при вишку реагенса, разликују се два дела и то: први део при рН 0–1 прати процес настајања комплекса, а други део, при рН 1.5–5 разградњу комплекса.

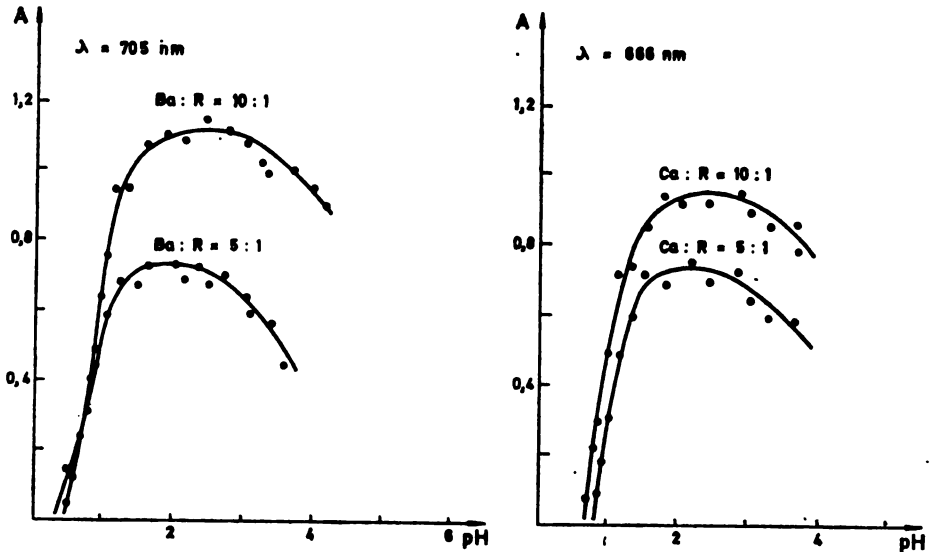
Састави комплекса реагенса и са баријумом и са калцијумом су одређени Јоб-овом методом континуалних варијација. На основу добијених резултата констатовано је да је састав комплекса $Me : R = 1 : 2$.

Да би се одредиле могућности аналитичке примене овог реагенса за спектрофотометријско одређивање баријума и калцијума, урађена је провера Веер-овог закона. На сл. 5 су приказане промене апсорбације комплекса баријума а) и комплекса калцијума б) са реагенсом у зависности од количине метала. Као што се са сл. 5 види, они се покорвају Веер-овом закону при концентрацијама од 20–60 $\mu\text{g}/25\text{ cm}^3$.

Будући да је провера Веер-овог закона показала да би се овај реагенс могао користити за спектрофотометријско одређивање малих количина баријума и калцијума, било је неопходно испитати утицај неких јона на ову реакцију и то пре свега Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- и NO_3^- . На основу снимљених апсорпционих спектра закључено је да магнезијум не реагује са овим реагенсом. Испитивања су показала да магнезијум не реагује ни при вишку метала ни при вишку реагенса.

Испитивање реакције натријума са реагенсом је било неопходно, јер је он један од елемената који је често присутан. Натријум са реагенсом реагује тек при великом вишку метала $Me : R = 1000 : 1$ и $Me : R = 500 : 1$ у

односу на реагенс чија је концентрација била $C_R = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Мерењем апсорбације на таласној дужини апсорпционог максимума при различитим рН, показују да се овај комплекс ствара при рН 1–2.5.



Слика 5 Figure

Промене апсорбације комплекса са реагенсом на апсорпционог максимуму у зависности од количине метала. а) Баријум, $\lambda = 705 \text{ nm}$, 3 cm^3 реагенса $0,05\%$, б) Калцијум, $\lambda = 698 \text{ nm}$, $0,75 \text{ cm}^3$ реагенса $0,05\%$.

Absorbance changes of the complexes at the absorption maxima depending on the amounts of metals. а) Barium, $\lambda = 705 \text{ nm}$, 4 cm^3 of reagent 0.05% . б) Calcium, $\lambda = 698 \text{ nm}$, 0.75 cm^3 of reagent 0.05% .

Испитивањем ове реакције закључено је да се знатно разликује од реакција баријума и калцијума. Док баријум и калцијум реагују са реагенсом и при вишку реагенса и при вишку метала, комплекс натријума се ствара само при великом вишку метала. Апсорпциони спектри показују да је апсорпциони максимум овог комплекса померен за 10 nm ка краћим таласним дужинама у односу на апсорпциони максимум комплекса баријума и калцијума са реагенсом.

Будући да натријум реагује са реагенсом само при великом вишку метала, то указује да се овде не ствара комплекс тзв. типа III, већ вероватно јонско стање реагенса аналогно „аномалном облику“^{1,7,8}, јер се јавља у јаче киселим растворима при већој јонској јачини. Јонска јачина раствора у којем је однос $\text{Na} : \text{R} = 1000 : 1$ је $\mu_1 = 0.04$ (при рН = 2), а раствора у којем настају комплекси баријума и калцијума је $\mu_2 = 0.01$ при једнакој вредности рН.

Показано је да присуство анјона Cl^- и NO_3^- нема утицаја на реакцију баријума и калцијума са реагенсом.

Да би се избегао евентуални утицај јона натријума на реакцију баријума и калцијума са реагенсом, провера Веег-овог закона је урађена при $\text{pH} = 3$ (сл. 5) где натријум не реагује.

Добијени резултати показују да је реакција баријума и калцијума са овим реагенсом довољно осетљива, моларне апсорптивности су:

$$\epsilon_{\text{Ca}} = 1.7 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\epsilon_{\text{Ba}} = 3.0 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

и да се овај реагенс може употребити за спектрофотометријско одређивање малих количина баријума и калцијума.

S U M M A R Y

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF BARIUM AND CALCIUM REACTIONS WITH 2,7-BIS-(4-CARBOXYBENZENE-AZO)-1,8-DIOXYNAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID

NADA PERIŠIĆ - JANJIĆ, DUBRAVKA BAJKIN and AURORA MUK*

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, and *The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

Reaction of barium and calcium with the reagent 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid was spectrophotometrically investigated. In acidic media pH 0.5–5 barium as well as calcium form with the reagent a complex of the so called Type III ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Ba}} = 705 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Ca}} = 698 \text{ nm}$). By the Job method the composition of barium and calcium complexes was determined ($\text{Me} : \text{R} = 1 : 2$). Under the same conditions the sodium ion is forming with the reagent a complex only at the molar ratio $\text{Me} : \text{R} = 100 : 1$. Results show that this reagent can be used for spectrophotometric determination of barium and calcium.

(Received 13 May 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ж. Летих, Н. У. Перишић-Јањић, А. А. Мук, *Гласник Хем. друштва Београд* **42**, 317 (1977)
2. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, *Ж. аналит. хим.* **24**, 490 (1969)
3. С. Б. Саввин, Т. В. Петрова, Н. Хахимходжаев, *Ibid.* **24**, 1460 (1969)
4. Т. В. Петрова, С. В. Саввин, Т. Г. Джераян, *Ibid.* **28**, 1888 (1973)
5. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, Т. Г. Джераян, А. А. Мук, *Ibid.* **29**, 1067 (1974)
6. С. Б. Саввин, Т. В. Петрова, Т. Г. Джераян, *Ibid.* **35**, 1485 (1980)
7. С. Б. Саввин, „*Органические реagensы группы арсеназо III*”, Атомиздат, Москва 1971
8. Н. У. Перишић-Јањић, А. А. Мук, В. Д. Цанић, *Гласник Хем. друштва Београд* **40**, 413 (1975).

TEMPERATURE MEASUREMENTS IN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA USING THE ABSOLUTE RADIANCE METHOD

NADA Đ. KOVAČIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 24 March 1983)

The radial distribution of excitational temperature in an air inductively coupled plasma discharge operated at atmospheric pressure was measured at different observation heights (at the bottom, in the middle and above the load coil). The absolute intensity distribution of the N I 746.9 nm line was used. The temperatures ranged from about 6000 to 10000 K.

Methods for determining the radial temperature distribution in argon plasmas produced as D. C. arcs, plasma jets or inductively coupled plasma (ICP) discharges have been summarized by several authors¹⁻⁹. Electrical and enthalpy probes have been employed but spectroscopic methods were used in most studies. Several spectroscopic methods of temperature measurements may be considered. They include the following: Doppler effect, radiance of rotational or vibrational spectra, line shifts and broadening other than Doppler, spectral radiance of the continuum, radiance of single atoms or ion lines, the radiance of a single line relative to its maximum, atomic or ionic line radiance ratios, and emission to absorption ratios.

Methods for temperature determinations in argon ICP discharged under atmospheric pressure most suited are: 1. Radiance of a single atomic line, 2. Atomic line radiance ratio and 3. Radiance of the continuum.

In order to apply the first method, several constants must be known (statistical weight of the upper state, transition probability, the internal partition function, the energy level of the upper state and the number density of the species. Since the local thermodynamic equilibrium is assumed, the equilibrium value for the number density and partition function as a function of temperature may be used. Spectrometer calibration (radiance response) is required.

The second method has the advantage that the number density of emitters does not have to be determined if the line originates from the same species. The relative transition probabilities can be used and a spectrometer calibration is not necessary. A limitation of this method is that the difference between upper energy levels must be greater than 1 in order to achieve satisfactory precision and accuracy.

To obtain the temperature using spectral radiance of the continuum, the

electron number density must be known as a function of temperature, the thermal equilibrium must be assumed, and spectrometer calibration (radiance response) is required.

Because of its great sensitivity, the single line radiance was used in the present work for determination of the radial temperature distribution in an air ICP.

EXPERIMENTAL

The equipment was a setup described by Mayer¹⁰. The scheme of arrangement is given in Fig. 1. The ICP system consists of a generator (Lepel, Model T-10-3-MC-1-X-SA) operating at 27.12 MHz with 3 turn (3/8 in copper load coil). The torch was made of quartz as it was mentioned in¹⁰. The flow system includes pressure and flow regulators. The optical system of a 0.75-m

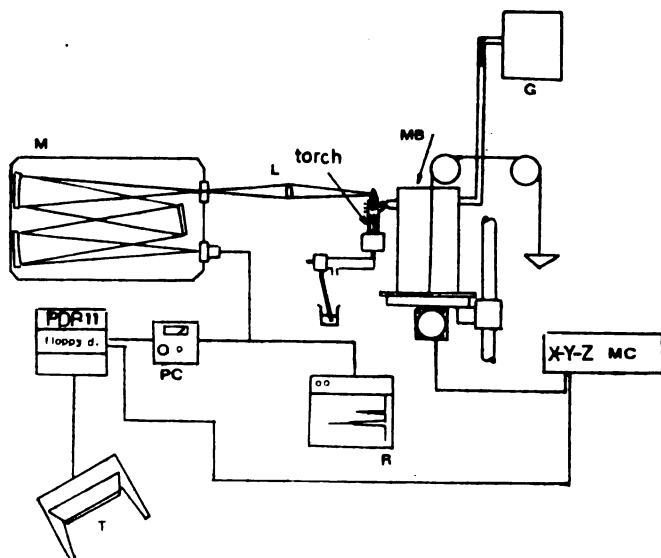


Fig. 1. Scheme of the arrangement: MB-matching box, G-generator, R-recorder, M-monochromator, T-terminal, L-lens, PC-programmable picoammeter, MC-step motor

Czerny Turner monochromator (Spex Model 1700 II, 1200 g/mm gratign, slit width 50 μm entrance and 50 μm exit) with a 1:1 image of the plasma focused on the 2 mm long entrance slit was calibrated because of using the absolute radiance method for measuring the temperature distribution.

The calibration was performed using a light source, tungsten filament (G. E. FAD, 120 V, 650 W). This lamp was calibrated against a standard lamp.

The experimental condition under which the air ICP was running were as follows: forward power 3.6 KW, reflected power 0.01 KW, aerosol gas flow rate 0.8 l/min, auxiliary gas flow rate 1.5 l/min, and coolant gas flow rate 23.8 l/min.

The plasma torch is presented in Fig. 2 with dimensions: outer tube 18 mm i. d., intermediate tube 16 mm i. d., and aerosol tube 0.5 mm i. d. The displacement of the torch with the matching box in x, y and z directions is controlled by a microcomputer PDP 11/03 (32 K). Scanning time for 60 data points was 70 s.

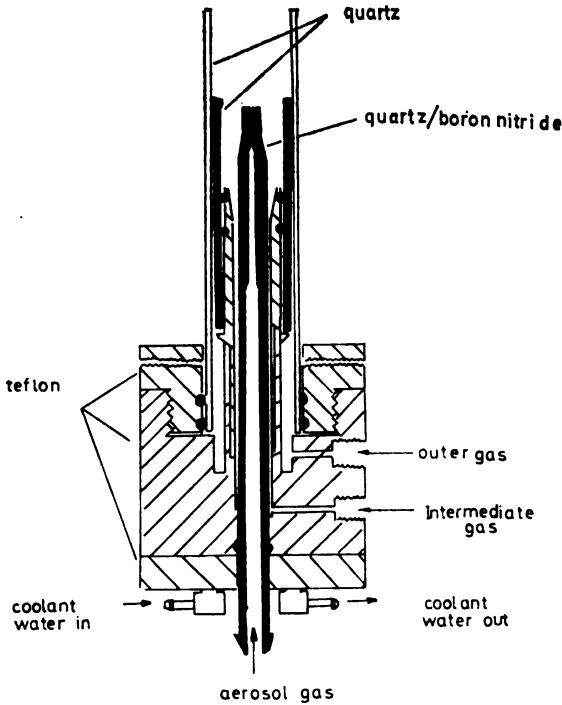


Fig. 2. The plasma torch

The output signal of the monochromator — the photomultiplier anode current — is a function of the photomultiplier response, the optical system and the radiation source radiation. The spectral response of the system, $S(\lambda)$, is determined by observing a source of known radiance and measuring the photomultiplier current. The optical arrangement used in this experiment is presented in Fig. 3. The calibration must be performed at each wavelength at which measurements are to be made. The filament current of the tungsten lamp was controlled by a variable transformer. The lamp was mounted in such position so that transmission losses,

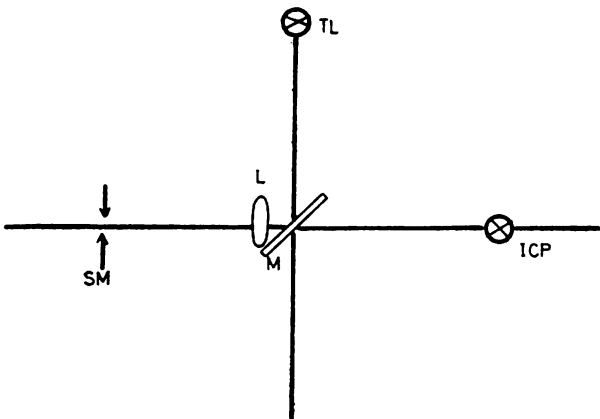


Fig. 3. Optical arrangement: TL-tungsten lamp, M-mirror, L-lens, SM-monochromator, ICP-plasma source

the optical path and solid angle were the same during the experiment and the calibration. The apparent temperature, T_{app} , of the tungsten filament was determined with a calibrated disappearing filament of an optical pyrometer (Model 8622, Leeds and Northrup, Philadelphia, Pa.). The pyrometer filter permits observation of a filament radiation in a narrow band centered at 650 nm and the true temperature, T_{true} , can be calculated using the equation

$$T_{true} = \frac{22135}{\ln\{1 + 0.93 \epsilon [\exp(22135/T_{app}) - 1]\}}$$

where ϵ is the emissivity of tungsten at 650 nm.

The emissivity of tungsten as a function of wavelength and temperature has been determined by De Vos¹¹. Knowing the true temperature, the radiance of a tungsten filament can be calculated from the Planck formula and the tungsten emissivity:

$$N(\lambda) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} \epsilon(\lambda) 0.92$$

where $C_1 = 2hc^2$ and $C_2 = hc/k$, in which h is Planck's constant, k Boltzmann's constant and c speed of light.

The radiance of the source, $N(\lambda)$, is related to the photomultiplier current, i , and the spectral response, $S(\lambda)$ as

$$N(\lambda) = i_{\lambda} S(\lambda).$$

The photomultiplier current was converted into voltage by a programmable picoammeter and measured using the microcomputer.

RESULTS AND DISCUSSION

The relative lateral intensities at different observation heights (−10 mm, bottom of the coil; −5 mm middle of the load coil; 0, top of the coil; 2 mm, 4 mm and 10 mm above the load coil) were measured directly. The absolute lateral intensities at different observation heights can be calculated by multiplying the response coefficient with measured relative lateral intensities for a unit time, a unit area of entrance slit and a unit solid angle. Curves of lateral intensity distributions at each observation height were smoothed using the orthogonal polynomial method. A 30 points Abel inversion^{12,13} was used to transform absolute lateral intensities into absolute radial intensities of the emission coefficient.

By comparing the inverted emission coefficient distribution (experimentally determined) with the theoretically predicted emission coefficient, the radial temperature profiles can be obtained.

The line emission coefficient is given by the equation

$$\epsilon_{line} = \frac{hc g_u A_{ul} n_j}{4\pi \lambda Z_j} \exp(-E_u/kT)$$

in which λ is the wavelength, g_u is the statistical weight of the upper state, A_{ul} is the transition probability, Z_j is the internal partition function of the j^{th} species,

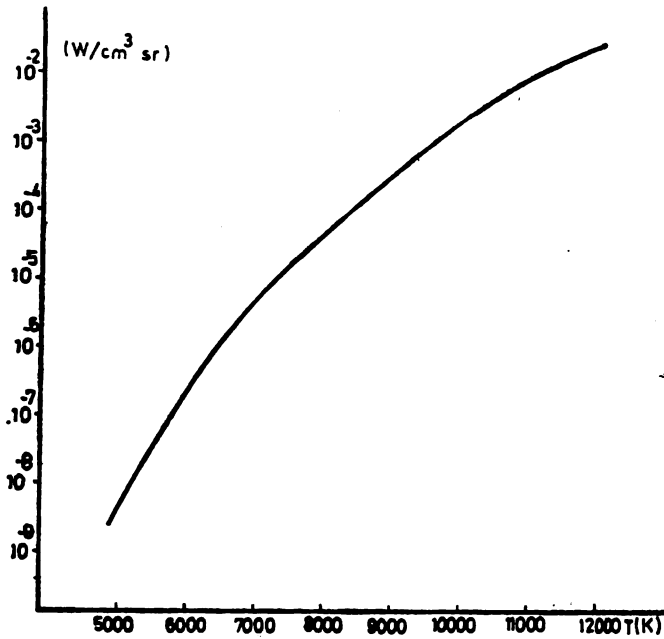


Fig. 4. Emission coefficient calculated for the NI 746.9 nm line as a function of temperature

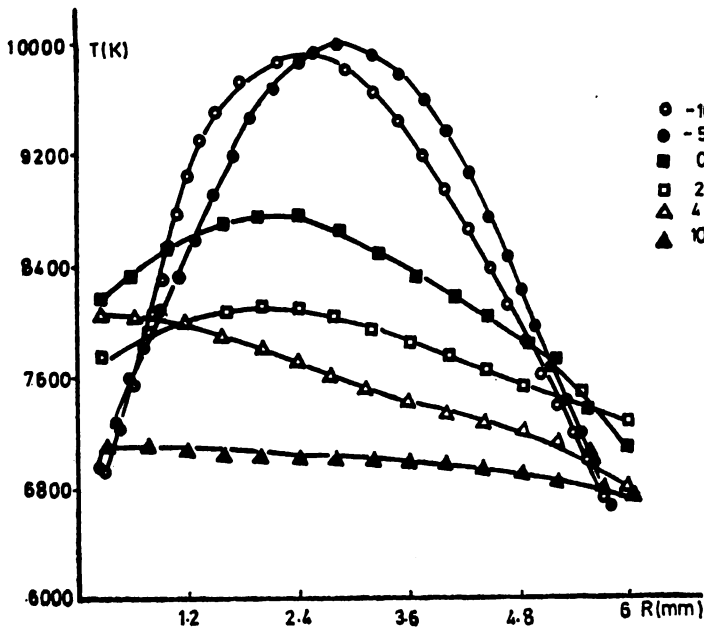


Fig. 5. Excitation temperature distribution in an air ICP based upon NI 746.9 nm absolute emission intensities at the bottom of the induction coil (-10 mm), the centre of the induction coil (-5 mm), the top of the induction coil (0 mm). Other positions above the load coil are 2, 4 and 10 mm.

n_j is the number density of species j , E_q is the energy level of the upper state and T is the temperature.

The physical constants for the N I 746.9 nm line are: $g_q = 4$, $A_{qp} = 1.61 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, and $E_q = 11.99 \text{ eV}$. (The dimension of the emission coefficient is $\text{W}/\text{cm}^3\text{sr}$). The number densities for the components of an air plasma given by Drellischak *et al.*¹⁴ and Hilsenrath *et al.*¹⁵ were used.

The emission coefficient for the N I 746.9 nm line was calculated as a function of temperature and presented in Fig. 4. The radial temperature distribution for the N I 746.9 nm line is presented in Fig. 5. These results indicate that the radial excitation temperature field in an air ICP ranged from 6000 K to 10000 K. The temperature depression along the central analyte channel is similar to that observed in argon ICP¹⁶, and results from the carrier gas flow. The temperature field in the induction zone in the middle of the induction coil (-5 mm) reaches an off-axis maximum of about 10000 K between a radius of 2.5 and 4 mm. The radial temperature distribution becomes more uniform above the top of the induction coil, especially for observation heights larger than 4 mm. The measurement error in estimating the temperature is about 400 K. The measured temperature represents the time averaged value over the integration period.

Acknowledgment. The author wishes to thank Prof. D. Ramon M. Barnes for helpful discussions and suggestions.

ИЗВОД

МЕРЕЊЕ ТЕМПЕРАТУРЕ ИНДУКОВАНО СПРЕГНУТЕ ПЛАЗМЕ КОРИШЋЕЊЕМ МЕТОДЕ АПСОЛУТНОГ ИНТЕНЗИТЕТА

НАЈА Ђ. КОВАЧИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд

Мерена је радијална расподела експитационе температуре индуковано спрегнуте плазме ваздуха која гори под нормалним притиском коришћењем апсолутног интензитета линије N I 746.9 nm. Температуре су од 6000 до 10000 K.

(Примљено 24. марта 1983)

REFERENCES

1. B. M. Dymshits, Yu. P. Korteskii, *Zh. Tekh. Fiz.* **34**, 1677 (1964)
2. V. M. Goldfarb, S. V. Diesvin, *Teplofiz. Vys. Temp.* **3**, 333 (1965)
3. P. J. Dickermann, „*Optical Spectrometric Measurements of High Temperature*”, Univeristy of Chicago Press, Chicago, Illinois 1961
4. F. E. Carleton, „Flow Patterns in a Confirmed Plasma Jet”, Ph. D. Thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor 1970
5. R. H. Tourin, „*Spectroscopic Gas Temperature Measurements*” Elsevier Publishing Company, New York 1966
6. J. F. Bott, *Phys. Fluids* **9**, 1540 (1966)
7. G. R. Kornblum, L. DeGalan, *Spectrochim. Acta* **32B**, 71 (1977)
8. G. R. Kornblum, L. DeGalan, *Ibid.* **32B**, 455 (1977)
9. J. Jarosz, J. M. Me:met, J. P. Robin, *Ibid.* **33B**, 55 (1978)

10. G. A. Mayer, R. M. Barnes, *Anal. Chem.* **52**, 1523 (1980)
11. J. C. De Vos. *Physics* **20**, 690 (1954)
12. K. Bockasten, *J. Opt. Soc. Am.* **9**, 943 (1963)
13. O. H. Nestor, H. N. Olsen, *SIAM Rev.* **2**, 200 (1960)
14. K. S. Drellishak, D. D. Aeschliman and A. B. Cambel, „*Tables of Thermodynamic Properties of Nitrogen and Oxygen Plasmas*” AECD – TDR – 64–12 (1964)
15. J. Hilsenrath, M. Klein, „*Tables of Thermodynamic Properties of Air in Chemical Equilibrium Including Second Virial Correction from 1500 to 15000 K*”, AECD – TR- 65 – 58 (1965)
16. R. M. Barnes, R. Schleicher, *Spectrochim. Acta* **36B**, 81 (1981).

NOTE — БЕЛЕШКА

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TETRACYCLINE
IN PHARMACEUTICAL PREPARATIONS

DRAGAN S. VESELINović and MILENA D. JELIKIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P. O. Box 146, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 21 April 1983)

Abstract. A procedure was developed for determination of the tetracycline (H_3TC) content in pharmaceutical preparations. The spectrophotometric method used is based on the absorbance measurement of the complex formed in the reaction between H_3TC and $Fe(III)$. The lower sensitivity limit of the method is 2.4×10^{-3} mg/ml, and the standard deviation varies between 0.00011–0.00029 for H_3TC concentrations from 0.00481–0.01443 mg/ml.

*

Tetracycline (H_3TC) forms with $Fe(III)$ in acid media a $[Fe(HTC)]^+$ complex which absorbs at 400 nm¹. Tu An and Tien Khanh² used the $H^3TC:Fe(III) = 1:2$ complex for determination of the H_3TC content by spectrophotometry. According to some pharmacopoeias formation of a coloured complex between H_3TC and $Fe(III)$ is a dependable way to prove the presence of H_3TC in pharmaceutical preparations^{3,4}.

In the experiments were used: tetracycline hydrochloride (H_3TCHCl), of the Institute for Drug Control, the Socialist Republic of Croatia, Zagreb, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, HNO_3 and KNO_3 all Merck, *p. a.* grade. Standard solutions were prepared by dissolving exact amounts of H_3TCHCl in water, and the initial solution of 0.001 mol/l $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was standardized gravimetrically.

Absorbance was measured by using a Pye Unicam SP-6-500 Spectrophotometer with 1 cm quartz cells. PHM 62 Standard pH Meter Radiometer was used for pH-metric measurements.

The validity of the Beer law was tested by using solutions with 1.50×10^{-4} mol/l $Fe(III)$ concentrations in 3.15×10^{-5} mol/l

HNO_3 and 0.10 mol/l KNO_3 used for maintaining constant ionic strength of the solution at $\mu = 0.1$. H_3TC concentrations varied from 5×10^{-6} to 8×10^{-5} mol/l and the pH was 2.50 ± 0.05 .

The absorbance was measured at 400 nm, i. e. at the band's maximum of the $[Fe(HTC)]^+$ complex, using H_3TC solution as a blank. The calibration curve with a straight line dependence of $5 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-5}$ mol/l H_3TC is given in Fig. 1, curve 1. Deviation from the Beer law was observed at higher H_3TC concentrations.

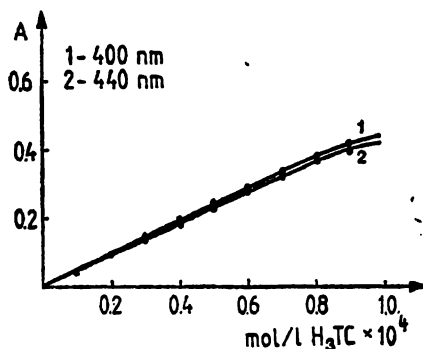


Fig. 1. Calibration curves

Since neither H_3TC nor $Fe(III)$ absorb at 440 nm, this wavelength can be used for quantitative determination of H_3TC using water as a blank. The calibration curve obtained at 440 nm is shown in Fig. 1, curve 2.

The above described procedure was used for determination of the H_3TC content in Ambramycine capsules. For this purpose the

contents of four capsules were first finely powdered, than weighted to obtain a H_3TC quantity required for the solution of approximately 0.001 mol/l i. e. of the same concentration as the H_3TC standard solution. Thus prepared solution was filtered and volumes of 0.05 – 0.60 ml were poured into 10 ml volumetric flasks together with 1.50 ml of $Fe(III)$ nitrate solution in nitric acid solution and 1.00 ml of potassium nitrate solution. The mixtures were than diluted with water to 10 ml. Absorbances of thus prepared solutions were measured at 440 nm with reference to water. The obtained values remained constant during 24 h. The H_3TC content was determined from the calibration curve. The results are presented in Table I.

The developed method enables determination of H_3TC concentrations lower by one order of magnitude than the ones obtained by using the colorimetric method proposed

earlier⁵, based on H_3TC determination from the colour reaction between $H_3TC - Fe(III)$

TABLE I. Results of determination of tetracycline content in Ambramycine capsules

Taken amount mg/ml H_3TC	Found amount mg/ml H_3TC	No. of de- terminations	Standard deviation
0.00481	0.00477	30	0.00011
0.00962	0.00966	30	0.00009
0.01443	0.01444	30	0.00029

chloride at a pH about 2.0. The lowest concentration determinable by the method presently described is 2.40×10^{-8} mg/ml H_3TC . The method used so far, based on the formation of colored complexes⁶⁻⁸ between H_3TC and UO_2^{+2} , $ZrOCl_2$ and Th^{+4} , enables determination only of H_3TC concentrations of about 3.2×10^{-8} mg/ml and higher, and in more complex procedures.

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕТРАЦИКЛИНА У ФАРМАЦЕУТСКИМ ПРЕПАРАТИМА

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и МИЛЕНА Д. ЈЕЛИКИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Институт за аналитичку хемију, Фармацеутски факултет, Београд

Дат је поступак за одређивање садржаја тетрациклина (H_3TC) у фармацеутским препаратима – капсулама. Примењена је спектрофотометријска метода заснована на мерењу апсорбације комплекса који H_3TC гради са $Fe(III)$. Доња граница осетљивости

методе је $2,4 \cdot 10^{-8}$ mg/ml H_3TC , док се вредност стандардне девијације креће од 0,00011–0,00029 за концентрације H_3TC од 0,00481–0,01443 mg/ml.

(Примљено 21. априла 1983)

REFERENCES

1. D. Veselinović, M. Jelikić, XXIV Savetovanje hemičara Srbije, 1982, *Glasnik hem. društva Beograd* 47, C98 (1982)
2. T. Tu An, N. Tien Khanh, *Top Chi Duoc Hoc* 2, 21 (1980) [*C. A.* 94, 90420e (1981)]
3. „*European Pharmacopoeia*”, Maisonneuve, Sainte-Ruffine, France, 1969
4. „*Pharmacopoeia of the United States*” 15th rev., Mack Publishing Co., Easton, Pa. 1955
5. F. Monastero, J. A. Means, T. C. Greneell, F. H. Hedger, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.* 40, 241 (1951)
6. A. E. S. Mahgoub, E. M. Khairu, A. Kasem, *J. Pharm. Sci.* 63, 1451 (1974)
7. N. Moggi, A. Bihante, C. Colauri, *Farmaco Ed. Prat.* 28 (3) 175 (1973)
8. L. G. Chaten, S. I. Krause, *J. Pharm. Sci.* 60, 107 (1971).

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 Хемиског друштва Београд публикује ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглишкoм, немeцкoм, рускoм, сeрбскo-хoрвaтскoм и фрaнцускoм језику. Рукописи стaтjа просим нaпрaвљaтj по слeдуюћeму aдрeсу: Проф. Слoбoдaн В. Рибникaр, Институт зa физичкy хeмију, Прирoднo-мaтeмaтички фaкултeт, пoчт. јaщик 550, 11001 Бeлгрaд, Југoслaвиa.

Стoимoст гoдoвнoг пoдпискa 70 дoллaрoв США (или в лoбoј другoј кoнвeртируeмoј вaлoтe, пo курсу). Oплaтa oсущeствљeтj сeрeз прeдпритиe „Југoслoвeнскa књигa”, пoчт. јaщик 36, 11001 Бeлгрaд, Југoслaвиa.

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, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ,
S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC,
D. VITROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

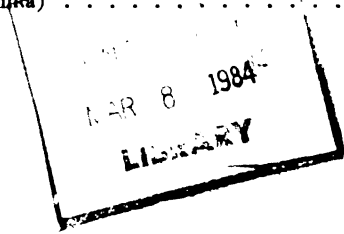
Comité de Rédaction

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Z. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČE-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

<i>V. M. Jovanović, M. V. Djikanović и M. S. Jovanović</i> : Јон-селективне електроде — потенцијали чврстих мембрана (Преглед)	477
* <i>I. Сушник-Рибарски, Н. Филиповић-Маринић, Д. Батурић и М. Лаћан</i> : Синтеза и структура нових 1,5-бензодиазепина из 1,5-диарил-1,3,5-пентантриона и фенилендиаминa	489
* <i>I. Гушман, Љ. Недељковић и А. В. Теодоровић</i> : Компаративна студија тополошких формула за укупну π -електронску енергију бензеноидних угљоводоника	495
* <i>Љ. Колар-Анић</i> : Нова решења за кинетички модел хомогене нуклеације. II. Апроксимативна рачунања	501
* <i>V. M. Радак, У. Б. Миоћ, Т. С. Јеранић и Т. М. Лукић</i> : Изучавање адсорпције CO_2 на зеолитима фојаситног типа замењених јонима прелазних метала методом И.Ц. спектроскопије	507
* <i>A. N. Grizo и Н. Т. Петровска</i> : Екстракција борне киселине из разблажених сумпорно-киселих раствора помоћу органских растварача. I. Екстракција 2-етилхексанолом	513
* <i>M. Митровић, Ф. Радовановић и Wu Quilin</i> : Двојна мембранска сепарација органских бинарних смеша и емулзија	519
<i>Н. Перишић-Јанјић, Д. Бајкин и А. Мук</i> : Спектрофотометријско испитивање реакције баријума и калцијума са реагенсом 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диоксинафтален-3,6-дисулфонском киселином. I.	525
* <i>Н. Ђ. Ковачић</i> : Мерење температуре индуковано спрегнуте плазме коришћењем методе апсолутног интензитета	531
* <i>Д. С. Веселиновић и М. Д. Јеликић</i> : Спектрофотометријско одређивање тетрациклина у фармацеутским препаратима (Белешка)	539

* На страном језику



CONTENTS

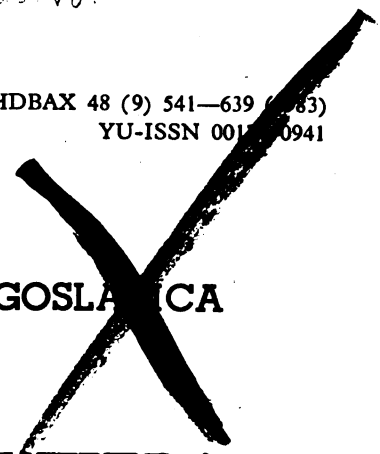
* <i>V. M. Jovanović, M. V. Djikanović and M. S. Jovanović</i> : Ion-selective electrodes: Potentials of solid membranes (Review)	477
<i>I. Sušnik-Rybarski, N. Filipović-Marinić, D. Baturić and M. Lačan</i> : Synthesis and structure determination of new 1,5-benzodiazepines from 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetriene and <i>o</i> -phenylenediamines	489
<i>I. Gutman, Lj. Nedeljković and A. V. Teodorović</i> : Topological formulas for total π -electron energy of benzenoid hydrocarbons. A comparative study	495
<i>Lj. Kolar-Anić</i> : New solutions for the kinetic model of homogeneous nucleation. II. Approximate calculations	501
<i>V. M. Radak, U. B. Mioč, T. S. Jeranić and T. M. Lukić</i> : Infrared investigation of adsorbed CO_2 on faujasite type zeolites exchanged with transition metal ions	507
<i>A. N. Grizo and N. T. Petrovska</i> : Extraction of boric acid from dilute sulphuric acid solutions with organic extracting agents. I. Extraction with 2-ethylhexanol	513
<i>M. Mitrović, F. Radovanović and Wu Quilin</i> : Dual membrane separation of organic binary mixtures and emulsions	519
* <i>N. Perišić-Janjić, D. Bajkin and A. Muk</i> : Spectrophotometric investigation of barium and calcium reactions with 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid	525
<i>N. Dj. Kovacić</i> : Temperature measurements in inductively coupled plasma using the absolute radiance method	531
<i>D. S. Veselinović and M. D. Jelikić</i> : Spectrophotometric determination of tetracycline in pharmaceutical preparations (Note)	539

* In Serbo-Croatian

B.Sci - Srpsko hemijsko društvo.

GHDBAX 48 (9) 541-639 (1983)
YU-ISSN 0013-0941

77



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 9 NO



PHYSICAL SCIENCE

MAY 18 1984

БЕОГРАД

LIBRARY

1983

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва, Хемијског друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампана часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне индустријске 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, Студентска трг 16, 11000.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 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, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,
Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕЂЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШПРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

ИНКЛУЗИЈА СОЛИ У ЗЕОЛИТСКИМ СТРУКТУРАМА

НАДЕЖДА А. ПЕТРАНОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, б. бр. 550,
11000 Београд*

(Примљено 22. јуна 1983)

1. Увод
2. Алумосиликатне структуре које садрже соли. Оклузија соли
 - 2.1. Природни и синтетички минерали
 - 2.2. Синтетички зеолити
3. Инклузија соли
 - 3.1. Инклузија соли из водених раствора
 - 3.3. Инклузија соли из растопа
4. Нитратни инклузиони комплекси зеолита
 - 4.1. Инклузиони комплекс као селективни јонски измењивач у растопу
 - 4.2. Структура инклузионих комплекса и интеракције унутар кавеза
 - 4.3. Термичка стабилност и фазне трансформације
 - 4.4. Инклузиони комплекси као чврсти електролити

1. УВОД

У природи су познати кристални алумосиликати чија је тродимензионална мрежа испуњена молекулима соли, NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 , N_2S_x . То су минерали из групе фелдспатоида и скаполита^{1а}. Неки од ових алумосиликата су касније добијени синтезом, а синтетизовани су и потпуно нови облици који немају природних аналога^{2,3}. У кристалима алумосиликата молекули соли су присутни као катјон-анион парови, али се овај катјон не разликује од катјона решетке који неутралише негативно наелектрисање алумосиликатног аниона. У структури као што је структура содалита налази се само један јонски пар у кавезу, јер је структура компактна и кавези су мали. Међутим структура зеолита је врло отворена, 50% запремине кристала чине кавези и канали, и дозвољава улазак знатно већег броја молекула. Ови молекули улазе у структуру директно за време синтезе, оклузијом, или касније у контакту кристала и раствора односно растопа соли, инклузијом. Поред молекула соли у канале и кавезе зеолита уграђују се и разни органски катјони^{1б} и велики органски молекули⁴. Синтеза зеолита у присуству органских катјона, кватернерних амонијум јона, довела је до појаве читавог низа нових зеолита који су познати под именом алкиламонијум зеолити:

$\text{N}-\text{A}$, $\text{N}-\text{Y}$, $\text{ZK}-4$, $\text{ZSM}-4$, O , $\text{ZK}-5$, $\text{omera}^{1б}$, $\text{TMA}-\text{E}^5$,
 $\text{ZSM}-5^{6,7}$, $\text{ZSM}-8^8$, $\text{ZSM}-11^9$ и $\text{ZK}-20^{10}$.

Ово су нове структуре са врло израженим ефектом дејства молекуларног сита, што је у примени зеолита од великог значаја. Зеолити N—A и ZK—4, који садрже TMA катјоне (тетраметиламонијум), термичким разлагањем дају водонични облик зеолита који је немогуће добити у директној синтези или реакцијом јонске измене. Присуство страних молекула у синтези зеолита одражава се и на садржају силицијума који је врло битан за каталитичке особине зеолита. Синтеза зеолита ZK—21 и ZK—22¹⁰ са изразито високим садржајем силицијума ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2-6$) вршена је у присуству TMA и фосфата, при чему присутни фосфат у алумосиликатном гелу контролише супституцију Al са Si и истовремено се оклудује.

Оклузија и инклузија страних молекула представља широку област истраживања у хемији зеолита, јер са термодинамичке тачке гледишта улазак страних молекула у порозну структуру утиче на промену структурне стабилности. Ми смо се у овом прегледу ограничили на оклузију и инклузију неорганских соли из раствора електролита и на инклузију из растопа соли. Инклузија из растопа је битна у модификацији особина зеолита — настају инклузиони комплекси, затим у промени јоноизмењивачког капацитета, стабилности зеолита, структурним трансформацијама у смислу добијања нових кристалних фаза и најзад у добијању чврстих електролита који су од посебног значаја за једну нову врсту електричних проводника, чврстих јонских проводника. Инклузија соли из растопа је и један од начина добијања метал-зеолита¹¹, зеолита који садрже фино дисперговану фазу метала и који су од великог практичног значаја јер отварају нове могућности у примени зеолита као катализатора. У последње време ови метал-зеолити постају значајни због присутне металне микроструктуре и као модел-системи за изучавање структурно зависних процеса на молекуларном нивоу¹².

2. АЛУМОСИЛИКАТНЕ СТРУКТУРЕ КОЈЕ САДРЖЕ СОЛИ. ОКЛУЗИЈА СОЛИ

2.1. Природни и синтетички минерали

Везивањем тетраедара TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) преко кисеоничних атома настају тродимензионалне мрежасте структуре при чему сваки атом кисеоника истовремено припада и SiO_4 и AlO_4 тетраедру. Тетраедри су примарне структурне јединице, а елементи који се добијају њиховим спајањем и који се често понављају у структурама као што су кисеонични прстенови (4, 6, 8, 12-члани) или двоструки кисеонични прстенови (4, 6-члани) представљају секундарне јединице. У секундарне структурне јединице спадају и полиедри који настају спајањем истих или различитих прстенова па добијени просторни елементи, заправо шупљине у структури, представљају различите полиедре. Спајањем полиедара настаје коначно структурна мрежа у којој је основна структурна јединица, елементарна ћелија, онај део структурног мотива који се периодично понавља.

Општа формула алумосиликата са мрежастом структуром је $\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{n-x}$, где је однос $\text{O}/(\text{Al}+\text{Si}) = 2$. Овом типу структуре припадају три групе алумосиликата: фелдспати, фелдспатоиди и зеолити. Структура фелдспата је врло компактна, шупљине које се јављају у структури су малих димензија и садрже само контра јоне који компензују негативно наелектрисање алумосиликатне мреже.

Фелдспатоиди имају отворенију структуру од фелдспата и у каналима и кавезима налазе се оклудовани молекули соли, NaCl , Na_2CO_3 ,¹⁸ Природни фелдспатоиди не садрже воду. Типични представници ове групе су содалит, канкринит, нозеан и ултамарин. Содалит има најкомпактнију структуру од њих. То је једини алумосиликат чија је структурна мрежа изграђена од само једне врсте полиедра, крњег октаедра, који се зато често и назива содалитски кавез. Хемијски састав содалита је $\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaCl}$, али како су Na^+ катјони кристалографски идентични, у литератури се често налази и формула $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]\text{Cl}_2$. У табlici I су наведени кристалографски подаци и хемијски састав за неке минерале фелдспатоидне групе^{1а}.

ТАБЛИЦА I. Фелдспатоиди

Минерал	Састав елементарне ћелије	Кристалографски подаци
Содалит	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6\text{Cl}_2$	кубична структура, $a = 0,887 \text{ nm}$
Ултамарин	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6\text{S}_4$	кубична структура, $a = 0,916 \text{ nm}$
Нозеан	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6\text{SO}_4$	кубична структура, $a = 0,903 \text{ nm}$
Канкринит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{8-9}(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6$ $(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})_{1-2}$	хексагонална структура $a = 0,126 \text{ nm}$ $c = 0,518 \text{ nm}$
Скаполит (маршалит)	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}\text{Cl}_2$	тетрагонална структура $a = 0,1206 \text{ nm}$ $c = 0,519 \text{ nm}$

Канкринит у својој структури садржи молекуле CaCO_3 , CaSO_4 или хлорида. Содалит и канкринит се врло лако добијају и синтетички у хидротермалним условима у присуству соли и ти облици садрже и молекуле воде па су познати као содалит хидрат $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, базни содалит $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ако је у хидрогелу био присутан NaOH у вишку, или базни канкринит. Због присуства воде ови синтетички облици фелдспатоида убрајају се често у зеолите, јер се по својим особинама налазе на граници између правих фелдспатоида и зеолита. Скаполити се у природи налазе са оклудованим хлоридима и карбонатима и нису познати базни облици.

Варгер и Cole¹⁴ су синтетизовали велики број варијетета содалита и канкринита са NaCl , NaBr , NaClO_3 , NaClO_4 и Na_2CO_3 , затим Loos и Cole¹⁵ са NaClO_4 и NaNO_3 , Barrer, Cole и Villiger¹⁶ синтетизовали су канкринит са NaNO_3 , Na_2CrO_4 и Na_2MoO_4 , Jarchow, Reese и Saalfeld¹⁷ варијетете канкринита са карбонатом, а Barrer и други¹⁸ содалита са NaClO_4 , NaClO_3 , $\text{NaClO}_2 + \text{NaCl}$ и NaN_3 .

Општа формула елементарне ћелије и содалита и канкринита је $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2\text{NaX}$, где је X једновалентни анијон. NaX се може делимично или потпуно заменити молекулима воде или натријумхидроксида и у том случају састав елементарне ћелије је: $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2(1-x-y)\text{NaX} \cdot 4y\text{NaOH} \cdot 8x\text{H}_2\text{O}$ Број молекула NaOH који улазе обично је мали па се целокупна количина оклудоване соли може заменити водом и настаје $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Елементарна ћелија содалита састоји се од два содалитска кавеза промера $d = 0,66 \text{ nm}$ ^{19,20}, тако да се у сваком кавезу налази по један молекул соли, или два молекула NaOH , или четири молекула H_2O . Канкринит има

отворенију структуру која се састоји из широких канала и канкринитских кавеза²¹ па су анјони нитрата, хромата и молибдата нађени и у каналима и у кавезима. Запажено је да је при синтези на нижим температурама (80—100°C) нитрат углавном присутан у кавезима, мање у каналима, док је при вишим температурама (160—190°C) тенденција заузимања места обрнута. Код Na_2CO_3 -канкринита констатована је појава суперструктурних линија у дијаграму праха као последица оклузије Na_2CO_3 . Ово је приписано алтернативном распореду молекула Na_2CO_3 и H_2O у суседним кавезима¹⁸.

ТАБЛИЦА II. Синтетички канкринити и содалити

Со — минерал	Стехиометријски састав	Кристалографски подаци
NaCl -содалит ^a	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2\text{NaCl}$	—
NaBr -содалит ^a	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2\text{NaBr}$	—
NaClO_3 -содалит ^a	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2\text{NaClO}_3$	—
NaClO_4 -содалит ^a	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 2\text{NaClO}_4$	—
Na_2CO_3 -содалит ^a	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a = 1,7709 \text{ nm}$
NaClO_4 -содалит ^b	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 1,7\text{NaClO}_4 \cdot 1,03\text{H}_2\text{O}$	—
NaClO_3 -содалит ^b	$6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 1,83\text{NaClO}_3 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$	—
NaNO_3 -канкринит ^a	$6(\text{AlSiO}_4) \cdot 1,86\text{NaNO}_3 \cdot 1,44\text{H}_2\text{O}$	$a = 1,267 \pm 0,002 \text{ nm}$ $c = 0,519 \pm 0,001 \text{ nm}$
Na_2CrO_4 -канкринит ^a	квалитативна анализа на CrO_4^{2-} ; 7,5— H_2O	$a = 1,272 \pm 0,002 \text{ nm}$ $c = 0,519 \pm 0,001 \text{ nm}$
Na_2MoO_4 -канкринит ^a	квалитативна анализа на MoO_4^{2-} ; 0; 6,8% H_2O	$a = 1,275 \pm 0,002 \text{ nm}$ $c = 0,519 \pm 0,001 \text{ nm}$

a — реф. 14; b — реф. 28; c — реф. 16

У погледу стабилности структура запажено је да кристални алумосиликати чији су канали и кавези испуњени потпуно или делимично молекулама, термички стабилне соли имају знатно стабилнију структуру од кристала чија је структура непопуњена. При испитивањима процеса оклузије молекула у порозне кристалне структуре констатовано је да улазак страних молекула у кристалну решетку доводи до опадања хемијског потенцијала чврсте фазе, што даје термодинамичко објашњење за констатовано понашање^{22,23}.

2.2. Синтетички зоолити

Barrett² је 1948. године употребио неорганске соли BaX_2 и KX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) као „минерализаторе“ у хидротермалном поступку кристализације. Кристални алумосиликати који су добијени садржавали су оклудоване молекуле воде и соли, имали су врло изражену порозну структуру и по особинама су били између правих зоолита и фелдспатоида. На овај начин је у ствари откривена синтеза зоолита^{2,24}. Међутим, ефекат „минерализатора“ зависио је и од врсте катјона и од врсте анјона тако да низ соли, NaCl , SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , KF није показивао тај ефекат^{1d}. У присуству баријум-хлорида и

баријум-бромида синтетизовани су алумосиликати P и Q, а у присуству калијум-хлорида и калијум-бромида O и N²⁵, таблица III.

ТАБЛИЦА III. Зеолити синтетизовани у присуству соли²⁵

Зеолит	Полазни материјал	Со	Број молекула по елем. ћелији		Кристалографски подаци
			H ₂ O	халогенид	
P	аналцит	BaCl ₂	35	12,05	<i>a</i> = 1,859 nm
Q	аналцит	BaBr ₂	31	11,9	<i>a</i> = 0,983 nm
O	NaX	KCl	2,7	3,52	<i>a</i> = 1,310 nm
N	NaX	KBr	1,58	0,95	<i>a</i> = 0,654 nm

Кристалографски ови алумосиликати су практично идентични са синтетичким зеолитима ZK-5 и K-F или Z^{25,26}. P и Q имају структуру синтетичког зеолита ZK-5 који је раније синтетизован у присуству алкиламонијум јона и разликују се само у јоноизмењивачком катјону и садржају соли. P, Q, O и N алумосиликати добијени су кристализацијом из хидрогела и концентрованих раствора соли, а касније се показало да се могу добити и хидротермалном рекристаллизацијом природних зеолита, анализита и леуцита, као и синтетичких зеолита X и Y у присуству вишка соли. Хидротермалном екстракцијом BaCl₂ са дестилованом водом из алумосиликата P, Varter је добио зеолит који је имао исте карактеристике као хабазит или синтетички зеолит Linde-сито 5A²⁷. У каснијим испитивањима констатовано је да је оклузија соли из матичног раствора у синтези зеолита редовна појава код свих структура које садрже содалитски кавез. Тако је синтетизован зеолит A са оклудованим фосфатом и боратом у содалитском, бета-кавезу^{28,29}.

Слично фелдспатоидима и код зеолита је запажено да оклузија соли знатно повећава стабилност зеолитских структура па се граница структурног колапса помера чак на 1000°.

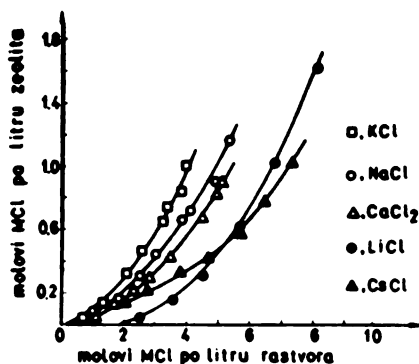
3. ИНКЛУЗИЈА СОЛИ

3.1. Инклузија соли из водених раствора

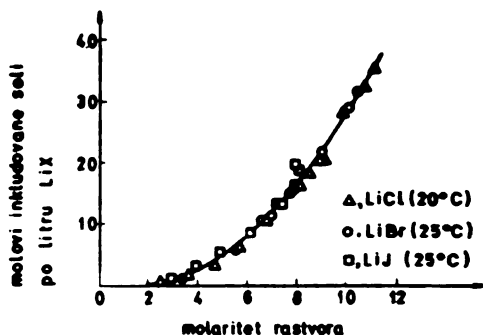
У процесу јонске измене из концентрованих раствора електролита (NaCl, RbCl, CsCl; 0,1–13,5 mol/dm³) запажено је да долази до истовремене инклузије соли у велике кавезе X структуре³⁰. Varter је испитивао чист процес интеркристалне инклузије соли из водених раствора у отворену зеолитску структуру, NaCl у NaX³, и алкалних халогенида у A, X и Y зеолите одговарајућих катјонских облика³¹. Инклузија зависи од врсте катјона, сл. 1, а не зависи од температуре и врсте анјона, сл. 2, изузев код великих анјона као што је SO₄²⁻ чији је дијаметар већи од отвора канала A зеолита па долази до ефекта молекулског сита.

Структура зеолита, односно густина наелектрисања мреже, знатно утиче на процес интеркристалне инклузије. Наелектрисање X и Y мреже је разли-

чито, елементарна ћелија X зеолита има 85—86 катјона, док ћелија Y зеолита има 56 катјона. Стога је инклузија у X зеолићу чак и три пута већа него у Y зеолићу, из раствора истог моларитета.



1. Инклузија соли из водених раствора на зеолићу X ⁸¹



2. Инклузија литијумхалогенида на зеолићу LiX ⁸¹

Rabo, Poutsma и Skeels³² су радили инклузију алкалних халогенида на Y зеолићу, али су модификовали поступак тако да се процес инклузије одвијао у два ступња. Први ступањ је инклузија соли из концентрованих раствора у суперкавезе Y зеолита — овај процес је реверзибилан, а други ступањ је инклузија молекула соли у содалитске кавезе — овај процес је иреверзибилан. Други ступањ инклузије одвија се на повишеној температури при чему вода напушта зеолић, а део инклузоване соли из великих кавеза дифундује у содалитске кавезе. После загревања остатак молекула соли из великих кавеза уклоњен је испирањем топлом водом. За инклузију соли у содалитске кавезе констатовано је да зависи од температуре и врсте анијона што за инклузију у суперкавезе није нађено, таблица IV.

ТАБЛИЦА IV. Утицај температуре на иреверзибилну инклузију халогенида у NaY зеолићу³²

Со	T, °C	Број анијона у содалитском кавезу	Кристаличност
NaCl	200	0,02	одлична
	330	0,04	одлична
	440	0,29	одлична
	550	1,02	одлична
NaBr	550	0,16	одлична
	700	0,98	одлична
	785	0,64	добра
NaJ	550	0,06	одлична
	645	0,33	врло добра
	700	0,25	слаба

Инклузија халогенида у Na Y не нарушава структуру Y зеолита, иако је у поступку било и загревања на вишим температурама, изузев на изразито високим температурама изнад 800°. Међутим, при инклузији других соли

нарочито са поливалентним окси-анјонима долазило је до пада структуре при покушају дехидратације. Стабилност структуре је запажена при инклузији једновалентних анјона, нитрата, NaNO_3 и AgNO_3 у NaY зеолиту.

Кристалографска испитивања нису показала присуство кристалне фазе соли у зеолиту. Запажена је само промена интензитета неких карактеристичних пикова услед присуства већег броја катјона у мрежи. Из дијаграма праха $\text{NaY}-\text{NaCl}$ одређен је положај хлоридног јона у содалитском кавезу Y зеолита, у центру кавеза. За $\text{NaY}-\text{NaNO}_3$ такође је нађено да нитратни јон заузима положај у близини центра кавеза, међутим, није јасно како је могућа инклузија два анјона, на шта упућују неке друге методе.

Стабилност кристалне структуре при инклузији испитивана је у низу експеримената за NaY и CaY са инклюдованим NaCl . У свим случајевима инклузија NaCl повећава термичку стабилност зеолита за $50-100^\circ\text{C}$. Померање границе термичке стабилности је последица промене хемијског потенцијала чврсте фазе при инклузији. Ово је показао *Barrer*³⁴ у термодинамичком третирању процеса инклузије користећи поступак и релације које важе у термодинамици раствора. Израз за промену парцијалне моларне слободне енергије, хемијског потенцијала μ_z , кристалне фазе при инклузији изведен је за чисту компоненту и за бинерну смешу.

Инклузија чисте компоненте. У једном молу смеше чврсте фазе која настаје инклузијом молекула A у порозну структуру зеолита Z молска фракција молекула A је N_A , а фазе зеолита N_Z . На константној температури за један мол смеше важи релација:

$$N_A d\mu'_A + (1 - N_A) d\mu_z = V_1 dP$$

где је V_1 запремина мола смеше, P је притисак*, μ'_A је хемијски потенцијал молекула A , а μ_z је хемијски потенцијал зеолита. За чисту компоненту A важи једначина:

$$d\mu''_A = V_2 dP \quad (2)$$

где је μ''_A хемијски потенцијал молекула A у гасној фази или раствору чија је моларна запремина V_2 . У равнотежи је $d\mu'_A = d\mu''_A$ па се једначина (1) може написати у облику:

$$d\mu_z = (V_1 dP - N_A d\mu''_A) / (1 - N_A). \quad (3)$$

Ако израз за хемијски потенцијал $d\mu''_A = RT d \ln a_A$, где је a_A активност компоненте A , заменимо у горњу једначину добија се:

$$d\mu_z = \frac{V_1 dP}{(1 - N_A)} - \frac{N_A}{(1 - N_A)} RT d \ln a_A. \quad (4)$$

За инклузију из раствора у даљем третирању први члан у једначини (4) отпада и уз замену односа молских фракција односом броја молова добија се за промену хемијског потенцијала фазе зеолита:

$$\Delta\mu_z = \mu_z - \mu_z^0 = - \frac{MRT}{m} \int_0^{a_A} x d \ln a_A \quad (5)$$

* Једначина важи за сорпцију из гасне фазе или инклузију из раствора, па је P притисак гасне фазе или напон паре раствора.

где је μ_Z^0 хемијски потенцијал „празне“ решетке зеолита, M молекулска тежина елементарне ћелије зеолита, m_A молекулска тежина молекула А, а x је количина А инклудована у грамима по граму зеолита.

Из једначине (5) види се да улазак молекула у порозну структуру кристала доводи до опадања хемијског потенцијала чврсте фазе, односно до повешћања термодинамичке стабилности система. Користећи термодинамичке релације за промену хемијског потенцијала са температуром и инверзном температуром изведени су даље изрази за промену парцијалне моларне ентропије $\Delta \bar{S}_Z$ и парцијалне моларне енталпије $\Delta \bar{H}_Z^{24}$.

Инклузија смеше. У случају када се инклузија врши из воденог раствора електролита врло често се инклудују и молекули соли и воде истовремено у кристалну фазу зеолита. Чврста фаза се посматра као трокомпонентни, а течна фаза као двокомпонентни раствор.

За један мол смеше чврсте фазе коју чине зеолит Z, молекули А (вода и В (со), на константној температури важи релација:

$$N'_A d\mu'_A + N'_B d\mu'_B + N'_Z d\mu_Z = V_1 dP \quad (6)$$

где су N_A , N_B и N_Z молске фракције молекула А, В и Z, V_1 је запремина једног мола смеше.

За један мол течне фазе важи:

$$N''_A d\mu''_A + N''_B d\mu''_B = V_2 dP. \quad (7)$$

μ'_A и μ'_B су хемијски потенцијали молекула А и В у чврстом раствору, а μ''_A и μ''_B у течном раствору из кога се врши инклузија. За водену пару важи:

$$d\mu_A^g = V_g dP. \quad (8)$$

μ_A^g је хемијски потенцијал воде у парној фази, V_g је одговарајућа моларна запремина.

У равнотежи имамо да је:

$$d\mu_A^g = d\mu''_A = d\mu'_A \quad (9)$$

$$d\mu_B^g = d\mu'_B. \quad (10)$$

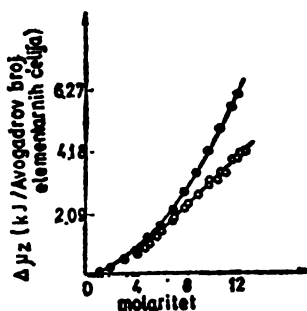
На основу једначина од (6) до (10), уз увођење израза за хемијски потенцијал, добија се израз за промену хемијског потенцијала кристалне фазе Z при инклузији из раствора:

$$\Delta \mu_Z = \mu_Z - \mu_Z^0 = -\frac{MRT}{m_A} \int_0^{a_A} x_A d \ln a_A - \frac{MRT}{m_B} \int_0^{a_B} x_B d \ln a_B. \quad (11)$$

m_B је молекулска тежина молекула В, x_B је количина В у грамима по граму зеолита, а остале ознаке су исте као у једначини (5).

Из једначине (11) се види да при инклузији долази до опадања хемијског потенцијала кристалне фазе зеолита. Ова једначина је експериментално проверена при инклузији NaCl у NaX и LiCl у LiX ³¹. На сл. 3 види се промена хемијског потенцијала зеолита LiX при инклузији LiCl . Горња крива односи се на уравниотежавање зеолита LiX , који садржи молекуле воде у кавезима, са паром раствора LiCl , а доња крива односи се на уравниотежавање LiX са раствором LiCl , односно на инклузију LiCl . За одређену концентрацију раствора LiCl хемијски потенцијал је мањи за зеолит који садржи молекуле соли и молекуле воде него за зеолит који садржи само молекуле воде.

3. Промена хемијског потенцијала зеолита при инклузији LiCl из раствора електролита: (O) уравниотежавање хидратисаног облика LiX са паром раствора, (O) уравниотежавање LiX са раствором LiCl ³¹



На овај начин промена стабилности зеолита при инклузији, која је констатована у експериментима, добила је термодинамичко тумачење.

3.2. Инклузија соли из *растџопа*

Из разматрања тродимензионалних мрежастих структура зеолита видели смо да су оне врло порозне и да је то у ствари систем канала и кавеза који су међусобно повезани. Како ове структуре настају у хидротермалним условима канали и кавези су испуњени молекулима воде. У контакту зеолита и растопа соли молекули воде се замењују молекулима соли, односно долази до инклузије соли у отворену структуру зеолита. Растоп соли је првобитно коришћен као реакциона средина у процесу јонске измене за добијање различитих катјонских облика природних и синтетичких зеолита³⁵⁻⁴⁰. У овим случајевима процес инклузије као примарни био је праћен процесом јонске измене. Међутим, ако растоп и чврста фаза имају исти катјон онда је присутан само процес инклузије.

Barber и Meier³ су испитивали инклузију из растопа NaNO_3 , LiNO_3 и AgNO_3 на одговарајућим катјонским облицима зеолита А, NaA , LiA и AgA , и констатовали да молекули нитрата скоро потпуно испуњавају капацитет великих, алфа-кавеза. Barber је сутерирао да је немогуће одвојити награђени инклузиони комплекс од растопа нитрата, односно да приликом растварања очврслог нитрата неминовно долази до губитка инклюдованог материјала. Међутим, каснија детаљна испитивања⁴¹⁻⁴³ показала су да губитак на собној температури није већи од 0,5 молова по молу зеолита за натријумов облик. Код инклузије LiNO_3 губитак је нешто већи при испирању, због

велике хигроскопности ове соли, тако да састав инклузионог комплекса варира за један до два мола по молу зеолита.

Степен инклузије одређен је димензијама кавеза, његовом запремином V_{α} , и моларном запремином соли која се инклучује, V_k . У табlici V дате су неке израчунате вредности $(V_{\alpha}/V_k)_i$ и експериментално добијене вредности степена инклузије за зеолит 4A. При израчунавању V_{α}/V_k узета је у обзир само запремина великог кавеза јер мали, содалитски кавез, са својим капацитетом не учествује због врло малог улаза ($d = 0,23$ nm).

ТАБЛИЦА V. Израчунати и експериментални подаци за инклузију из растопа у зеолиту A

Инклузиони комплекс	$(V_{\alpha}/V_k)_i$		Молови соли / мол зеолита		
LiA · LiCl	16,1			2,1	
LiA · LiBr	13,2			1,7	
LiA · LiNO ₃	11,7	—	11,7 ^b	10,4 ^c	9,5 ^a
NaA · NaNO ₃	10,5	—	10,0 ^b	9,6 ^c	10,0 ^a
AgA · AgNO ₃	10,5	9,2 ^a	10,0 ^b	9,2[3] ^c	9,8 ^a

a — реф. 3; b — 46; c — 45; d — реф. 47

Упоредивањем израчунатих и експериментално одређених вредности за величину инклузије види се да код инклузије нитрата постоји добро слагање док се код инклузије халогенида јавља знатно одступање. Ово одступање је последица структурне трансформације која се дешава у току инклузије литијумхалогенида⁴⁵.

Инклузиони комплекс LiA · LiX (X = Cl, Br) састава који је дат у табlici V, добија се инклузијом соли LiX у зеолит LiA или NaA. У другом случају Na⁺ из зеолита измењује се реакцијом јонске измене Na⁺ ⇌ Li⁺ са Li⁺ из растопа и истовремено се један део соли инклучује^{44,45}. Инклузија литијумхалогенида је ирверзибилан процес, а најновији резултати⁴⁸ показују да је то случај и са инклузијом натријумхалогенида. Реакционе температуре су високе (20° изнад тачке топљења соли), долази до рушења кавеза и формирања нових кристалних фаза⁴⁶. Међутим, инклузија сребронитрата и алканих нитрата је реверзибилна и инклучовани материјал се може потпуно екстраховати⁸. Екстракција раствором електролита је такође могућа, и то на собној температури. Раствором AgNO₃ 0,2 mol/dm³ испиран је инклузиони комплекс NaA · NaNO₃. За 24 h, уз проток 0,06 ml/min екстраховано је 50% инклучованог материјала, али је истовремено реакцијом јонске измене Na⁺ ⇌ Ag⁺ инклузиони комплекс преведен у сребров облик⁴⁹.

Инклузија соли из растопа зависи од величине катјона и ањона и од структуре зеолита. У табlici VI дат је израчунати и добијени степен инклузије, $(V_{\alpha}/V_k)_i$ и $(V_{\alpha}/V_k)_e$, и стехиометријски састав инклузионих комплекса A и X зеолита добијених процесом инклузије и реакцијом јонске измене из растопа соли.

Утицај величине ањона се јасно учавача при инклузији халогенида, увек је инклузија већа за хлориде него за бромиде и јодиде и у A и X зеолиту. Степен инклузије добијен из односа V_{α}/V_k код X структуре се знатно разли-

ТАБЛИЦА VI. Инклузиони комплекси А и Х зеолита

Инклузиони комплекс	$(V_a/V_k)_i$	$(V_a/V_k)_e$	Стехиометријски састав инклузионог комплекса	Реф.
NaA · NaNO ₃	10,5	10	Na ₁₂ A · 10NaNO ₃	47
LiA · LiNO ₃	11,7	9,5	Li ₁₂ A · 9,5LiNO ₃	47
AgA · AgNO ₃	10,5	9,8	Ag ₁₂ A · 9,8AgNO ₃	47
AgA · AgNO ₃	10,5	9,2	Ag ₁₂ A · 9,2AgNO ₃	3
AgA · AgJ	18,3	1,0	Ag ₁₁ Na ₁ A · AgJ	50
HgA · HgCl ₂	12,3	11,5	Hg ₅ Na ₂ A · 11,5HgCl ₂	„
HgA · HgBr ₂	10,9	8,7	Hg ₅ Na ₂ A · 8,7HgBr ₂	„
HgA · HgJ ₂	8,9	7,5	Hg _{5,5} Na ₁ A · 7,5HgJ ₂	„
CoA · Co [NO ₃] ₂	—	—	—	51
LiX · LiNO ₃	100,5	11,0	Lig ₉₆ X* · 11LiNO ₃	52
AgX · AgNO ₃	93,4	20,0	Ag ₉₆ X · 20AgNO ₃	„
AgX · AgJ	155,4	85,0	Ag ₇₂ Na ₁₂ X · 85AgJ	50
HgX · HgCl ₂	104,3	80,5	Hg _{31,5} Na ₂₂ X · 80,5HgCl ₂	„
HgX · HgBr ₂	92,2	69,0	Hg ₃₂ Na ₂₁ X · 69HgBr ₂	„
HgX · HgJ ₂	74,8	73,0	Hg ₃₇ Na ₁₁ X · 73HgJ ₂	„
KA · KNO ₃	—	4,7	K ₄ Na _{12,7} A · 4,7NO ₃	53

A* је алумосиликатни део решетке зеолита А, X* зеолита Х.

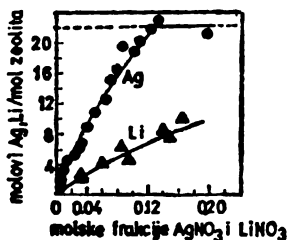
кује од стварног броја инклюдованих молекула, што је последица губитка инклюдованог материјала при испирању, с обзиром на врло отворену структуру овог зеолита⁵⁵.

Кристалографска испитивања дијаграма праха ових инклузионих комплекса показала су да је структура А и Х зеолита сачувана, али постоји промена интензитета неких врхова што је приписано већој густини катјона него у основној решетки.

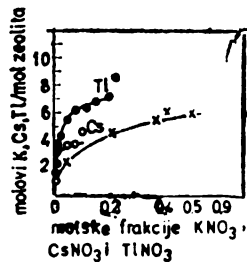
4. НИТРАТНИ ИНКЛУЗИОНИ КОМПЛЕКСИ ЗЕОЛИТА

4.1. Инклузиони комплекс као селективни јонски измењивач у раслоју

Основна карактеристика инклузионог комплекса је знатно већи број катјона у елементарној ћелији у односу на број присутних контра јона. Инклузиони комплекси NaA · NaNO₃, LiA · LiNO₃ и AgA · AgNO₃ садрже скоро



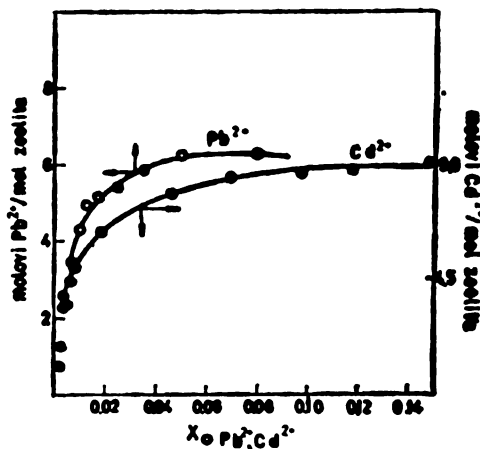
4. Јонска измена Li⁺ и Ag⁺ из раствора нитрата на инклузионом комплексу NaA · NaNO₃⁴²



5. Јонска измена Tl⁺, Cs⁺ и K⁺ из раствора нитрата на инклузионом комплексу NaA · NaNO₃⁴²

двоструко више катјона од одговарајућих катјонских облика. У реакцији јонске измене то значи двоструко већи јоноизмењивачки капацитет. Инклу-

зиони комплекси се понашају као измењивачи јона у раствору као реакционој средини. Јонска измена је испитивана на инклузионом комплексу $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$ из раствора натријумнитрата за једновалентне и двовалентне јоне^{42,44,54,55} и Nd^{3+} ⁵⁶. У натријумнитратном инклузионом комплексу свих 22 катјона су јоноизмењивачки катјони и могу се потпуно заменити са Li^+ и Ag^+ , сл. 4, док већи катјони, као K^+ , Cs^+ , Tl^+ само делимично замењују Na^+ , сл. 5. Селективност чврсте фазе се мења у току измене и зависи од састава фазе. У почетку редослед селективности за једновалентне катјоне је: $\text{Cs} > \text{Tl} > \text{Ag} > \text{K} > \text{Li} > \text{Na}$, а затим са променом састава зеолита долази до померања Cs , Tl и K у десно: $\text{Ag} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ ⁴². Код двовалентних катјона^{44,54} је такође запажена делимична измена, сл. 6. У замени Ca^{2+} *Liquorinik* и



6. Јонска измена двовалентних катјона Cd_2^+ и Pb_2^+ из раствора на инклузионом комплексу $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$ ⁴⁴

Marcus⁵⁴ су претпоставили измену једновалентних комплексних јона $\text{CaNO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$, међутим ово није нађено за друге двовалентне катјоне. Петрановић и Шушић⁵⁵ су показали да реакција јонске измене двовалентних катјона тече као $\text{M}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$, а да у кавезу зеолита долази до формирања комплексних јона MNO_3^+ , односно $\text{M}-\text{ONO}_2^+$. Кинетика јонске измене контролисана је дифузијом кроз чврсту фазу^{44,57}.

Реакцијом јонске измене из натријумнитратног инклузионог комплекса, $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$, добијен је низ других инклузионих комплекса. Користећи податке јоноизмењивачких изотерми могу се добити хетеројонски инклузиони комплекси у којима су 2, 3... Na^+ јона замењена другим катјоном⁵⁸⁻⁶⁰. Ови катјонски облици су од посебног интереса у примени зеолита као чврстих електролита, јер се показало да покретљивост одређене јонске врсте знатно зависи од састава инклузионог комплекса.

4.2. Структура инклузионих комплекса и интеракције унутар кавеза

Први модел инклузионог комплекса, $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$ поставили су *Liquorinik* и Marcus⁴⁶ на бази чисто електростатичких разматрања. Рендгеноструктурна испитивања овог комплекса, из дијаграма праха, извршили су *Baerger* и *Villiger*⁶¹, а структуру комплекса $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$, $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ и $\text{AgA} \cdot \text{AgNO}_3$,

на монокристалу, урадили су Петрановић и др.⁴⁷ Нитратни инклузиони комплекси имају кубичну структуру и припадају просторној групи симетрије $Pm\bar{3}m$, као и зеолит А. Константе решетке су: $a_0 = 1,2295$ (1) nm за $NaA \cdot NaNO_3$, $a_0 = 1,2075$ (1) nm за $LiA \cdot LiNO_3$ и $a_0 = 1,2340$ (1) nm за $AgA \cdot AgNO_3$.

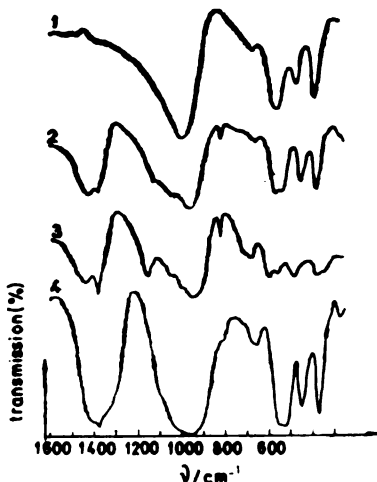
Код инклузионих комплекса број катјонских позиција и фактор заузетости позиција је знатно измењен у односу на катјонски облик зеолита. У зеолиту А постоје три катјонске позиције, све три су у α -кавезу, док се код инклузионих комплекса јавља пет катјонских позиција, од којих су две у β -кавезу⁴⁷. $Na(1)$ и $Na(2)$ су на оси трећег реда у близини O_6 прстена, позиција $8(g)$. $Na(1)$ је померен из равни O_6 прстена према центру β -кавеза, а $Na(2)$ је померен из равни O_6 прстена према центру α -кавеза. $Na(3)$ је у α -кавезу у близини D4R прстена, позиција $12(j)$. $Na(4)$ је у близини D4R прстена, али у β -кавезу, позиција $6(e)$ и $Na(5)$ је у близини O_8 прстена у α -кавезу, позиција $6(f)$.

Нитратне групе су смештене у α -кавезу и налазе се у координацији са катјонима из позиција $8(g)$, $12(j)$ и $6(f)$. Нитратне групе нису нађене у β -кавезу, као што следи из резултата Bagger-а и Villiger-а⁶¹, и био неприхватљив податак с обзиром на димензије нитратног јона, димензије O_6 прстена кроз који би тај јон морао да прође и димензије самог β -кавеза. Из међуатомских растојања и углова веза, таблица VII, уочено је да у α -кавезу постоје две врсте нитратних група. Комплементарна анализа, уз помоћ ИЦ спектра нитратних инклузионих комплекса⁴⁷, показала је да се инклюдовани нитрат налази у кавезима делом као нитрат, а делом као нитрато-комплекс, уидентатне или бидентатне координације. Формирање нитрато-комплекса је последица метал-нитратне интеракције која се јавља између нитратне групе и јона метала, и ови комплекси постоје у растопу из кога се врши инклузија. Појава нитрато и нитратних група у кавезу значи да се метал-нитратна интеракција нарушава уласком у кавез, и да се део нитрато-група, ONO_2^- , „ослобађа“ дајући нитратне групе, NO_3^- . Нитрато-групе су смештене на улазу α -кавеза, у близини O_8 прстена, а нитратне на улазу β -кавеза у близини O_6 прстена.

ТАБЛИЦА VII. Нека међуатомска растојања (nm) инклузиони комплекс $NaA \cdot NaNO_3$ ⁴⁷

$Na(1) - O(2)$	0,288 (1)	$O(4) - N$	0,137 (4)
$Na(1) - O(3)$	0,240 (1)	$O(4) - O(4)$	0,234 (7)
$Na(1) - O(9)$	0,218 (9)	$O(5) - O(6)$	0,260 (9)
$Na(2) - O(2)$	0,2926 (11)	$O(5) - O(12)$	0,262 (6)
$Na(2) - O(3)$	0,246 (1)	$O(6) - O(6)$	0,212 (9)
$Na(2) - O(4)$	0,271 (5)	$O(4) - N - O(4)$	0,117 (4)
$Na(2) - O(9)$	0,290 (9)		
$Na(2) - N$	0,210 (6)		
$Na(3) - O(1)$	0,278 (2)		
$Na(3) - O(3)$	0,274 (3)		
$Na(3) - O(4)$	0,239 (6)		
$Na(3) - O(5)$	0,237 (8)		
$Na(3) - O(6)$	0,286 (8)		
$Na(4) - O(3)$	0,27 (1)		
$Na(5) - O(4)$	0,224 (4)		
$Na(5) - O(12)$	0,293 (8)		
$Na(5) - O(5)$	0,276 (5)		

Ово је један од најизраженијих ефеката којим се манифестује утицај зеолита на нитрат који се инклубује. Запажена је такође и промена међу-атомских растојања у самој нитратној групи, N—O(4) и O(4)—O(4), таблица VII, која су знатно већа него у чврстом натријум-нитрату, као и померање N атома за 0,02 nm из равни коју чине три атома кисеоника нитратне групе. Међутим, утицај је обостран тако да и инклубовани нитрат утиче на зеолит, што се врло јасно манифестује цепањем траке у ИЦ спектрима, траке Si—O—Al групе на 990 cm^{-1} и траке D4R на 550 cm^{-1} , као и појавом нове траке на око 300 cm^{-1} , као последице метал-кисеоничне интеракције на D4R прстену, сл. 7.



7. ИЦ спектри: (1) NaA, (2) NaA · NaNO₃, (3) LiA · LiNO₃ и (4) AgA · AgNO₃⁴⁷

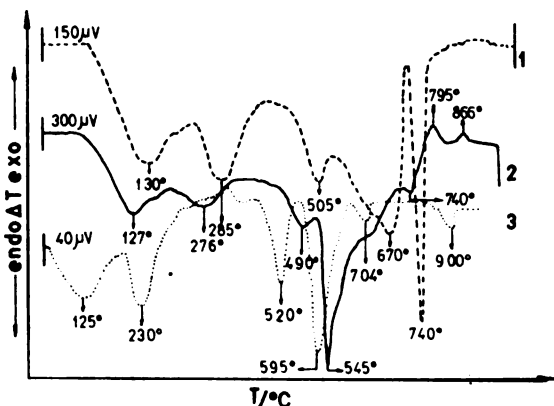
Интеракција инклубованог нитрата са зеолитском мрежом уочена је и при испитивању воде и ОН група у инклузионим комплексима⁶². Из промена у ИЦ спектрима види се да је вода у инклузионим комплексима слабије везана, јер је мрежа ангажована у интеракцији са инклубованом компонентом.

4.3. Термичка стабилност и фазне трансформације

Инклузија соли утиче на структурну стабилност решетке као што је напред у 3.1 и 3.2 изложено, али је при инклузији сложених окси-анјона запажен утицај инклузије и на стабилност ових анјона. Померање границе термичке стабилности за инклубовану компоненту износи до 50° , али је недавно објављен податак да при инклузији натријум-азидна на NaY зеолиту⁶³ ово померање износи чак 120° .

Код нитратних инклузионих комплекса је такође констатовано померање границе термичке стабилности инклубованих нитрата ка вишим температурама^{33,64–66}. Кадмијум-нитрат који се доста ниско разлаже, на 380° , у инклузионом комплексу се разлаже на 465° ⁶⁴. Алкални нитрати показују две-три температуре разлагања на ДТА дијаграму, што је приписано интеракцији са зеолитом, од којих неке далеко премашују температуре разлагања чистих соли⁶⁴. ДТА дијаграми нитратних инклузионих комплекса су сложени, али

се јасно уочавају термички ефекти који потичу од инклюдованог нитрата и они који припадају променама зеолита, а то су дехидратација до 200° и структурне трансформације изнад 700° , сл. 8. Термичке промене инклюдованих



8. DTA криве за: (1) $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$
(2) $\text{AgA} \cdot \text{AgNO}_3$ и (3) $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ ⁴⁷

нитрата су толико јасно изражене да се DTA криве могу користити за идентификацију појединих инклузионих комплекса. Сасвим јасно се уочавају фазни прелази топлења за NaNO_3 , LiNO_3 или AgNO_3 ⁶⁶, па чак и $\alpha \rightleftharpoons \beta$ трансформација код NaNO_3 .

4.4. Инклузиони комплекси као чврсти елекролити

У класификацији чврстих електролита зеолити спадају у чврсте јонске проводнике у групу неидеалних кристала, структуре са интерстицајма. Трo-димензионална мрежаста структура коју поседују чини их потенцијалним добрима јонским проводницима, али је број покретних јона мали. Инклузиони комплекси зеолита, међутим, показују знатно боље карактеристике од основних катјонских облика. Процес инклузије повећава електричну проводљивост зеолита. Ефекат је двострук. Расте укупни број јона, код једновалентних чак за фактор два, и расте покретљивост катјона унутар чврсте фазе⁵². За повећање покретљивости одговорна је интеракција која се јавља уласком нитрата у кавезе зеолита, и то између кисеоника мреже и контра-јона зеолита с једне стране, и јонског пара нитрата с друге стране. Инклузија је одговорна за промену позиције катјона, контра-јона, њихово удаљавање од кисеоника мреже, и за нарушавање метал-нитратне интеракције у јонском пару и удаљавање катјона од нитратне групе.

У табели VIII дати су термодинамички параметри процеса електричне проводљивости катјонских облика и нитратних инклузионих комплекса. Ентропија активације расте при инклузији и указује на пораст покретљивости преносиоца наелектрисања, а промена слободне енергије указује на промену електроличког карактера зеолита при инклузији.

ТАБЛИЦА VIII. Термодинамичке величине ΔS и ΔF за инклузивне комплексе и неке катјонске облике зеолита⁵⁸

Ознака	Формула дехидратисане елементарне ћелије	$\Delta S, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta F, \text{kJ mol}^{-1}$ на 500 K
LiA	Li ₁₂ A	-61,8	84,7
NaA	Na ₁₂ A	-43,6	69,5
AgA	Ag ₁₂ A	-83,4	89,4
LiA · LiNO ₃	Li ₁₂ A · 9LiNO ₃	46,7	53,2
NaA · NaNO ₃	Na ₁₂ A · 10NaNO ₃	18,5	57,7
AgA · AgNO ₃	Ag ₁₂ A · 10AgNO ₃	-44,3	51,2

Особине зеолита као чврстих електролита посебно су дошле до изражаја у електрохемијским испитивањима, где је показано да се могу применити све модерне методе електрохемијских мерења из којих се могу добити додатне информације и уочити нове карактеристике ових система, међутим ово излази из оквира овог прегледа и зато упућујемо на одговарајуће литературне податке^{67-72,60}.

ИЗВОД

Дат је преглед радова који обухватају инклузију соли на зеолитима из водених раствора и растопа. У уводном делу су приложени и подаци о природним и синтетичким алумосиликатима који садрже соли, односно код којих се соли уграђују у току синтезе, процесом оклузије. С посебном пажњом су обрађени инклузивни комплекси зеолита који настају у растопу соли, код којих је основна структура задржана, и указано на њихове карактеристике и понашање с обзиром да је инклузија вид модификације зеолита који мења и „коригује“ његове особине као чврстог електролита.

SUMMARY

SALT INCLUSIONS IN ZEOLITE STRUCTURES

NADEŽDA A. PETRANOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

A review on the salt inclusion from aqueous solutions and molten salts in to zeolite structures is given. In the process of inclusion of molten salts both the inclusion and ion exchange, or only inclusion take part. Special attention is paid to the formation of inclusion complexes in fused nitrates, as they retained the zeolite structure. The characteristics and behaviour of inclusion complexes is also reviewed. 75 references.

(Received 22 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. а) D. W. Breck, „*Zeolite Molecular Sieves*”, John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1974, p. 41; б) *Ibid*, p. 504; в) *Ibid*. p. 92. p. 331; д) *Ibid*. p. 256
2. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* 127 (1948)
3. R. M. Barrer, W. M. Meier, *Ibid.* 299 (1958)
4. R. M. Barrer, F. W. Bultitude, J. W. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.* 53, 1111 (1957)
5. R. Aiello, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. A*, 1470 (1970)
6. Mobil Oil Corp., Neth. Pat. 7,014,807 (1971)
7. E. M. Flanigen „*Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites*”, L. V. C. Rees, ed., Heyden, London 1980 p. 760
8. R. J. Argauer, G. R. Landolt, U. S. Pat. 3,702,886 (1976)
9. E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* 52, 2191 (1980)
10. G. T. Kerr, U. S. Pat. 3,459,676 (1969)
11. N. Petranović, R. Dimitrijević, *Studies Surf. Sci. Catalysis*, 12, 45 (1982)
12. P. A. Jacobs *et al.* eds., „*Metal Microstructures in Zeolites*”, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1982
13. N. I. Jaeger, *Trans, Faraday Soc.* 25, 320 (1929)
14. R. M. Barrer, J. F. Cole, *J. Chem. Soc. A*, 1516 (1970)
15. K. R. Loos, J. F. Cole „*Proc. 3rd Intern. Conf. Zeolites*”, J. B. Uytterhoeven, ed., Leuven University Press 1973, p. 230
16. R. M. Barrer, J. F. Cole, H. Velliger, *J. Chem. Soc. A*, 1523 (1970)
17. O. Jarchow, H. H. Reese, H. Saalfeld, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 289 (1966)
18. R. M. Barrer, E. D. Daniels, G. A. Madigan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1805 (1976)
19. L. Pauling, *Z. Krist.* 74, 231 (1930)
20. J. Lonsand, H. Schultz, *Acta Cryst.* 23, 434 (1967)
21. O. Jarchow, *Z. Krist.*, 122, 407 (1965)
22. R. M. Barrer, *7th Int. Ceramics Congr.*, London 1960
23. R. M. Barrer, W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc. A* 242, 172 (1975)
24. R. M. Barrer, L. Hinds, E. A. White, *J. Chem. Soc.* 1466 (1953)
25. R. M. Barrer, C. Marcilly, *Ibid.* (A), 2735 (1970)
26. R. M. Barrer, D. J. Robinson, *Z. Krist.* 155, 374 (1972)
27. R. M. Barrer, D. W. Riley, *J. Chem. Soc.* 133 (1948)
28. G. H. Kuhl, *Advanc. Chem. Ser.* 101, 75 (1970)
29. R. M. Barrer, E. P. Freund, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1049 (1974)
30. W. A. Plateck, J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.* 65, 2118 (1961)
31. R. M. Barrer, A. J. Walker, *Trans. Faraday Soc.* 60, 171 (1964)
32. J. A. Rabo, M. I. Poutsma, G. W. Skeels, *Proc. Int. Congr. Catalysis 5th*, North Holland Publishing Co., p. 1353
33. J. A. Rabo, ed. „*Zeolite Chemistry and Catalyses*”, Am. Chem. Soc., Washington 1976, p. 347
34. R. M. Barrer, *J. Phys. Chem. Solids*, 16, 84 (1960)
35. R. M. Barrer, A. D. White, *J. Chem. Soc.* 1267 (1951)
36. R. M. Barrer, J. S. Rait, *Ibid.* 4641 (1954)
37. R. M. Barrer, D. C. Sammon, *Ibid.* 2838 (1955)
38. R. M. Barrer, L. Hinds, *Ibid.* 1879 (1953)
39. C. M. Callahan, M. A. Kay, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 233 (1966)
40. C. M. Callahan, *Ibid*, 28, 2743 (1966)
41. M. Liquornik, Y. Marcus, Report IA-810 (1963)
42. M. Liquornik, Y. Marcus, *J. Phys. Chem.* 72, 2885 (1968)
43. M. V. Šufić, N. A. Petranović, D. M. Mioč, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 2667 (1967)
44. Н. Петрановић „*Докторска дисертација*”, Београд 1972

45. N. Petranović, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 286 (1975)
46. M. Liguornik, Y. Marcus, *Israel J. Chem.* **6**, 115 (1968)
47. N. Petranović, U. Mioč, R. Dimitrijević, M. Šušić, I. Krstanović, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, 379 (1981)
48. Н. Петрановић, непубликовани резултати
49. М. Шушић, непубликовани резултати
50. M. Šušić, u „*Synthetic Materials for Electronics*” B. Jakowlew *et al.* eds., Elsevier, Amsterdam 1981, p. 249
51. N. Petranović, M. Šušić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 551 (1969)
52. N. Petranović, M. Šušić, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **75**, 2083 (1979)
53. M. Liguornik, Y. Marcus, *J. Phys. Chem.* **75**, 2523 (1971)
54. M. Liguornik, Y. Marcus, *Ibid.* **72**, 4704 (1968)
55. N. Petranović, M. Šušić, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1381 (1974)
56. M. Liguornik, Y. Marcus, *Ibid.* **33**, 283 (1971)
57. N. Petranović, M. Šušić, *Ibid.* **36**, 1387 (1974)
58. М. В. Шушић, Н. А. Петрановић, Д. Р. Вучелић, „*Савремени неоргански материјали*” 76“, Београд 1976, стр. 37
59. M. Šušić, N. Petranović, S. Bojović, *31st Meeting ISE*, Extended Abstracts vol. 2, 1980, p. 518
60. N. Petranović, M. Šušić, *33rd ISE Meeting*, Lyon 1982 Extended Abstracts Vol. 2, p. 591
61. R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Krist.* **142**, 821 (1975)
62. С. Бојовић, У. Миоћ, Н. Петрановић *Гласник Хем. друштва Београд* **45**, 557 (1980)
63. I. Kirisci, I. Hannus, A. Kiss, P. Fejes, *Zeolites*, **2**, 247 (1982)
64. N. Petranović, M. Šušić, *Thermochim. Acta*, **31**, 211 (1979)
65. N. A. Petranović, M. V. Šušić, „*Contemp. Inorg. Materials*” G. Petzow and W. J. Huppman, eds., Stuttgart 1978, p. 175
66. N. Petranović, S. Bojović, M. Šušić, „*Recent Progress Reports and Discussions*”, R. Sersale *et al.*, eds., Giannini, Napoli 1981, p. 143
67. M. Šušić, N. Petranović, *Bull. Acad. Sci. Arts. Nat., Beograd* **60**, No. 16, 1 (1977)
68. M. Šušić, N. Petranović, *Ibid.* **68**, No. 19, 21 (1979)
769. M. Šušić, N. Petranović, *Electrochim. Acta* **23**, 1271 (1978)
70. М. Шушић, Н. Петрановић, Д. Мјанић, *Гласник Хем. друштва Београд* **43**, 419 (1978)
1. М. Шушић, Н. Петрановић, *Ibid.* **44**, 265 (1979)
72. M. Šušić, N. Petranović, S. Bojović, *Fizika* **10**, 225 (1978).

ПРЕГЛЕД — REVUE

ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ У ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПРАЖЊЕЊА

НАТАЛИЈА Н. ИКОНОМОВ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду,
й. бр. 550, 11001 Београд*

(Примљено 24. јуна 1983)

1. Увод
2. Карактеристике плазме и хемијске реакције
3. Примена термодинамике на хемијске системе у плазми
4. Кинетика хемијских реакција у плазми
5. Сензибилизација хемијских реакција у плазми
6. Врсте хемијских реакција у плазми
 - а) Синтезе хемијских једињења у плазми
 - б) Хемијске реакције између С и Н у плазми
 - в) Хемијске реакције компонената плазме са површином чврсте фазе
 - г) Примена хемијских реакција плазме — нова достигнућа
7. Закључак

1. УВОД

Захваљујући својим особинама плазма представља изузетно погодну средину за одигравање хемијских реакција. Висока температура која у неким плазмама може да достигне вредност до 10^4 К, затим присуство великог броја радикала, јона и ексцитираних честица пружа могућност за одигравање разноврсних реакција. Испитивања хемијских промена, као и кинетике и механизма хемијских реакција насталих у плазми или стимулираних плазмом представља садржај хемије плазме, једног дела научне области која се бави плазмом. Последњих деценија хемија плазме се врло брзо развија захваљујући резултатима фундаменталних истраживања и могућностима за примену ових резултата у индустрији. Очекивало се најпре да ће плазма наћи велику примену у индустрији, али погоршана економска ситуација у свету, поготово висока цена електричне енергије, ограничила је њену примену. Међутим, научна истраживања хемијских процеса у плазми хетерогених система дала су изузетне резултате који су и поред тога нашли велику примену у металургији и технологији полупроводника.

2. КАРАКТЕРИСТИКЕ ПЛАЗМЕ И ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ

Ако се плазма посматра као средина погодна за настајање хемијских реакција тада се на основу њених физичкохемијских карактеристика — температуре, притиска гаса и електронске густине разликују два типа: високо-

температурска или термичка и нискотемпературска или нетермичка плазма. Плазме код којих су температуре неутралних молекула гаса, односно атома, јона и електрона једнаке, окарактерисане су стањем локалне термодинамичке равнотеже. У њима електронска густина износи 10^{20} – 10^{22} m^{-3} , притисак гаса једну и више атмосфера а температура гаса од 10^3 до 10^4 К. До хемијских реакција у плазми долази услед термичког активирања реактаната па су због тога ове реакције по својим особинама најприближније високотемпературским реакцијама. Особине високотемпературске плазме имају плазме електричног лука на атмосферском притиску и плазмотрони. Хемијске реакције у високотемпературској плазми настају на врло високим температурама и због тога су у њој услови повољни за јако ендотермне реакције, реакције које су пратеће великим утрошком енергије нпр. на загревање тешко испарљивих једињења, реакције гасификације угља и др. Пошто су реакције дисоцијације процеси који се углавном одигравају на високим температурама то су производи ове плазме углавном једноставни одн. не много сложени молекули који настају процесом рекомбинације.

Посебни проблеми везани за природу ове плазме настају кад треба издвојити крајњи производ. Производе настале на температури од неколико хиљада степени треба довести на услове нормалне температуре и притиска тј. треба их нагло охладити а да се при том што је могуће више избегну накнадне реакције рекомбинације. Процесом наглог хлађења постижу се најбољи резултати при брзини хлађења од 10^6 $K s^{-1}$. Постоји неколико метода којима се постиже овај ефекат. Најчешће се примењује поступак адијабатске експанзије или поступак којим се нека лако испарљива течност која са производима у плазми хемијски не реагује или хладан гас убацују у плазму. Радикали присутни у плазми на високим температурама приликом хлађења прелазе у стабилне молекуле. Док у плазми влада локална термодинамичка равнотежа, дотле је процес наглог хлађења неравнотежан процес, одређен кинетичким параметрима компонената система. Услед тога садржај крајњих продуката није одређен само термодинамичком равнотежном концентрацијом већ и приносом реакција рекомбинације при хлађењу.

У нискотемпературској плазми температуре електрона, јона и неутрала су различите. Температура неутралних честица износи неколико стотина степени, а температура електрона неколико десетина хиљада степени. Због ниске температуре тешких честица ове плазме се зову и хладне плазме. У њима је густина електрона мала и износи 10^{16} – 10^{18} m^{-3} . Састав плазме је далеко од равнотежног састава. Активирање реактаната код хемијских реакција врше електрони који имају велику енергију. Овај тип плазме имају електрична пражњења на ниским притисцима гаса. Ту спадају плазме тињајућег пражњења, радиофреквентног (rf) пражњења на ниским притисцима и микроталасна пражњења. Услови у плазми су због ниске температуре гаса и ниског притиска повољне за настајање компликованих једињења чак и таквих који се уобичајеним хемијским поступцима не могу синтетизовати. Код нискотемпературске плазме температура гаса има изузетно мали утицај на ток реакције. Брзи електрони врше нееластичне сударе са честицама гаса и при томе настају јони, атоми и разни производи дисоцијације и јонизације. Све ове честице су врло реактивне и могу на различите начине да реагују. Одатле велики број разноврсних продуката. Ова плазма је повољна за одигравање егзотермних реакција због ниске температуре честица. Због ниског притиска гаса, честице у плазми имају велику дужину слободног пута и до изражаја

долазе реакције са зидовима реактора и електродама који играју улогу трећег тела. Образовање слоја полимера на зидовима и електродама карактеристично је за ову врсту плазме.

Пошто се по вредностима температуре електрона, електричног поља и притиска гаса нискотемпературске плазме разних електричних пражњења разликују међу собом, то избор одговарајуће врсте пражњења одређује хемијска промена коју желимо да постигнемо. Нпр. за реакције краковања и дисоцијације погодне су плазме тињајућег или радиофреквентног пражњења где електрони имају релативно велику енергију али за реакције кондензације погодне су плазме корона-пражњења где електрони имају мању енергију.

Постоје разне могућности да се хемијске реакције у плазми примене у индустрији^{1,2} али увек се поставља питање специфичног утрошка енергије тј. колика је електрична снага по граму добијене супстанце потребна. Због високог притиска услови за примену у индустрији термичке плазме би могли да буду повољни кад би се могли експериментално остварити теоријски срачунати приноси. Нетермичка плазма одликује се изузетно малим приносом тј. великим специфичним утрошком енергије. И поред тога што су плазмени реактори конструкционо једноставни и што издвајање продуката из плазме не представља проблем, то је разлог што је ова плазма нашла примену само код посебних реакција.

3. ПРИМЕНА ТЕРМОДИНАМИКЕ НА ХЕМИЈСКЕ СИСТЕМЕ У ПЛАЗМИ

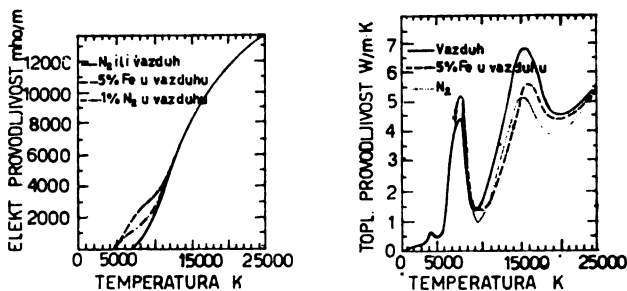
Високотемпературска плазма одликује се једном температуром за све честице у плазми. Ова врста плазме има особине стања локалне термодинамичке равнотеже и састав плазме одређен притиском и температуром теоријски се може израчунати на основу термодинамичких величина компонената. Пошто је температура у овој плазми висока, 10^4 К, то је активирање реактаната за хемијске реакције термичко. Ове плазме нису температурски хомогене. Највиша температура је у оси плазме, а према периферији опада до собне температуре^{3,4}. На високој температури као продукти дисоцијације присутни су радикали, атоми, јони и између ових компонената плазме долази до хемијских реакција. Састав плазме одређен је симултаном хемијском равнотежом на датој температури. Ако су нам познате хемијске реакције до којих долази на одређеним температурама, ΔH_0° топлота хемијских реакција као и њихове термодинамичке функције — $(G_0^\circ - H_0^\circ)/T$ могуће је теоријски израчунати састав плазме у зависности од температуре⁵⁻⁸. За сложеније системе ова метода је рачунски врло компликована. Нумеричка метода White-а и сар.⁹⁻¹¹ примењује се код сложених система за израчунавање равнотежног састава. Она се заснива на услову минималне енергије система. Потребно је познавање слободне енергије, F°/RT за дату компоненту. Предност методе је да она не полази од одређене равнотежне хемијске реакције већ само од хемијске врсте¹²⁻¹⁴.

Чест је случај да експериментално одређена концентрација крајњих продуката има веће вредности од оне која се добија на основу теоријског израчунавања састава за равнотежне услове. Узрок овдме може се наћи у хемијској кинетици реакција које прате брзо хлађење високо температурског система. И поред велике брзине хлађења неке реакције су тако брзе да се

не могу избећи. Вагонет и сар.¹⁵ запазили су овај ефекат код синтезе NO у плазмотрону који је горео на атмосферском притиску у еквивалентној смеси азота и кисеоника. Овај систем је и теоријски обрађен. Узети су у обзир реакције између азота и кисеоника на температурама испод 5000 K кад су присутне следеће неутралне врсте N₂, O₂, NO, N и O. Као резултат хемијских реакција приликом хлађења гради се NO. Почетна брзина хлађења ове смеше је 10⁸ K s⁻¹. Овај систем би на основу хемијске равнотеже могао да да 7% NO а добро изведен поступак брзог хлађења могао би да повећа садржај NO до 11%.

На основу овога може се закључити да се о ефикасности процеса брзог хлађења односно заустављања реакција које су се одигравале на високим температурама мора водити рачуна. Ово је врло важно када се термална плазма примењује за добијање неког једињења^{16,17} и при анализи плазме методама код којих долази до хлађења система приликом анализе¹⁴.

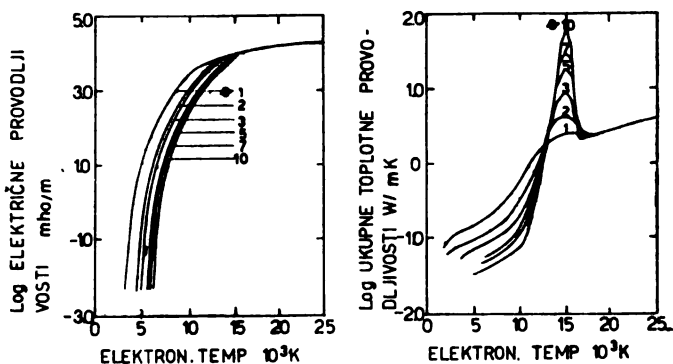
Високо-струјни лукови примењују се у лучним пећима за добијање високих температура потребних у металургији. Лучне пећи се између осталог примењују и за топљење отпадног метала, углавном Fe. У тим пећима достиже се температура преко 10⁴ K. Температура плазме зависи од снаге електричне енергије и од топлотне и електричне проводљивости плазме. Познато је да хемијске реакције у плазми утичу на топлотну и електричну проводљивост плазме, а тиме и на температуру и температурску расподелу¹⁸⁻²⁵. Како се код електричних пећи ради о врло високим температурама, потребно је изабрати оптималне услове рада. Може се очекивати да ће присуство пара Fe у плазми утицати на њену топлотну и електричну проводљивост. Израчунавања за систем са 5% и 1% Fe у пари за температурске области од 1000 до 25000 K показују да се највеће промене јављају код топлотне проводљивости изнад 9000 K и електричне проводљивости од 5000 до 10000 K (слика 1)²⁶. Ови резултати показују да ће присуство Fe утицати на температуру плазме у лучним пећима.



Слика 1. Електрична и топлотна проводљивост ваздуха, азота и ваздуха са додатком Fe. Укупан притисак 1 бар.

Познато је да термичка плазма у спољашњим зонама показује одступање од равнотежних стања²⁷. Колико се ове особине неравнотеже одражавају на топлотну и електричну проводљивост види се из израчунавања ових величина за плазму аргона у функцији температуре електрона²⁸, а за разне односе температуре електрона и температуре тешких честица, $\theta = T_e/T_i$. Топлотна

и електрична проводљивост израчунате су за стање равнотеже $T_e = T_i$ и за неравнотежна стања $T_e > T_i$ (слика 2). Уколико систем показује веће одступање од равнотеже већа је и промена електричне проводљивости. Кад је $T_e = 15000$ К стање неравнотеже нема више утицаја на електричну проводљивост. Максимум топлотне проводљивости који одговара јонизацији



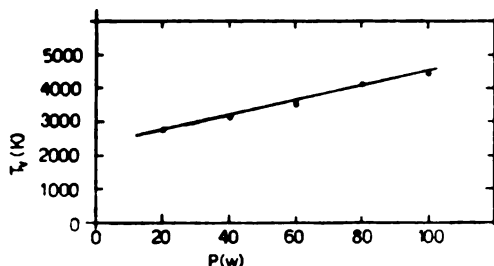
Слика 2. Електрична и топлотна проводљивост аргона у зависности од температуре електрона. Укупна притисак 1 бар, $\theta = T_e/T_i$.

атома Ag расте уколико је веће одступање од равнотеже. Ова израчунавања показују да се у периферијским деловима термалне плазме могу очекивати одступања вредности карактеристика плазме од оних који се добијају рачунским путем под условом да влада стање равнотеже.

4. КИНЕТИКА ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА У ПЛАЗМИ

Улога електричног пражњења у системима са локалном термодинамичком равнотежом своди се на загревање гаса. Компоненте плазме примају енергију у виду транслационе енергије. За неравнотежну плазму карактеристична је висока температура електрона, а ниска температура гаса. Према томе електрони имају велики садржај енергије и при сударима са тешким честицама долази до вибрационог и електронског активирања. Активирани честице немају велики садржај транслационе енергије, она је најчешћа близу собне температуре, али им је зато вибрациона температура висока. На слици 3 приказана је вибрациона температура у зависности од снаге радиофреквентног пражњења³⁰. За неравнотежну плазму може се рећи да није важно колики је укупан садржај енергије, већ како је та енергија расподељена на унутрашње степене слободе честица. За хемијске реакције најважнија су активирања вибрационих степена слободе, јер могу да доведу до дисоцијације. Вишеатомни молекули имају већи број могућности за дисоцијацију и код њих се јавља велики број радикала. Као што је код термалних плазми важно за разумевање процеса у плазми познавање температуре, тако је код нетермалне плазме, важно познавање енергије електрона, односно температура електрона. Енергија електрона углавном зависи од електричног поља и притиска гаса. Са повећањем

притиска гаса смањује се енергија електрона, јер расте број судара електрона са тешким честицама, а са порастом доведене електричне снаге расте и температура електрона²⁸⁻³⁰. На табlici I приказана је зависност енергије елек-



Слика 3. Вибрациона температура молекула NO у зависности од електричне снаге одређена у rrfg прањњеву од 27,6 MHz, $p = 0,78$ mbar

трона од електричне снаге код радиофреквентног прањњевља у ваздуху при притиску од $p = 0,78$ mbar, а на табlici II дата је зависност енергије електрона од притиска ваздуха при електричној снази од 70 W.

ТАБЛИЦА I. Енергија електрона у електричном прањњевљу од 27,6 MHz у зависности од електричне снаге, $p = 0,78$ mbar ваздуха³⁰

Електр. снага (W)	20	30	50	70
E_e (eV)	7,8	8,0	8,5	9,2

ТАБЛИЦА II. Енергија електрона у електричном прањњевљу од 27,6 MHz у зависности од притиска ваздуха и електричној снази од 70 W.

Притисак (mbar)	0,65	1,3	2,6	3,9
E_e (eV)	10,5	6,5	5,1	4,9

Енергија електрона измерена је техником двоструких сонди (лит. 36)

Из таблица I и II се види да повећање притиска гаса знатно смањује енергију електрона, што је битно за хемијске реакције. Расподела енергије електрона у цеви за прањњевље је нехомогена, расте према зидовима цеви, а опада према средини цеви. Вредност енергије електрона зависи и од удаљености од калема код индуктивног спрежања, таблица III³⁰.

ТАБЛИЦА III. Расподела енергије електрона у цеви за прањњевље

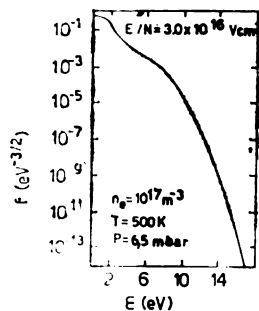
Удаљење од калема	E_e (eV)	
	средина цеви	зид цеви
B	9,2	13,2
C	8,1	11,5
D	5,3	8,7

B — крај индукционог калема, C — 10 mm изнад калема и D — 25 mm изнад калема

Брзине реакција у нискотемпературској плазми су мале, те на кинетику реакције поред енергије електрона утиче и време боравка честица у плазми. На време боравка честица у плазми утиче се протоком гаса³¹⁻³³. Код нискотемпературске плазме због различите температуре присутних честица у плазми не може се у кинетици говорити о једној температури. Код теоријског третирања кинетике неравнотежних реакција, уместо константе брзине реакције уводи се константа K_t која означава вероватноћу да ће се неки процес одиграти¹. Она зависи од попречног пресека за дати процес, $\sigma_t(E)$, и од функције расподеле енергије свих честица које учествују, $f(E)$

$$K_t = \int \sigma_t(E) f(E) dE. \quad (1)$$

Како је код реакција у нискотемпературској плазми енергија електрона највећа, то се под $f(E)$ подразумева функција расподеле енергије електрона. Израчунавање функције расподеле енергије електрона код неравнотежне плазме (слика 4) показује релативно велики број електрона велике енергије^{34,35}.



Слика 4. Расподела енергије електрона. E јачина електричног поља, N укупна густина честица у пражњењу.

У пракси је немогуће применити горњу једначину, јер вредности за ефикасне пресеке за дату реакцију, уколико се и могу наћи у литератури, имају само приближне вредности. Кинетичко разматрање неравнотежне реакције у плазми rf пражњења дали су Tezuka и Miller^{37,38} при анализи механизма реакције плазмоллизе анизолана. Теоријске вредности попречног пресека и функције расподеле енергије заменили су пропорционалним величинама које се могу мерити. Ако се узме да су за брзину реакције плазмоллизе одлучујући судари са електронима то се применом једначине (1) добија израз за реакцију првог реда. Експериментални подаци уклапају се у једначину

$$-\ln(p_1/p_1^0) = k_1 \tau f(\epsilon) \quad (2)$$

где је p_1^0 притисак анизолана пре уласка у зону пражњења, а p_1 притисак анизолана после изласка из зоне пражњења, $f(\epsilon)$ изражава расподелу енергије електрона, а τ је време боравка честица у плазми. Пошто енергија електрона расте са снагом, P , опада са притиском гаса, p , једначина (2) се може изразити и у следећем облику

$$-\ln(p_1/p_1^0) = k_1' \tau P/p \quad (3)$$

Ако се стање гаса у плазми апроксимира стањем идеалног гаса τ_j .

$$\tau_j/p = V/RT\tau \quad (4)$$

где је r проток гаса, једначина (3) добија крајњи облик

$$-\ln(p_1/p_1^0) = k_1 VP/RT r. \quad (5)$$

У једначини (5) фигуришу величине које се експериментално могу мерити.

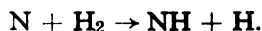
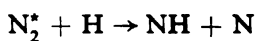
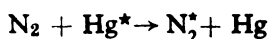
Испитивања разлагања пара алкохола у г \bar{f} пражњењу од 27,6 MHz показала су да принос и природа продуката зависе од електричне снаге која се доводи у реактор и од протока гаса³¹⁻³³. Реакције дехидрогенације и декарбонилације зависе од експерименталних услова. Већа енергија електрона и дужи боравак честица у плазми иде у прилог стварању мањих молекула.

5. СЕНЗИБИЛИЗАЦИЈА ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА У ПЛАЗМИ

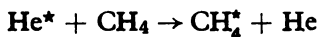
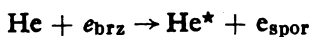
Поред активирања молекула директним сударом са електронима, активирање се може вршити и преносним путем тј. сударима другог реда. Ефекат сензибилизације код плазмохемијских реакција се често примењује, јер утиче на брзину реакције, повећава принос, односно смањује утрошак енергије. Сензибилизирајуће дејство имају неке компоненте гаса и чврстих супстанција. Њихово дејство се састоји у томе што је метастабилно стање сензибилизатора енергетски више од енергије јонизације или дисоцијације реактаната. Сударима друге врсте честице које су ексцитиране до метастабилних стања преносе енергију јонизације на неутралне молекуле (Penning-јонизација). Нпр. присуство пара живе повећава конверзију метана у ацетилен у термичкој плазми захваљујући реакцији³⁹,



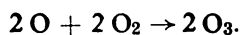
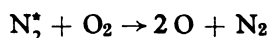
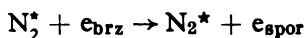
Познато је да додатак паре Hg утиче на принос NH₃ у тињајућем пражњењу у атмосфери N₂ и H₂. Дејство сензибилизатора може се објаснити следећим механизмом¹



Енергија метастабилно ексцитираног Hg атома довољна је за дисоцијацију молекула H₂. Активирани N₂ реакцијом са H атомом даје атомарни азот. Очигледно да ће се принос NH₃ овим реакцијама повећати. Енергија метастабилног стања Hg износи 4,8 eV и довољна је једино за дисоцијацију H₂. За дисоцијацију молекула N₂ била би потребна ексцитација атома Hg до нивоа од 10 eV. Познато је да су вибрационо-активирани молекули N₂ врло реактивни, а за ову ексцитацију потребно је мање енергије. Као сензибилизатори примењују се атоми племенитих гасова, нарочито аргон и хелијум. Допатак He убрзава реакцију разлагања метана у тињајућем пражњењу захваљујући преносу енергије са метастабилног стања He на молекул CH₄. Предложен је следећи механизам⁴⁰⁻⁴²



Принос озона повећава се у присуству молекула N_2 . Овде се енергија са ексцитираног молекула N_2 преноси на молекул кисеоника. Предложени механизам⁴¹ је следећи



Ексцитирани молекул кисеоника дисосује на атоме који даље реагују са молекулима кисеоника.

Сензибилизоване реакције показују особине катализованих реакција, па се често називају плазма-каталитичким реакцијама.

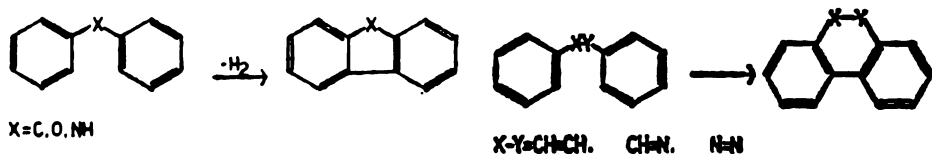
6. ВРСТЕ ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА У ПЛАЗМИ

а) Синтеза хемијских једињења у плазми

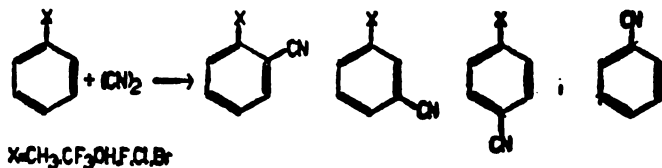
Пошто плазма представља специфичну средину за хемијске реакције велико интересовање било је крајем педесетих година да се остваре реакције које би довеле до синтезе једињења у плазми. Нискотемпературска плазма због ниске температуре и притиска гаса, као и електронске активације гаса нашла је примену у органској хемији. Очекивало се да ће се применом плазме добити поступак за синтезу много једноставнији од хемијског. Када се говори о синтези једињења у плазми треба најпре истаћи радове Suhr-а и његове резултате који се односе на синтезу многих органских једињења. Главни недостатак примене плазме за синтезу једињења је њен неселективан карактер. Брзине хемијских реакција у нискотемпературској плазми су релативно мале, па је време живота појединих радикала и јона због ниског притиска релативно дуго тако да су могућности за ступање у реакције многобројне и као резултат добија се велики број продуката. Поред продуката дисоцијације и рекомбинације образују се и продукти са већим бројем веза $\text{C}-\text{C}$ од полазних реактаната као резултат реакције радикала и јона са неутралним молекулима.

Од различитих врста хемијских реакција остварених у плазми набројаћемо само неке. Плазма тињајућег прањњења представља повољне услове за реакције изомеризације. У високофреквентном прањњењу снаге до 50 W *trans*-стилбен прелази скоро 90% у *cis*-стилбен⁴³. Познате су реакције у којима поједине групе мењају свој положај нпр. *p*-ксилол прелази у *o*- и *m*-ксилол или анизол у *o*- и *p*-крезол и фенол^{43,44}. Алдехиди и кетони у прањњењу губе групу CO , а преостали радикали се димеризују или губе водоник, нпр. бензофенон прелази у бифенил, а бензалдехид у бензол и бифенил са великим приносом. Органске киселине у прањњењу губе групу COOH , тако бензоева киселина скоро квантитативно прелази у бензол. Неки радикали у електричним

пражњењима на ниским притисцима стабилизују се тако што се декидрогенацијом образују циклична једињења и то са већим приносом одигравају се реакције у којима се образује петочлани прстен од оних са шесточланим прстеном⁴⁴. Са приносом приближно од 50% у тињајућем пражњењу одигравају се реакције



У плазми rf пражњења од 13,56 MHz и снаге од 50 W добијају се продукти код којих се група CN уводи у прстен ароматичног једињења са приносом од 50%, али се при томе добија смеша орто, мета, пара и ипсо супституисаних продуката⁴⁵



Предност ове методе је да нема загревања, растварања и примене катализатора, што иначе прати реакције овог типа.

Једињења која се при нормалним хемијским условима не могу синтезovati, запажена су у нискотемпературској плазми. У корона-пражњењу синтезована су једињења бора и угљоводоника⁴⁶ као $V_3C_2H_5$, сим. $V_4C_2H_6$ и несим. $V_4C_2H_6$. Од необичних једињења насталих у плазми примену је нашло једињење O_3F_2 и употребљава се као додаток ракетним горивима, јер у течном кисеонику омогућује лакше сагоревање горива¹.

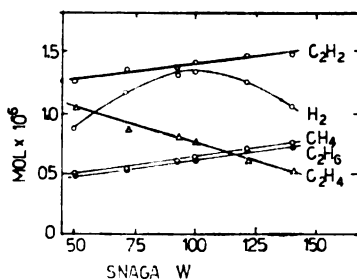
Синтеза NO праћена је у високо и нискотемпературској плазми. У високотемпературској плазми максимални принос је 11% NO из еквимоларне смеше N_2 и O_2 на притиску од 1 bar, ако се процес клађења изводи врло брзо. Оптимални услови за синтезу NO праћени су великим утрошком енергије. Теоријски би најнижи утрошак енергије био 7 kWh/kg NO. У раду¹⁵ се истиче да кад би се ови услови остварили, ова метода би могла конкурисати било којој хемијској методи. Испитивања синтезе NO у нискотемпературској плазми имају за циљ налажење енергетски повољнијих услова. Да би се ово постигло потребно је познавање механизма и кинетике хемијских реакција. Оваква испитивања вршена су у микроталасном пражњењу⁴⁹. Највећи принос постигнут у нискотемпературској плазми износи 7% NO, када је укупни притисак испод 260 mbar а снага 400 W.

б) Хемијске реакције између C и H у плазми

У тињајућем пражњењу где је једна електрода од графита, а носећи гас водоник, запажена је 1970. г. синтеза ацетилена, метана и читавог низа

угљоводоника^{50,51,53}. Затим је уследио читав низ покушаја гасификације угља у плазмотрону, корона-пражњењу, микроталасном и rf пражњењу^{52,54,56}. Испитивани су производи настали у плазми електричних пражњења у природном гасу, нафти, метану и у смешама разних састава угљеника и водоника⁵⁸⁻⁶². Ради бољег искоришћења угљеника и већег приноса ацетилена многи радови односили су се и на испитивање механизма реакције⁵⁷. Састав плазме метана у електричном пражњењу од 13,56 MHz и притиску од 0,1 до 1 mbar анализиран је масеноспектрометријски^{63,64}. Директна анализа састава плазме извршена је подешавањем потенцијала на плочицама за фокусирање. Она показује присуство јона, радикала и неутрала у плазми. Главни стабилни производи пражњења су молекуларни водоник и ацетилен. Аксијална и радијална расподела јона у плазми при капацитивном спрезању показују различити састав. Аксијална расподела показује присуство C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , $C_2H_3^+$, а радијална расподела CH_3^+ , CH_5^+ , $C_2H_5^+$.

Обилност производа насталих у rf пражњењу зависи и од електричне снаге пражњења. Са порастом снаге, повољнији су услови у пражњењу за стварање најједноставнијих молекула. Разлагањем *n*-октана у rf плазми најобилнији су C_2H_2 и H_2 ⁶⁵. Расподела гасних производа добивених разлагањем *n*-октана у зависности од електричне снаге пражњења приказана је на слици 5.



Слика 5. Расподела гасних производа у зависности од снаге rf пражњења у *n*-октану.

Добре резултате показали су поступци десулфуризације нафте и угља у електричном пражњењу на ниском притиску. Сумпор се најчешће елиминише као H_2S или $S^{66,68,69}$. Овај поступак представљао би велики успех плазмохемије ако би се разрадио и применио на десулфуризацију чврстих угљева.

Синтеза ацетилена врши се најефикасније у високотемпературској плазми. У зависности од полазне супстанције и типа плазменог реактора постоји неколико поступака који се примењују у индустрији. Hüls-ова метода која се примењује у индустрији, ради на принципу добијања ацетилена из метана у високонапонском луку¹. За синтезу ацетилена користи се и реакција између угљеника и водоника у гасној фази. Принос ацетилена зависи од односа C/H ⁶⁷. Метода добијања ацетилена из метана пружа могућности за побољшање поступка, ако се краковање метана изводи у присуству Ar , N_2 , H_2 или чак H_2O ⁶⁹. Најбоље карактеристике као реактор за ове врсте плазмохемијских реакција показао је плазмотрон. За укупан принос ацетилена има велики значај и поступак брзог хлађења.

в) Хемијске реакције компоненти плазме са површином чврсте фазе

Област плазмохемије која се односи на узајамно дејство плазме и граничне површине у систему чврсто-гас, нашла је велику примену у индустрији. Ниска температура, велика брзина депозиовања танких филмова на површини чврстог тела, као и физичко-хемијске карактеристике ових слојева чине ову плазму посебно интересантном. Последњих десет година велики број радова бави се овом проблематиком. За технику полупроводника интересантно је стварање слојева силицијум-нитрида и силицијум-оксида. Облагање површине силицијума слојем Si_3N_4 постиже се у плазми г \bar{f} пражњења, тињајућег или микроталасног пражњења. За металургију интересантни су резултати који се добијају када се гвожђе или челик превуку слојем нитрида плазмоелектричним путем. Облагањем површине метала слојем нитрида метал добија већу тврдоћу и еластичност. Ово је важно у индустрији код израде металних делова који трпе велике притиске при раду. У ову сврху разрађена је у пракси техника по којој јони азота из плазме ударају о површину метала, са њиме реагују и дају нитриде⁷¹. Истим поступком добијају се и карбиди разних метала⁷⁰. Површине полупроводника облажу се слојем оксида. Један од поступака је да се на површини Si образује слој оксида у кисеоничној плазми добијеној у микроталасном пражњењу. Захваљујући дејству плазме постиже се и прекривање подлоге финим слојем метала. Органско једињење метала уводи се у плазму где се услед дисоцијације молекула добијају јони метала. Они ударају о површину подлоге, рекомбинују се и стварају фини хомогени слој.

У плазми су остварене синтезе металокерамичких материјала. То су једињења метал-неметал. Ако се прах метала уведе у плазмотрон или вискоострујни лук у присуству амонијака, добија се нитрид датог метала. У присуству метана добијају се карбиди. На овај начин добијени су карбиди, нитриди, са једињењима бора бориди, а са једињењима силицијума силициди. Ови материјали отпорни су на топлоту, имају велику тврдоћу и механичку чврстоћу. За нуклеарне реакторе употребљава се уран-карбид, који је добијен реакцијом



Уран-диоксид и графит налазе се фино дисперговани у материјалу аноде, која се при лучном пражњењу загреје до 4000—50000 К када почиње реакција. Уран-карбид пада у облику куглица¹.

Појава полимера при електричним пражњењима у органским једињењима на ниским притисцима је карактеристична за нискотемпературску плазму. Полимери добијени у плазми одликују се следећим особинама: имају високу тачку топљења, хемијски су изузетно отпорни. Због ове посебне одлике примењују се за заштиту метала од корозије. По електричној проводљивости ови полимери спадају у полупроводнике. Изузетно добре филмове полимера образује винилтетрамстилсилан у тињајућем пражњењу¹.

г) Примена хемијских реакција плазме. Нова достигнућа

Од плазмохемијских реакција на површини чврсте подлоге значајне су реакције нагризања површине, облагања површине танким слојем и добијање

чврстих аморфних супстанција због примене у техници полупроводника, металургији и изради соларних батерија.

За нагризање површине погодне су нискотемпературске плазме. Принцип рада ове методе састоји се у реакцији површине и врло реактивног гаса у условима електричног пражњења⁷². У ову сврху примењује се CF_4 , SF_6 , а површина је Si , SiO_2 . Носећи гас је најчешће водоник. Масено-спектрометријска анализа гасна фазе⁷³⁻⁷⁶ показује присуство SiF_4 .

Депоноване слоја пирокарбона у rf плазми добија се из смеше пропиlena и аргона на притиску од 13 mbar и електричној снази од 0,6 kW⁷⁷. Пирокарбон се одликује изузетно великом чврстоћом и термички је отпоран, нпр. изнад 2900 K његова чврстоћа је 40 пута већа од чврстоће волфрама. Због тога пирографит налази примену у ракетној и нуклеарној техници.

Технички поступци за синтезу материјала који се примењују за добијање силицијумских оптичких влакана данас су у врху интересовања. Последња два симпозијума из плазмохемије то показују. У ову сврху примењује се rf плазма, али велике снаге, нпр. 12 kW, јер је потребно да најпре потпуно испари основни материјал који се састоји од Si и Al , затим да дође до потпуне оксидације паре метала и до наглог хлађења⁷⁸.

Филм аморфног силицијума депонује се у плазми тињајућег пражњења из смеше $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ ⁷⁷. Филм има поликристалну структуру са кристалитима величине 4–8 nm. Овај филм налази примену при изради соларних батерија.

7. ЗАКЉУЧАК

Велике могућности за примену плазме електричних пражњења допринеле су брзом развоју хемије плазме. Нискотемпературска плазма, која се одликује ниском температуром гаса, ниским притиском гаса и великом енергијом електрона нашла је велику примену нарочито у техници депоновања танких филмова различите хемијске природе. Високотемпературска плазма, пак, због високе температуре гаса нашла је примену у индустрији за добијање C_2H_2 и NO . Она се примењује и за топљење тешко топљивих једињења. Упоредо са применом у индустријске сврхе, плазма електричних пражњења користи се и за фундаментална истраживања.

ИЗВОД

Приказан је преглед хемијских реакција у плазми електричних пражњења. На основу вредности за електронску густину, притисак гаса и температуре електрона и честица разликују се термичка и нетермичка плазма. Хемијске реакције које се одигравају у плазми зависе од особина плазме. Испитивања хемијских реакција у плазми довела су до бољег познавања фундаменталних процеса и до примене плазме у индустрији.

SUMMARY

CHEMICAL REACTIONS IN PLASMA OF ELECTRIC DISCHARGES

NATALIJA N. IKONOMOV

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

A survey of chemical reactions in plasma of electrical discharges is presented. According to electron density, gas pressure and temperature of electrons and particles, thermal and non-thermal plasmas were characterized. In dependence of the plasma characteristics, different types of chemical reactions occur in plasma. The investigations of plasma reactions lead to better knowledge of fundamental processes and some results found an industrial application. 81 references.

(Received 24 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Drost, „*Plasmachemie*“, Akademie Verlag, Berlin 1978
2. Л. С. Полак, „*Плазмохимические реакции и процессы*“, Изд. Наука, Москва, 1977
3. Н. Икономов, В. Вукановић, Б. Павловић, *Гласник Хем. друштва Београд* **34**, 327 (1969)
4. Б. Павловић, Н. Икономов, В. Вукановић *Ibid.* **34**, 313 (1969)
5. N. Ikononov, M. Todorović, N. Kovačić, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **299**, 19 (1979)
6. Н. Ковачић, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, 1980.
7. Л. В. Гурвич, „*Термодинамические свойства индивидуальных веществ*“, АН СССР, Москва 1962
8. В. В. Рыбаков, *Термодинамический расчет высокотемпературного газа*“, Изд. Машиностроение, Москва 1968
9. W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.* **28**, 751 (1958)
10. W. B. White, *Ibid.* **46**, 4171 (1967)
11. „*JANAF Thermodynamical Data*“, Midland, Michigan 1976
12. M. Todorović, N. Ikononov, N. Kovačić, M. Rekalić, M. Perić, *Z. Anal. Chem.* **302**, 382 (1980)
13. N. Ikononov, M. Todorović, N. Kovačić, *Ibid.* **309**, 347 (1981)
14. J. Radić-Perić, M. Perić, V. Vukanović, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, Zürich 1979, Vol. 2, p. 583
15. J. M. Baronnat, J. F. Coudert, J. Rakowitz *et al.*, *Ibid.* Vol. 2, 349 (1979)
16. H. W. Drawin, M. Fumeli, *Z. Naturforsch.* **20a**, 445 (1965)
17. Л. С. Полак, *Нефтехимия*, **3**, 463 (1967)
18. V. Vukanović, N. Ikononov, B. Pavlović, *Spectrochim. Acta* **26B**, 95 (1971)
19. B. Pavlović, V. Vukanović, N. Ikononov, *Ibid.* **26B**, 109 (1971)
20. N. Ikononov, B. Pavlović, V. Vukanović, N. Rakičević, *Ibid.* **26B**, 117 (1971)
21. B. Pavlović, N. Ikononov, V. Vukanović, M. Todorović, *Ibid.* **26B**, 123 (1971)
22. N. Ikononov, B. Pavlović, V. Vukanović, *Ibid.* **26B**, 127 (1971)
23. N. Ikononov, B. Pavlović, D. Petrović, *Fizika* **6**, 225 (1974)
24. M. Todorović, M. Rekalić, N. Ikononov, B. Pavlović, V. Vukanović, *Beitr. Plasma Phys.* **15**, 333 (1975)
25. M. Todorović, N. Ikononov, B. Pavlović, M. Rekalić, *Chem. Anal. (Warsaw)* **22**, 897 (1977)
26. H. Dinulescu, E. Pfender, H. Wilhelm, *Proc. 5th Int. Symp. Plasma Chem.* Edinburgh 1981, Vol. 1, p. 138

27. P. Benedek, A. Nemeth, P. Steingaszner, P. Vaczi, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, 213 (1979)
28. K. C. Hsu, E. Pfender, *Proc. 5th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, 144 (1981)
29. K. Akashi, J. Taniguchi, R. Takada, *Ibid.* Vol. 1, 376 (1981)
30. Н. Ковачић, Н. Икономов, И. Холцлајтнер-Антуновић, М. Тодоровић, у штампи
31. Н. Икономов, М. Тодоровић, Н. Ковачић, И. Холцлајтнер-Антуновић, *Гласник Хем. друштва Београд* 47, 37 (1982)
32. М. Тодоровић, И. Холцлајтнер-Антуновић, Н. Икономов, Н. Ковачић, *Ibid.* 47, 589 (1982)
33. N. Ikononov, I. Holclajtner-Antunović, M. Todorović, N. Kovačić, M. Rekalic, *Proc. 5th Symp. Plasma Chem.* Vol. 2, 752 (1982)
34. A. Garscadden, W. F. Bailey, J. W. Engel, *Ibid.* Vol. 1, 4 (1982)
35. A. Sacciatore, M. Capitelli, C. Gorse, *Ibid.* Vol. 1, 10 (1982)
36. E. O. Johnson, L. Malter, *Phys. Rev.* 76, 1411 (1940)
37. M. Tezuka, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4201 (1978)
38. J. G. Huntington, L. L. Miller, *Ibid.* 98, 8101 (1976)
39. H. Drost, H. Behlke, H.—J. Spangenberg, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.* Zurich 1979, Vol. 2, p. 402
40. Г. И. Мешкова, Е. Н. Еремин, *Ж. Физ. Хим.* 44, 461 (1970)
41. Ю. В. Филиппов, В. П. Вендило, *Ibid.* 33, 624 (1961)
42. Г. И. Бебешко, Е. Н. Еремин, *Ibid.* 48, 89 (1974)
43. H. Suhr, R. I. Weiss, *Z. Naturforsch.* B25, 41 (1970)
44. H. Suhr, *Naturwiss.* 55, 168 (1968)
45. Ying-Hung So, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7119 (1980)
46. A. G. Massey, *J. Chem. Ed.* 40, 31 (1963)
47. J. M. Baronnet *et al.*, *J. Chim. Phys.* 75, 949 (1978)
48. I. Pollo, K. Hoffmann, L. Fedenczuk, *Proc. 4th Symp. Plasma Chem.*, Zürich 1979, Vol. 2, p. 361
49. M. Locqueneux, F. Etilé, R. I. Ben-Aim, *Ibid.* Vol. 2, 366 (19679)
50. Е. Н. Еремин, А. Н. Малцев, *Ж. Физ. хим.* 30, 1516 (1956)
51. Э. В. Иевлева, *Ibid.* 38, 2380 (1964)
52. C. Sheer, S. Kerman, T. J. Dougherty, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, 277 (1979)
53. Г. И. Мешкова, Е. Н. Еремин, *Ж. физ. хим.* 44, 2287 (1970)
54. R. Nicholson, K. Littlewood, *Nature* 238, 397 (1972)
55. M. J. Garrat, K. Littlewood, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.* Zurich 1979, Vol. 2, p. 408.
56. M. Vengopalan, *Plasma Chemistry of Fossil Fuels*, Plasma Chemistry 1979
57. Г. И. Бебешко, Е. Н. Еремин, *Ж. физ. хим.* 48, 95 (1974)
58. С. Ш. Гершуни, А. Л. Сурис, С. Н. Шорян, *Хим. выс. энергий*, 9, 417 (1975)
59. M. Venugopalan, T. M. Scott, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 108, 157 (1977)
60. F. J. Vastola, J. P. Wightman, *J. Appl. Chem.* 14, 69 (1964)
61. Cr. I. Simonescu, S. Dimitriu, V. I. Popa, *Z. Naturforsch.* 31b, 466 (1976)
62. А. Л. Сурис, С. Н. Шорян, *Хим. выс. энергий*, 8, 105 (1969)
63. G. Smolinsky, M. J. Vasile, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 16, 137 (1975)
64. M. J. Vasile, G. Smolinsky, *Ibid.* 18, 179 (1975)
65. M. Venugopalan, P. Y.-W. Hsu, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 102, 127 (1976)
66. S. Korman, T. J. Dougherty, C. Sheer, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, 295 (1979)
67. R. F. Baddour, J. I. Blanchet, *Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop.* 3, 258 (1964)
68. H. Suhr, P. Henne, D. Iacocca, M. J. Roper, *Liebigs Ann. Chem.* 441 (1980)
69. H. G. Walter, H. Schmid, H. Suhr, *Proc. 5th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 2, 733 (1981)
70. M. Katz, A. Grill, D. Itzhak, R. Avni, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, Zürich 1979, Vol. 2, p. 444
71. S. Veprek, C. Brendel, *Z. Naturforsch.* 24a, 2025 (1965)

72. E. Kay, *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.* Zürich 1979, Vol. 1, p. 30
73. J. J. Wagner, W. W. Brandt, *Ibid.* Vol. 1, p. 120
74. C. I. M. Benakker, R. P. J. von Poll, *Ibid.* Vol. 1, p. 125
75. A. Cetronio, G. Iannuzzi, *Ibid.* Vol. 1, p. 131
76. J. E. Curran, *Ibid.* Vol. 1, p. 146
77. Y. L. Khait, A. Inspector, R. Avni, *Ibid.* Vol. 2, p. 449
78. J. Canteloup, R. Tueta, M. Braguier, *Ibid.* Vol. 2, p. 438
79. G. Bruno *et al.*, *Proc. 5th. Int. Symp. Plasma Chem.*, Edinburgh 1981, Vol. 2, p. 652
80. G. H. Bauer, G. Bilger, *Ibid.* Vol. 2, p. 638
81. G. Turban, Y. Catherine, B. Grolleau, *Ibid.* Vol. 2, p. 628.

PREPARATION OF 1,4-BIS(DIMETHYLHYDROXYSILYL)BENZENE
 AND 4,4'-BIS(DIMETHYLHYDROXYSILYL)PHENYL ETHER

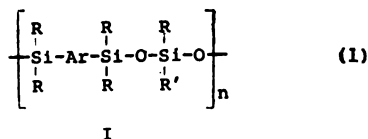
PETAR R. DVORNIĆ and ROBERT W. LENZ*

Department of Polymeric Materials, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Dobrinjska 11, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia, and *Department of Polymer Science and Engineering, and Materials Research Laboratory, University of Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, U. S. A.

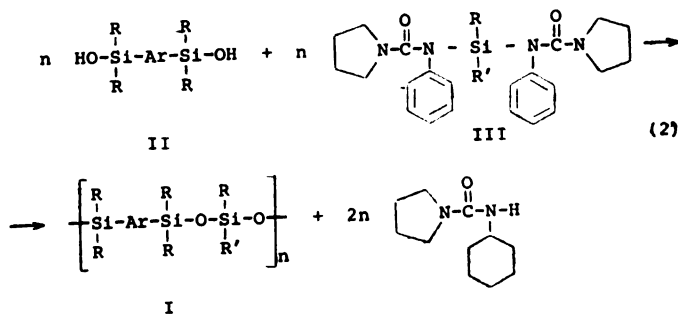
(Received 28 April 1983)

Synthetic procedures for preparation of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene and 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether were investigated and the results obtained are described. These investigations indicated that the methods previously described in the literature could be improved, in terms of purity and yields of the reaction products, when certain modifications were introduced. The results obtained show that these modifications allow for preparation of these compounds in high purity and 10—15% higher yields than previously reported.

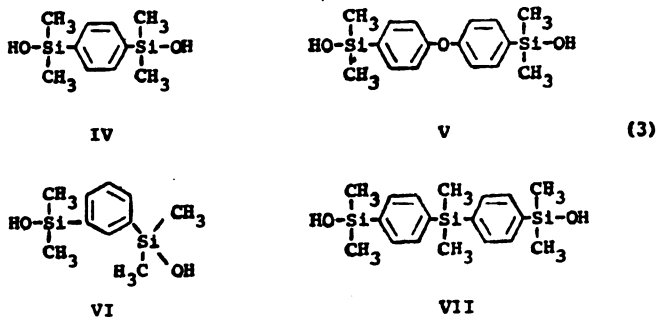
During the course of our extensive investigations in the field of exactly alternating silarylene-siloxane polymers (I), of the following general formula:



where: R = —CH₃ and R' = —CH₃ or —CH=CH₂, a synthetic route to their preparation was developed^{1,2} which utilized the low temperature condensation polymerization reaction of the arylenedisilanol (II) and reactive, difunctional bisureidosilanes³⁻⁵ (III) in inert reaction atmosphere and chlorobenzene solvent, as follows:



The monomers selected for investigation in this work were two different bisureidosilanes: *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane ($R=R'=-CH_3$) and *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)methylvinylsilane ($R=-CH_3$; $R'=-CH=CH_2$)^{3,4}, and the following four different arylenedisilanol:



Of these, preliminary results indicated that the most promising candidates were 1,4-*bis*(dimethylhydroxysilyl)benzene (IV) and 4,4'-*bis*(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether (V), and consequently detailed polymerization studies were concentrated on these two. The selection was made on the basis of ease of their preparation and purification, their reactivity in polymerization with *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane, ability to prepare high molecular weight polymers and polymer properties.

Although synthetic procedures for preparation of these arylenedisilanol had previously been developed by other workers, some useful modifications were introduced during the course of this work and since they resulted in significant improvements such as easier preparative procedures, increased yields and higher purities of the products, we wish to describe them herein, because they may contribute to better experimental routines in future works.

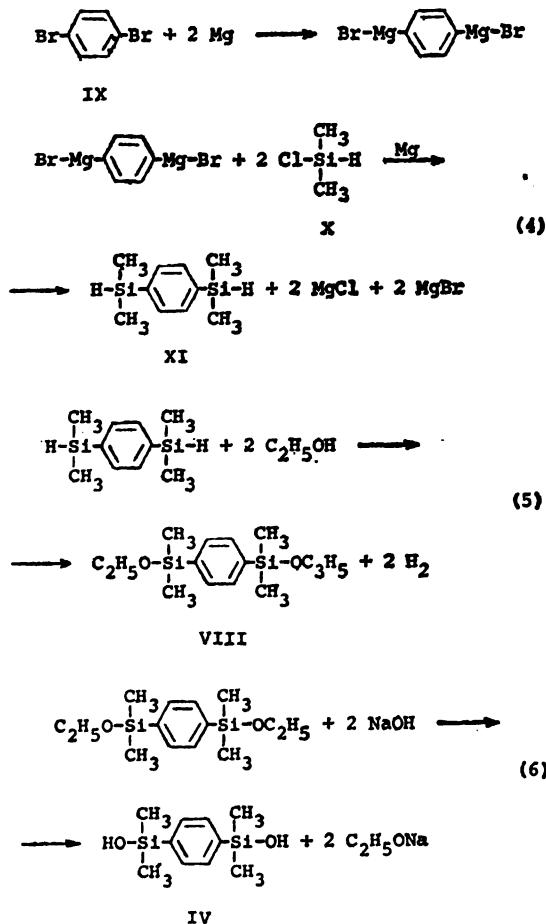
RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene (IV)

This arylenedisilanol was prepared by hydrolysis of corresponding diethoxy derivative (VIII) (Reaction 6), which had been obtained by reaction of the Grignard reagent from *p*-dibromobenzene (IX) with dimethylchlorosilane (X) to form 1,4-*bis*(dimethylhydrogensilyl)benzene (XI) (Reactions 4–6).

There are two major procedures reported in the literature for preparation of disilanol IV. The method originally described by Merker and Scott⁶ utilized *in situ* Grignard reaction of *p*-dibromobenzene (IX) and dimethylchlorosilane (X) in tetrahydrofuran solvent, yielding 65.9% of *p-bis*(dimethylhydrogensilyl)benzene intermediate (XI), followed by hydrolysis of this compound into *p-bis*(dimethylhydroxysilyl)benzene (IV) by means of ethanol/sodium mixture in 49% yield. Consequently, the total yield of this procedure, calculated with respect to the amount of *p*-dibromobenzene used, equaled about 32%. The second method,

described by Sorenson and Campbell⁷ and originally developed by Sweda⁸, made use of the reaction of *p*-dibromobenzene (IX) and dimethyldichlorosilane which yielded 36% of *p*-bis(dimethylchlorosilyl)benzene, followed by hydrolysis of this

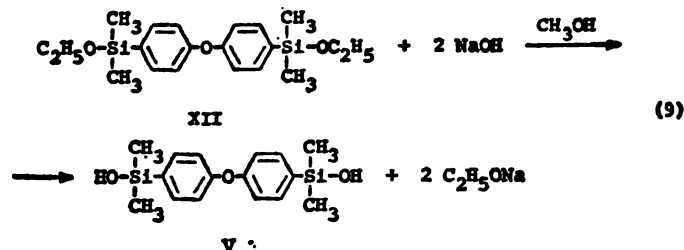
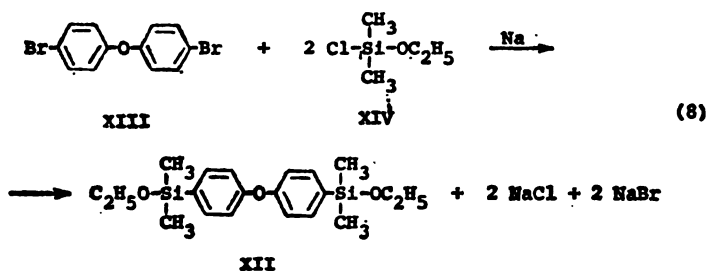
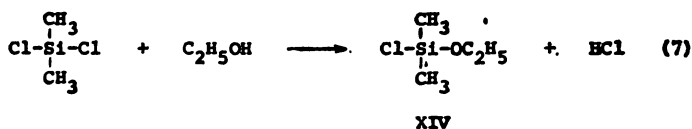


compound into desired disilanol IV by reaction with NaOH/diethyl ether solution in 58% yield. With respect to *p*-dibromobenzene, the total yield of this procedure was about 21%.

In the first step of the procedure described herein (Reaction 4) we utilized the Merker-Scott method in which diethyl ether was used as solvent instead of tetrahydrofuran, and in which the order of additions of the reactants was reversed. As it can be seen from the Experimental Section, this resulted in 74.9% yield of compound XI, which was about 10% higher than the originally reported value, probably because of better purification of dimethylchlorosilane reactant which could have influenced minimization of the possible Grignard-type side reactions in this reaction system.

Preparation of 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether (V)

4,4'-Bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether (V) was obtained by hydrolysis of corresponding diethoxy compound (XII) (Reaction 9), which had been prepared by the Wurtz diethoxy reaction (Reaction 8) of dibromodiphenyl ether (XIII) and dimethylethoxychlorosilane (XIV) (Reactions 7-9).



In the first step of this procedure, the reaction of ethanol with dimethyldichlorosilane, originally described by Billow *et al.*⁹ was used for preparation of dimethylethoxychlorosilane (XIV) intermediate. This reaction resulted in a mixture in which the reaction product XIV was contaminated with both the unreacted dichlorosilane and diethoxysilane, and from which it had to be isolated by fractionation, which in turn had already been depicted in the literature as usually not very effective, so that the yields were reported to significantly vary with the boiling temperature range within which the fractions were collected. The apparent boiling point of the pure dimethylethoxychlorosilane at atmospheric pressure was reported as 90°C, while the yields were as follows: 36% when a 8° boiling range was collected, 50% when Δt_b was 12° and 67% when Δt_b was 20°⁹.

Because of this, it was attempted in this work to carefully control the fractionation procedure by monitoring the purity of the collected fractions using gas chromatography, and the results obtained by doing this are shown in Tables I and II, and in Fig. 1.

TABLE I. First fractionation of the products from preparation of dimethylethoxychlorosilane

Fraction	Boiling temperature, °C	Weight, g
1	63—81	—
2	81—87	—
3	88—90	18.54
4	90—93	10.46
5	93—95	107.22
6	95	110.08
7	>95	8.40

TABLE II. Composition of the fractions isolated from the reaction mixture in the synthesis of dimethylethoxychlorosilane^{a)}

Fraction	Compound A, %	Compound B, %	Compound C, %
1	62	38	0
2	44	56	0
3	37	63	0
4	22	78	0
5	8.8	89.5	1.7
6	0.6	97.5	1.9
7	0.2	78.7	21.1

^{a)} Identity of the fractions indicated here as A, B and C is as explained in the text.

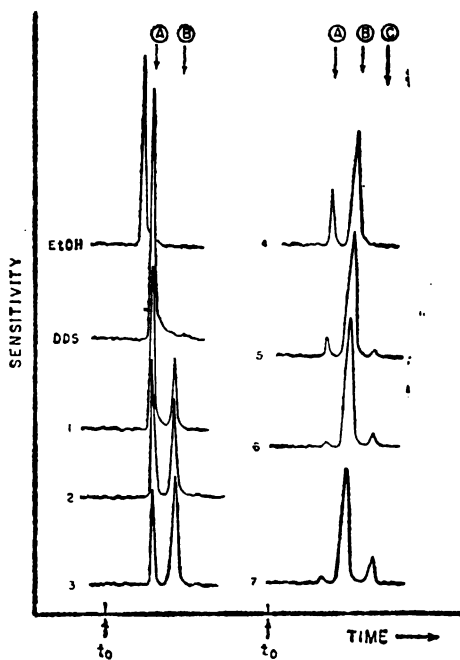


Fig. 1. Fractionation of the reaction mixture from the separation of dimethylethoxychlorosilane; see Table I for identity of the fractions indicated by the numbers.

These results indicated that the reaction mixture consisted of three main components: A, B and C, of which compound A showed the same retention time

as pure dimethyldichlorosilane; product B corresponded to the desired dimethylethoxychlorosilane (XIV) and was isolated as the main cut at 95°; and compound C, the high boiling fraction, was most probably dimethyldiethoxysilane by-product. It could also be seen from Fig. 1 that even the purest of the fractions still contained some small amounts of compounds A and C (fraction 6 in Fig. 1), so that in order to isolate pure dimethylethoxychlorosilane, Fractions 5 and 6 from this distillation were combined together and fractionation was repeated once again. In this second fractionation the main cut was again collected at 95°, to yield the total of 117.2 g (53%) of the product, purity of which was confirmed by a single peak in the chromatogram. It should be noted here that the original reference⁹ reported a 17% lower yield, which may indicate that this difference in yields may have been due to the slower addition of ethanol and longer reaction time allowed in the present preparation.

The second step in the preparation of arylenedisilanol V, the synthesis of 4,4'-bis(dimethylethoxysilyl)phenyl ether (XII) (Reaction 8), was performed according to the procedure which had originally been described by Breed *et al.*^{10,11}, to yield the composition of the resulting reaction mixture as shown in Table III.

TABLE III: Fractination of the reaction mixture resulting from preparation of 4,4'-bis(dimethylethoxysilyl)phenyl ether

Fraction	Boiling temperature, °C at 20 Pa	Weight, g
1	>122	7.5
2	122—164	12.2
3	164—165	37.7
4	>165	3.8

Fraction 3 of this Table was 4,4'-bis(dimethylethoxysilyl)phenyl ether as shown by ¹H NMR spectrum which contained the following peaks: Si—CH₃ (singlet) at $\delta = 0.30$ ppm; —CH₃ (triplet) at $\delta = 1.13$ ppm with $J = 8$ Hz; —CH₂— (quartet) at $\delta = 3.65$ ppm with $J = 8$ and $J = 9$ Hz and —C₆H₄— (two doublets) at $\delta = 7.10$ ppm with $J = 6$ Hz and at $\delta = 7.68$ ppm with $J = 6$ Hz. The compound was obtained in 61% yield, which is 5% more than reported¹⁰. The difference is probably due to the 16 hours longer reaction time allowed here.

EXPERIMENTAL

Preparation of 1,4-bis(dimethylhydrogensilyl)benzene (XI)

Diethyl ether was refluxed for 12 h over sodium lamellae (approx. 5 mm in diameter) and slowly distilled. This procedure was repeated once more before the solvent was finally refluxed and distilled from sodium and potassium. Magnesium turnings and Eastman *p*-dibromobenzene were used without further purification. Dimethylchlorosilane obtained from Aldrich was distilled before use (B. P. 35°C).

A three-necked, one liter, round-bottomed flask was equipped with a mechanical stirrer, dry-ice condenser and a dropping funnel. The entire apparatus was assembled hot from the oven, thoroughly flamed under vacuum and flushed several times with prepurified nitrogen, which was first passed through a system of columns containing H₂SO₄, KOH pellets, P₂O₅ and molecular sieves (Linde type 3A, 1/16"). After the inert atmosphere was established, 36.5 g

(1.5 mol) of Mg turnings was placed into the flask and heated under N_2 for about 8 h. The apparatus was then allowed to slowly cool down to room temperature and 500 ml of dry Et_2O were charged. Under strong N_2 purge the empty dropping funnel was removed and 177 g (0.75 mol) of *p*-dibromobenzene was added. Stirring was started and enough time was allowed for the dibromobenzene to dissolve. When dissolution was completed, another dropping funnel containing 212.5 g (2.25 mol) of dimethylchlorosilane was attached to the flask under the strong N_2 purge. The rate of addition of this silane compound was governed by the refluxing of the solvent from the heat of reaction. The reaction products were refluxed for 1 h after addition was complete, poured over crushed ice, washed with water and finally dried over Na_2SO_4 . The mixture was stripped of the solvent and 109 g (74.9% yield) of 1,4-bis(dimethylhydrogensilyl)benzene (XI) was isolated by vacuum distillation; (B. P. 60–61°/200 Pa).

Preparation of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene (IV)

A three-necked, one liter, round-bottomed flask was equipped with a mechanical stirrer, dry-ice condenser and a dropping funnel. The apparatus was assembled while all the parts were still hot from the oven and dried as in the preparation of compound XI. After the inert atmosphere was established, 120 ml of abs. EtOH were added from a syringe and brought to a slow reflux. To this 95 g (0.49 mol) of previously prepared 1,4-bis(dimethylhydrogensilyl)benzene (XI) were added dropwise. After evolution of H_2 had ceased, the reaction products were poured with constant stirring into a mixture of 57 g NaOH, 350 ml CH_3OH and 40 ml H_2O . To this was added a solution of 57 g NaOH in 380 ml H_2O . After standing for about 30 min, this mixture was poured with constant stirring into a solution of 505 g KH_2PO_4 in excess ice and water. The precipitate which immediately formed was filtered and thoroughly washed with water until neutral to litmus paper. The crude product was recrystallized from benzene giving a final yield of 93 g (85%) of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene (IV).

Purity of this compound was determined by elemental analysis, 1H NMR spectroscopy and melting point. After recrystallization the compound showed a sharp melting point at 136–137°. The 1H NMR spectrum in deuterated DMSO contained the following peaks: Si— CH_3 (singlet) at $\delta = 0.25$ ppm; —OH (singlet) at $\delta = 5.88$ ppm; — C_6H_4 — (singlet) at $\delta = 7.48$ ppm, and it is shown in Fig. 2. Elemental composition: Calcd. for $C_{10}H_{18}O_2Si_2$: C, 53.05%; H, 8.01%; Si, 24.81%; Found: C, 51.99%; H, 8.24%; Si, 25.36%.

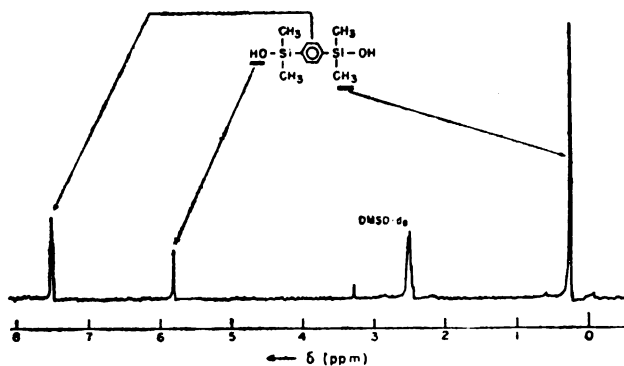


Fig. 2. 1H NMR spectrum of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene in deuterated dimethyl sulfoxide at 90 MHz.

Preparation of dimethylethoxychlorosilane (XIV)

Ethanol was refluxed and distilled twice over Na metal, followed by another reflux and distillation over Mg turnings activated by iodine. The fraction which boiled at $78 \pm 0.1^\circ$ was collected under an inert atmosphere. Dimethyldichlorosilane from Aldrich Chem. Co. was purified by distillation prior to use (B. P. 70°).

Anhydrous EtOH (55.2 g, 1.2 mol) was added dropwise to dimethyldichlorosilane (206 g, 1.6 mol). When the evolution of HCl gas subsided, the mixture was heated at reflux for another hour and distilled. The fractions separated are given in Table I and Fig. 1.

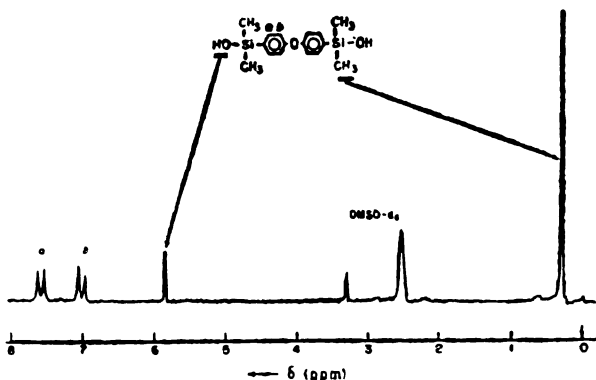
A Varian Gas Chromatograph, Model 3700, was used to examine the nature of the collected fractions. The analysis conditions were as follows: column 3.0% OV 101 on Chromosorb W-HP, column temperature 70° and constant, injector temperature 120°, carrier gas He, flow rate 30 ml/min, and detector temperature 200°.

The ^1H NMR spectrum of the product obtained after repeated fractionation contained the following peaks: $\text{Si}-\text{CH}_3$ (singlet) at $\delta = 0.25$ ppm; $-\text{CH}_3$ (triplet) at $\delta = 1.10$ ppm with $J = 8$ Hz; $-\text{CH}_2-$ (quartet) at $\delta = 3.65$ ppm with $J = 8$ Hz and $J' = 9$ Hz.

Preparation of 4,4'-bis(dimethylethoxysilyl)phenyl ether (XII)

A two-liter, three-necked, round-bottomed flask was equipped with a mechanical stirrer and a dry-ice condenser. The apparatus was assembled hot from the oven, thoroughly flamed under vacuum and flushed several times with dry N_2 . When an inert atmosphere was achieved, a mixture of 54.25 g (0.165 mol) of bis(*p*-bromophenyl)ether, 50.06 g (0.361 mol) of dimethylethoxychlorosilane and 18.25 g (0.79 mol) of freshly cut Na lamellae in 700 ml of Et_2O was charged into the reaction flask. Stirring was started and the reaction mixture was allowed to reflux gently for 40 h. As the reaction progressed the mixture changed from colourless to grey and finally to dark-blue. When the reaction was finished the mixture was filtered under inert atmosphere conditions and the filtrate was stripped of the solvent. The residue was fractionated by vacuum distillation at 20 Pa to yield the product XII in 61% yield. The fractions separated are given in Table III.

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether in deuterated dimethylsulphoxide at 90 MHz.



Preparation of 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether (V)

A solution of 48 g of 4,4'-bis(dimethylethoxysilyl)phenyl ether (XII) in 100 ml of abs. EtOH was added dropwise into a well-stirred solution of 19.4 g of NaOH in 80 ml of CH_3OH and 15 ml H_2O . After 1 h the mixture was treated with a solution of 19.4 g NaOH in 80 ml of water and allowed to stir for another hour. The solution was then poured into 126 g of KH_2PO_4 dissolved in 2 l of an ice-water mixture and stored overnight. The crystallized product was filtered off, thoroughly washed with water and dried under reduced pressure. The crude material melted between 101 and 105°. It was recrystallized from toluene and dried again to give 41 g (85.4% yield) of the white, crystalline 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether (V) which melted at 104–105°. Elemental composition: Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_2$: C, 60.34%; H, 6.96%; Si, 17.63%; Found: C, 60.44%; H, 6.86%; Si, 17.11%.

The ^1H NMR spectrum obtained in deuterated DMSO contained the following peaks: $\text{Si}-\text{CH}_3$ (singlet) at $\delta = 0.25$ ppm; $-\text{OH}$ (singlet) at $\delta = 5.88$ ppm; $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (two doublets) at $\delta = 7.10$ ppm with $J = 6$ Hz and at $\delta = 7.68$ ppm with $J = 6$ Hz, and it is shown in Fig. 3.

ИЗВОД

ПОСТУПЦИ СИНТЕЗЕ 1,4-БИС(ДИМЕТИЛХИДРОКСИСИЛИЛ)БЕНЗОЛА И
4,4'-БИС(ДИМЕТИЛХИДРОКСИСИЛИЛ)ФЕНИЛ ЕТРА

ПЕТАР Р. ДВОРНИЋ И ROBERT W. LENZ*

*Сектор за полимерне материјале, Институт за хемију, технологију и
металургију, Добрињска 11, 11000 Београд и*** Department of Polymer Science and Engineering and Materials Research Laboratory, University
of Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, U. S. A.*

Испитани су поступци синтезе 1,4-бис(диметилхидроксисилил)бензола и 4,4'-бис(диметилхидроксисилил)фенил етра. Добијени резултати су показали да се значајна побољшања до сада познатих метода могу постићи увођењем извесних модификација метода описаних у литератури. Ово се нарочито односи на степен чистоће производа и укупне приносе. Применом описаних модификација поступака могуће је добити ова једињења великог степена чистоће са приносима који су 10–15% већи од до сада познатих.

(Примљено 28. априла 1983)

REFERENCES

1. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *Polymer Preprints* **21**, 142 (1980)
2. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* **20**, 951 (1982)
3. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *J. Appl. Polymer Sci.* **25**, 641 (1980)
4. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 507 (1980)
5. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *Ibid.* **46**, 643 (1981)
6. R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Polymer Sci., A-1* **2**, 15 (1964)
7. W. R. Sorenson, T. W. Campbell, „*Preparative Methods of Polymer Chemistry*”, Interscience, New York 1968, p. 187
8. M. Sweda, U. S. Pat. 2,562,000 (1951)
9. N. Bilow, R. E. Lawrence, W. J. Patterson, *J. Polymer Sci., A-1* **5**, 2595 (1967)
10. L. W. Breed, R. L. Elliott, M. E. Whitehead, *Ibid.* **5**, 2745 (1967)
11. L. W. Breed, R. L. Elliott, *J. Organometal. Chem.* **9**, 188 (1967).

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN PRESENCE OF CADMIUM DIETHYLENETRIAMINEPENTAACETIC ACID

VIOLETA ČEPUJNOSKA, JOVAN VELIČKOVIĆ* and GJURO PETROV

*Faculty of Technology, University of Skopje, YU-91000 Skopje, and *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 13 June 1983)

The radical polymerization of acrylonitrile in presence of cadmium diethylenetriaminepentaacetic acid (CdDTPA) was investigated. It was found that this complex catalyses the reaction, increasing the reaction rate, altering the order of reaction in respect to monomer, and decreasing the activation energy. Changes in molecular weights were also observed. It is assumed that the changes are a result of the complexing of primary radicals, CdDTPA and monomer. Due to a change in reactivity of the newly formed radical, the rates of polymerization steps are altered, affecting thus the overall kinetics.

The radical polymerization of acrylonitrile in sodium rhodanide (NaSCN) solution is a chain reaction consisting of the elementary reactions of initiation, propagation and chain termination. The rate constants of the individual reactions depend considerably on the chemical nature of the monomer and the reaction medium. Regulation of the propagation reaction is of utmost importance, because it influences the overall rate of polymerization, the configuration of the macromolecules, the molecular weights and the molecular weight distribution.

The addition of additives to the polymerization system in the form of initiators, inhibitors, complexing or chain transfer agents may change these characteristics, and thus also influence the properties of the final product. Modifications of the polymerization system in this respect were the object of this investigation.

A catalytic effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was observed in the copolymerization of acrylonitrile (AN) and vinylidenechloride (VH)¹; in the presence of 0.01—0.14% EDTA in the polymerization system, the conversion increased from 25% (without the additive) to 32% (with EDTA).

In the polymerization of AN in aqueous NaSCN solutions, initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile (AIBN), it was observed that barium and cadmium chelates of EDTA²⁻⁴ were catalytically effective in increasing the conversion and the molecular weights of the polymer.

In the presence of lithium nitrate, lithium chloride and zinc chloride the rate of radical-initiated polymerizations of vinyl monomers was increased⁵ and explained by complex formation between AN and the salt which catalyses the propagation reaction. In this connection it was assumed that the complexing agent increases the propagation rate constant in the system polar monomer/complexing agent/polar solvent.

By infrared⁶ and ultraviolet spectroscopy⁷, it was established that complexing of the monomers enhances their reactivity in reactions with radicals. With electron — paramagnetic resonance⁸ it was established that in monomers with carbonyl groups the complexing agents, such as AlCl_3 , AlBr_3 and ZnCl_2 , are more strongly associated with the carbonyl of the radicals than with the carbonyl groups of the monomers or polymers.

In polymerizations of AN in the presence of CdEDTA^3 and $\text{Cd-acetate}^{9,10}$ the rate of polymerization is increased in both cases, due to an increase of both k_p and k_{transfer} . It is assumed that the additive reacts with primary radicals and monomers, forming an interphase complex which is more reactive than the primary radicals.

In various publications on vinyl monomer polymerization initiated with free radicals in the presence of various complexing agents, there is no agreement about the mechanism involved¹¹⁻¹⁶. In this investigation the polymerization of AN in aqueous NaSCN initiated with AIBN in the presence of CdDTPA was studied.

EXPERIMENTAL

The polymerization of AN in aqueous NaSCN was performed with the following reaction parameters:

- monomer concentration: 2.21, 2.65 and 3.10 (mol/dm^{-3}),
- initiator concentration with respect to monomer: 0.15, 0.20, 0.25 and 0.30%,
- temperature: 75° and 80°C,
- duration of the reaction: 25, 35, 45 and 55 min.

Substances: Acrylonitrile, Merck, of 99% purity was washed with a 5% NaOH solution and then distilled according to a method described by Bamford⁵. $\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ of Degussa, FRG. AIBN of the trade name Genitron was crystallized twice from abs. ethanol and twice from diethyl ether. DTPA, Fluka, of 99% purity for complexometric purposes. Cd-acetate , $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *p. a.*, a product of Mallinckrodt, USA. Dimethyl formamide (DMF), *p. a.* Merck of 99.5% purity and a water content below 0.1%.

The polymerizations were carried out as follows: the reaction mixture of definite composition was put into glass test tubes which were closed with a ground glass stopper and immersed for specified time intervals into a precisely thermostated water bath; the reaction was interrupted by deep cooling and the conversion determined gravimetrically from precipitated polymer in the form of films⁹. A reproducibility within limits of $\pm 1\%$ was observed. A blank without any additive was run every time.

The rate of polymerization was determined according to the method of initial rates¹⁷. The overall activation energy calculated from the initial rates in the usual way refers to the temperature interval from 70—80°C. The molar masses of polyacrylonitrile (PAN) were determined by light scattering measurements on a Brice Phoenix Fica 42000 with a He-Ne laser of 3 MW peak power at a wave length of $63.2 \cdot 10^{-8}$ m.

RESULTS AND DISCUSSION

In the tricomponent system AN — NaSCN — H_2O all components are in strong mutual interaction which leads to the formation of complexes and molecular compounds. AN and NaSCN form a π -complex by virtue of the double bond; with water molecules hydrogen bonds between one hydroxyl and the ni-

trogen atom of acrylonitrile. This system can be visualized as an unstable matrix in which all acrylonitrile molecules are oriented toward the rhodanide ions in a specific way. This orientation induces a fast polymerization, particularly if conditions exist for the orientation of rhodanide ions. Such conditions exist in the system indeed due to the orientation of AN molecules in relation to Na^+ with a coordination number 6. The presence of modifying agents can result in additional interactions between the reactants, a fact reflected both on the reaction kinetics and the PAN properties.

The effect of CdDTPA on the degree of conversion was studied by polymerizing a system of the following composition: 12% AN, 38% NaSCN, 0.2% AIBN, 50% H_2O and 0.2–4.0 ppm Cd (as CdDTPA) at 75° and pH = 5.5. The results are presented in Table I.

TABLE I. The dependence of the conversion on the CdDTPA concentration. q — degree of conversion (%), Δq — increase if q relative to the blank sample (%).

System	Reaction time (min)							
	25		35		45		55	
	q	Δq	q	Δq	q	Δq	q	Δq
blank	19.5	—	31.9	—	41.7	—	47.2	—
0.2 ppm Cd	21.2	8.7	36.2	13.5	41.7	—	45.9	—
0.4	25.4	30.5	38.6	21.0	47.1	13.0	49.9	5.7
1.0	26.7	37.0	38.8	15.5	48.8	17.0	51.9	10.0
2.0	24.9	27.7	37.7	17.5	48.9	17.0	51.8	10.0
4.0	26.2	34.5	39.6	24.1	45.5	9.2	56.2	20.7

The increase in conversion caused by the addition of CdDTPA depends on the conversion and extends from 9 to 30%. The influence of the additive in systems with variable concentrations of monomer was determined in systems of the following concentration: 10–14% AN, 0.2% AIBN, 52–48% H_2O and 0.1 ppm Cd (in the form of CdDTPA) at 75 and 85° at pH = 5.5 The results obtained are presented in Fig. 1.

Similar results were obtained at 85°. From the plots it can be seen that the addition of the additive has a more pronounced effect at lower monomer concentrations. For example, after 25 min of reacting the increase of the conversion at 10% monomer concentration is 38.9%, but for a 14% conc. q equals to only 10.6%. The same phenomenon was also observed for other reaction times. At 85° the increase of the conversion is within the limits of 7 to 20%.

The initial rates of polymerization V_{in} were determined graphically from the time/conversion plots for every AN concentration and both temperatures. The results are presented in Table II. The results indicate a considerable increase of the polymerization rate in the presence of CdDTPA. With higher monomer concentrations higher rates are obtained, but the conditions are also favourable for chain transfer reactions to take place¹⁸.

TABLE II. Initial rates of polymerization at 75 and 85°C

Monomer concentration		V_{in} (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	
(%)	(mol/dm ⁻³)	75°	85°
10	2.21	0.66	1.56
10 + Cd	2.21	0.90	2.76
12	2.65	1.44	3.24
12 + Cd	2.65	1.80	4.56
14	3.09	1.80	3.96
14 + Cd	3.09	2.40	5.76

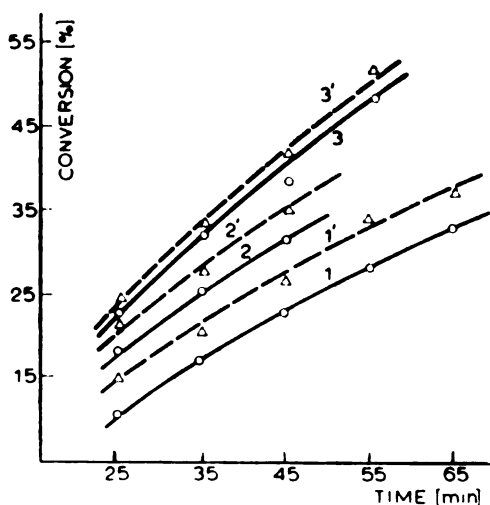


Fig. 1. The influence of CdDTPA on the conversion at different monomer concentrations at 75°. 1 (10% AN), 2 (12% AN), 3 (14% AN) 1, 2, 3 without additive, 1', 2', 3' with additive.

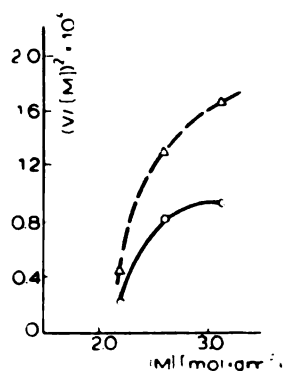


Fig. 2. The dependence of $(V/M)^2$ vs. $[M]$ at 75°, (O) polymerization without additive, (Δ) in the presence of CdDTPA

The order of the reaction in respect to the monomer and the rate constant K of the reaction were determined from double logarithmic plots and are presented in Table III.

TABLE III. Orders of the reaction (n) in respect to monomer and rate constants (dm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Reaction temperature	75°		85°	
	n	K	n	K
Reaction without CdDTPA	1.50	0.944	1.50	2.138
Reaction with CdDTPA	1.86	1.750	2.10	2.265

In the literature there are many data about deviating reaction orders in respect to the monomer¹⁸⁻²¹. A deviating reaction order indicates participation of the monomer in various elementary polymerization reactions. In order to investigate this phenomenon, the dependence of $(V/M)^2$ vs. $[M]$ was tested for a

system of 38% NaSCN, 0.2% AIBN, 52–14% H₂O and 10–14% AN, without and with 1 ppm Cd (CdDTPA) at 75 and 85°. The results are presented in Fig. 2.

Taking into consideration the relation

$$V_{in} = (k_t/k_p^2)(V/[M])^2$$

and the plot of Fig. 2 it can be seen that $(V/[M])^2$ depends on the concentration of monomer. This dependence is more pronounced in the presence of CdDTPA, indicating that the monomer takes part in several reactions. One of these is the chain transfer reaction.

A mixture of following composition: 14% AN, 2.0–0.2% AIBN, 38% NaSCN and 48% H₂O was polymerized at 75° in the course of 25 minutes and the results, presented in Table IV, indicate that the molecular weights of PAN are lower than for the blank run without any additive.

TABLE IV. The dependence of conversion and molecular weights of the polymer on initiator concentration.

AIBN conc. (wt %)	Conversion (%)		Molecular weight, \bar{M}_w	
	without	with	without	with additive
2.0	63.2	69.8	144,500	134,700
1.6	57.5	63.4	300,800	246,500
1.0	44.5	50.0	630,000	460,000
0.6	34.1	37.8	1,053,000	650,000
0.2	22.7	25.1	1,304,000	831,500

The following activation energies were calculated:

Polymerization without additive $E_a = 84.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

Polymerization with additive $E_a = 68.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.

A system of the following composition: 38% NaSCN, 52% H₂O and 0.2% AIBN was polymerized at 70, 75 and 80°. The results for various reaction periods are presented in Fig. 3.

From Fig. 3 it is evident that the temperature is an important factor of the reaction and its influence is within the expected limits.

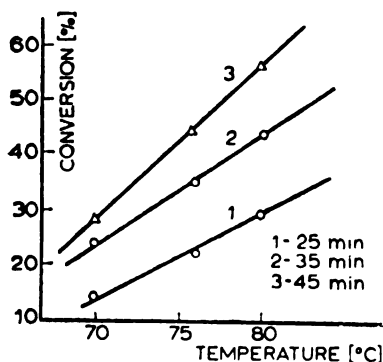


Fig. 3. The dependence of conversion on polymerization temperature

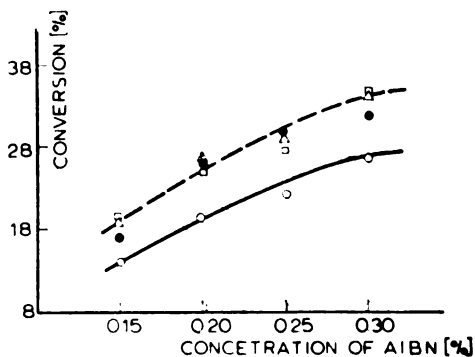


Fig. 4. The dependence of the conversion on initiator concentration (O) blank, (●) 0.2 ppm, (Δ) 0.4 ppm, (□) 1 ppm CdDTPA

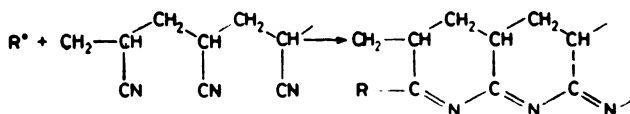
The presence of CdDTPA in the polymerization system can influence the initiator in the following ways: to enhance its decomposition, to form complexes with the initiator of altered reactivities and to react as an inhibitor decreasing its efficiency. To investigate its influence a system consisting of 12% AN, 0.15–0.30% AIBN, 30% NaSCN and 50% H₂O was polymerized for 25 min at 75°. The results presented in Fig. 4 indicate that the increase of conversion in the presence of CdDTPA in the investigated concentration range amounts to 20–30%.

The following rate constants and reaction orders in respect to the initiator were obtained:

Reaction without CdDTPA, $n = 1.3$, $K = 2.85 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$

Reaction with CdDTPA $n = 1.1$, $K = 2.92 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$.

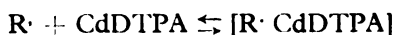
The value of n deviates considerably from the theoretical value of 0.5 for vinyl polymerizations^{22–26}, due to the participation of the initiator in side reactions. A significant example is the reaction of the initiator radical with the -CN vinyl chain substituent²⁷



leading to naphthiridene structures which are responsible for the colouration of the polymer³. According to other authors the polymerization of -CN in the polymer may lead to the formation of imine and enamionitrile structures¹⁹, which means that in the system radicals of differing reactivity and polarity are present and therefore several termination mechanisms are possible. In the presence of the modifying agent the order of the reaction in respect to the initiator is lower, and it is therefore correct to assume that in this case the extent of side reactions with the -CN group is diminished.

Viscosity determinations carried out in order to determine the extent of branching of the polymer²⁸ led for PAN obtained in the presence of CdDTPA to a branching parameter of 1, while PAN obtained in the absence of the modifying agent has a branching parameter far below one. This indicates that CdDTPA depressed to a certain extent the chain transfer reaction to the polymer.

Taking into consideration all the results from the experimental part of the investigation, as well as those from the literature referring to the role of complexes in the AN polymerization, it is reasonable to propose the formation of a complex consisting of the primary radical, modifying agent and monomer:



which is more reactive in the reaction of polymerization and favourable for the orientation of monomer molecules; this is reflected in a decrease of chain transfer to polymer and an increase of chain transfer to monomer. This expectation was confirmed experimentally²⁸, as presented in Table V, from rate constant relations

at 75°. The consequence of these changes affects all significant reaction parameters such as conversion, molecular weights, molecular weight distributions, and the polymer structure.

TABLE V. Rate constant relations for the polymerization of AN at 75°

Reaction	k_t/k_p^2 (dm ⁻³ mol s]	$k_{tr,M}/k_p$
Without CdDTPA	1.07×10^{-2}	1.97×10^{-4}
With CdDTPA	0.27×10^{-2}	1.95×10^{-4}

CONCLUSION

According to the evidence presented, CdDTPA is a useful additive in the polymerization of AN. Very small concentrations of this additive increase the conversion up to 30% and enable the regulation of molecular weights in a broad interval; it is therefore of great interest for industrial application.

ИЗВОД

КИНЕТИКА РАДИКАЛСКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЈЕ АКРИЛОНИТРИЛА У ПРИСУСТВУ КАДМИЈУМ-ДИЕТИЛЕНТРИАМИН-ПЕНТАСИРЉЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

ВИОЛЕТА ЧЕПУЈНОСКА, ЈОВАН ВЕЛИЧКОВИЋ и ЂУРО ПЕТРОВ

Технички Факултет, Скопје и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је кинетика радикалске полимеризације акрилонитрила у воденом раствору натријумроданида у присуству Cd комплекса диетилентриамин-пентасирћетне киселине. Нађено је да овај комплекс катализира полимеризацију. У присуству CdDTPA, повећава се брзина реакције, мења се ред реакције у односу на мономер и смањује активациона енергија. Молекуларна маса полимера такође се мења због присуства модификатора. Претпоставља се да су ове промене резултат стварања комплекса између примарних радикала, додатка и мономера који има различиту реактивност, због чега се мењају брзине реакције појединих фаза полимеризације.

(Примљено 13. јуна 1983)

REFERENCES

1. N. M. Richardson, Br. Pat. No. 1,029,952, 1966
2. Gj. Petrov, Yugosl. Pat. No. 30,821, 1972
3. Gj. Petrov, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology, Zagreb University, 1974
4. V. Čepujnoska, S. Zaprova, Gj. Petrov, *Bilten na Tehnološki i metalurški fakultet, Skopje*, Vol. IX, No. 1—2, 129 (1977)
5. C. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *J. Polymer Sci.* **29**, 355 (1958)
6. V. B. Golubev, V. D. Zubov, L. I. Valtsev, G. S. Naumov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, *Vysokomolekul. Soedin. Ser. A* **11**, 2689 (1969)

7. G. P. Belov, L. N. Raspopov, A. P. Listiskaya, V. I. Tsvetkova, N. M. Tsirkov, *Ibid.* **8** 1568 (1966)
8. P. Konar, S. Palit, *J. Polymer Sci.* **A12**, 1721 (1964)
9. V. Čepujnoska, *Masters Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University 1976
10. Gj. Petrov, J. Veličković, V. Čepujnoska, *Hem. Ind.* **33**, 226 (1979)
11. N. G. Gaylord, A. Tahashi, *J. Polymer Sci.* **B6**, 743 (1968)
12. B. Pathaik, A. Tahashi, N. Gaylord, *J. Macromol. Sci.* **A4**, 143 (1970)
13. N. G. Gaylord, H. Antropinsova, *J. Polymer Sci.* **B8**, 183 (1970)
14. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai, *Polymer J.* **1**, 442 (1970)
15. J. Furukawa, Y. Iseda, E. Kobayashi, *J. Polymer Sci.* **B8**, 631 (1970)
16. T. Igekami, H. Hirai, *Ibid.* **A8**, 195 (1970)
17. A. B. Pakshver, „*Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii khimicheskikh volokon*”, Khimiya, Moscow 1972, p. 21
18. A. Zilkha, Y. Avny, *J. Polymer Sci.* **A-1**, 549 (1963)
19. L. Patron, C. Mazzalini, A. Moretti, *J. Polymer Sci.*, *Symposium No. 42*, 405 (1973)
20. M. Ikeda, T. Hirano, S. Nakayama, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **175**, 2775 (1974)
21. G. Vidotto, A. Arnaldi, G. Talamini, *Ibid.* **122**, 91 (1969)
22. C. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 179 (1959)
23. J. W. Bengough, C. J. Rose, *Ibid.* **62**, 2551 (1966)
24. D. Braun, H. C. Becker, *Makromol. Chem.* **147**, 91 (1971)
25. M. T. Gritsenko, S. S. Medvedev, *Zh. fiz. khim.* **30**, 1238 (1956)
26. R. F. Onyon, *J. Polymer Sci.* **37**, 315 (1959)
27. M. Lantout, M. Magat, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **16**, 292 (1958)
28. V. Čepujnoska, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1980.

THE PROBLEM OF ISOMERIC RELATIONS AND THE NUMBER OF
POSSIBLE ISOMERS IN THE ANALOGOUS SERIES OF
HYDROXYLATED FLAVYLIUM SALTS

SLOBODAN M. RISTIĆ and JELISAVETA M. BARANAC

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 24 June 1983)

A relatively easy method for the calculation of the theoretically possible total number of structural isomers (N_i) for the hydroxylated flavylum chromophoric system (Structure III) is described. The general chemical formula representing the whole family of flavylum salts, proposed by one of the authors⁶, has the form: $[C_{15}H_{11-n}O(OH)_n]X$. Taking the self-evident assumption (2) derived from that formula, one comes to the final mathematical formula (3), where the value N_n is easily evaluated by the use of Tables II and III (N_i being in Table I).

The phenomenon of chemical isomerism in different classes of chemical compounds originates, as is well known, from various causes. In the case of basic organic compounds the homologous series of saturated hydrocarbons (paraffins) with the general formula C_nH_{2n+2} , the process of isomerization results from the ramification of the normal hydrocarbon chain in which two primary C-atoms always exist. Tertiary and quarternary C-atoms are necessarily the result of such an isomerization by ramification of the whole molecular chain.

The efforts of earlier organic chemists and mathematicians to find a suitable general analytical formula, expressing (for the case of paraffin isomerism) the total number of possible isomers (N_i) in the following form:

$$N_i = f(n) \quad (1)$$

were unsuccessful¹ for a long time. The determination even for only the first ten members of the homologous series encountered great difficulties in mathematical formulation. Later research however, lead to a special procedure which has permitted, without giving a general solution for (1), the calculation of N_i even for higher members of this series.

Among the numerous papers dealing with the problem of calculating the number of possible isomers for various classes of compounds, the most widely used mathematical approach was inaugurated by the English mathematician E. Cayley (1875) in his paper „On the Analytical Forms Called Trees, etc.“².

Prof. Sima Lozanić one of the founders of scientific chemistry in Serbia, was from the beginning, among the many authors treating this problem³. But more clear insight of this problem was well summarized by M. Trautz (1924) in his statement⁴: „Die Zahl der Isomeren für einen gegebenen Fall zu berech-

nen ist eine Permutationsaufgabe, die jedoch wegen der räumlichen Bedingungen keine allgemeine Lösung zulässt^{4*}. As well known, Henze and Blair⁵ have given an appropriate particular solution in calculating the number of isomers for all the most important aliphatic hydrocarbons.

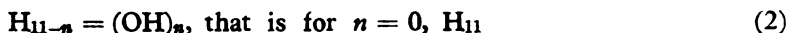
In this paper we are dealing with isomerism in the analogous series of basic, hydroxylated flavylium salts for which a general chemical formula has been proposed⁶ in the following form:



This type of formula is different from the general formula of the homologous paraffin series, more resembling the case of alternant polycyclic hydrocarbons corresponding to the formula:



A very important difference between the mentioned classes of compounds lies in the fact that the compounds with the general formula (II) may have at least theoretically, an extension of the series *in infinitum*. Even an extension *inifinitum* is also possible ($n \rightarrow \infty$), whereas the compounds with the general formula (I) unavoidably have a chemically self-limiting condition:



This may be better understood by conventionally representing the structure of the unsubstituted flavylium skeleton $(OH)_n = 0$ (Cf. Structure III).



As one can see, in the case of the series of unhydroxylated flavylium salts, there exists a maximum of eleven H-atoms which can be, theoretically, one by one, substituted by an hydroxyl. Structure (III) gives the positions of all the C-atoms of the chromophoric structure.

Neglecting, for the moment, the possible increase of the number of isomers produced by other factors, one could start here from the afore mentioned essential limiting condition (2) important for our further reasoning. Starting from these limiting conditions ($n = 0$ and $n = 11$), the finding of the possible number of isomers for the flavylium structure appears quite possible by the application of the classical permutation procedure. Table I shows the possible number of isomers N_n for the various values of n ($n = 0$ till $n = 11$) of the individual analogous flavylium series. From the other side, the total number of possible isomers, N_t , for the hydroxylated flavylium salts results from the following formula:

$$N_t = \sum_{n=0}^{n=11} N_n \quad (3)$$

* „To calculate the number of isomers for a given case represents a problem from the domain of mathematical permutations but without the possibility of having a general solution, because of spatial conditions”.

This formula provides a relatively easy way of determination of the theoretically possible total number for the all flavylium isomers, $N_i = 2048$, as may be seen from Table I.

TABLE I. The theoretically possible number of isomers in various classes (N_n) as found by a combination procedure with three isomeric types („C”, „A”, „B”) (Cf. Tables II and III).

— The relation between the number (n) of hydroxylated isomers classes, and the partial number of isomers (N_n) therein.

n	N_n
0	1
1	11
2	55
3	165
4	330
5	462
6	462
7	330
8	165
9	55
10	11
11	1

$$\text{The total number of isomers } N_i = \sum_{n=0}^{n=11} N_n = 2048$$

The characteristic feature for the varying of the values N_n in Table I is their symmetric behaviour expressed though the equal numbers of the isomers (N_n): the pairs of the values $n = 0$ and $n = 11$, $n = 1$ and $n = 10$ etc., as well as for the values $n = 5$ and $n = 6$ giving the same highest values for N_n ($N_5 = N_6 = 462$), the particular meaning of which will be more emphasized in the Discussion.

The procedure of finding the individual values (N_n) according to (3) giving the total number of isomers (N_i) (as cited in Table I), needs to define additionally some new concepts. Firstly, one must well distinguish the theoretically possible type of isomers generated on the structural components of the flavylium chromophore (structure III): γ -pyrono-type, „C”; benzo-type, „A”; and phenyl-type, „B”, as shown in Table II. The intercombinations of these basic isomeric types, symbolized according to the aforementioned nomenclature and taken together, results in twelve classes of structural isomers. These classes are formed taking into account its own degree of hydroxylation (ahydroxy-, monohydroxy-, . . . , undecahydroxy = flavylium chromophore), as can be seen in Table III. Then, our procedure as summarized in relations (2) and (3), as well as and Tables I–III, has to be understood not as a direct functional correlation according formula (1), since the intermediary concept of N_n must additionally be defined through a kind of chemical combinatoric rule, leading then to our formula (3).

The procedure here applied by us for the evaluation of the number of isomers using the chemical combinations was controlled and confirmed mathemati-

cally through the normal combinatorics i. e. by forming all the combinations for n elements of the r classes without repetition.

TABLE II. The basic isomeric type („C”, „A”, „B”) for the hydroxylated flavylum chromophore [with the general formula $C_{15}H_{11-n}O(OH)_n$] generating corresponding isomers.

„C” (γ -pyrono)					
$C_1 = (OH)_1 = 2$		$C_2 = (OH)_2 = 1$			
1.	3-	3,4-			
2.	4-	—			

„A” (benzo)				
$A_1 = (OH)_1 = 4$	$A_2 = (OH)_2 = 6$	$A_3 = (OH)_3 = 4$	$A_4 = (OH)_4 = 1$	
1.	5-	5,6-	5,6,7-	5,6,7,8-
2.	6-	5,7-	5,6,8-	—
3.	7-	5,8-	5,7,8-	—
4.	8-	6,7-	6,7,8-	—
5.	—	6,8-	—	—
6.	—	7,8-	—	—

„B” (phenylo)					
$B_1 = (OH)_1 = 5$	$B_2 = (OH)_2 = 10$	$B_3 = (OH)_3 = 10$	$B_4 = (OH)_4 = 5$	$B_5 = (OH)_5 = 1$	
1.	2'-	2',3'-	2',3',4'-	2',3',4',5'-	2',3',4',5',6'-
2.	3'-	2',4'-	2',3',5'-	2',3',4',6'-	—
3.	4'-	2',5'-	2',6',5'-	2',3',5',6'-	—
4.	5'-	2',6'-	2',4',5'-	2',4',5',6'-	—
5.	6'-	3',4'-	2',4',6'-	3',4',5',6'-	—
6.	—	3',5'-	2',5',6'-	—	—
7.	—	3',6'-	3',4',5'-	—	—
8.	—	4',5'-	3',4',6'-	—	—
9.	—	4',6'-	3',5',6'-	—	—
10.	—	5',6'-	4',5',6'-	—	—

In order to give some example, we point out the case of the compound 7,4-dihydroxy-flavylum perchlorate, which we have studied on an earlier occasion⁷. We must emphasize that its dihydroxylated flavylum chromophoric structure indeed involves something more than 50 isomers (exactly fifty-five), theoretically possible (Cf. here Table I). But, the species really studied — especially noted in the 3rd line of Table I — corresponds to the dihydroxylic class of flavylum derivatives from the benzo-phenylo-type isomers, i. e. the A_1B_1 combination in Table III.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The quite good solution (here exposed) for the theoretically possible total number of hydroxyl isomers (N_t) for the hydroxylated flavylum chromophoric system [(structural formula III), as given by formula (3), and explained through

TABLE III. Intercombinations of the basic isomeric types („C”; „A”; and „B”) leading to partial number of isomers (N_n) in various classes

	Classes	N_n
O.	Ahydroxylic $C_0A_0B_0$	1
I.	Monohydroxylic $2C_1 + 4A_1 + 5B_1 = 2 \times 1 + 4 \times 1 + 5 \times 1 =$	11
II.	Dihydroxylic $C_2 + C_1A_1 + C_1B_1 + A_2 + \boxed{A_1B_1} + B_2 = 1 + 2 \times 4 + 2 \times 5 + 4 \times 5 + 10 =$	55
III.	Trihydroxylic $C_2A_1 + C_2B_1 + C_1A_2 + C_1B_2 + C_1A_1B_1 + A_2B_1 + A_1B_2 + A_3 + B_3 = 1 \times 4 + 1 \times 5 + 2 \times 6 + 2 \times 10 + 2 \times 4 \times 5 + 6 \times 5 + 4 \times 10 + 4 + 10 =$	165
IV.	Tetrahydroxylic $C_2A_2 + C_2B_2 + C_1A_3 + C_1B_3 + C_2A_1B_1 + \boxed{C_1A_2B_1} + C_1A_1B_2 + A_2B_1 + A_2B_2 + A_1B_3 + A_4 + B_4 = 1 \times 6 + 1 \times 10 + 2 \times 4 + 2 \times 10 + 1 \times 4 \times 5 + 2 \times 6 \times 5 + 2 \times 4 \times 10 + 4 \times 5 + 6 \times 10 + 4 \times 10 + 1 \times 5 =$	330
V.	Pentahydroxylic $C_2A_3 + C_2B_3 + C_1A_4 + C_1B_4 + C_2A_2B_1 + C_2A_1B_2 + C_1A_3B_1 + \boxed{C_1A_2B_2} + C_1A_1B_3 + A_4B_1 + A_3B_2 + A_2B_3 + A_1B_4 + B_5 = 1 \times 4 + 1 \times 10 + 2 \times 1 \times 2 \times 5 + 1 \times 6 \times 5 + 1 \times 4 \times 10 + 2 \times 4 \times 5 + 2 \times 6 \times 10 + 2 \times 4 \times 10 + 1 \times 5 + 4 \times 10 + 6 \times 10 + 4 \times 5 + 1 =$	462
VI.	Hexahydroxylic $C_2A_4 + C_2B_4 + C_2A_2B_2 + C_2A_3B_1 + C_2A_1B_3 + C_1A_4B_1 + C_1A_3B_2 + \boxed{C_1A_2B_3} + C_1A_1B_4 + C_1B_5 + A_4B_2 + A_3B_3 + A_2B_4 + A_1B_5 = 1 \times 1 + 1 \times 5 + 1 \times 6 \times 10 + 1 \times 4 \times 5 + 1 \times 4 \times 10 + 2 \times 1 \times 5 + 2 \times 4 \times 10 + 2 \times 6 \times 10 + 2 \times 4 \times 5 + 2 \times 1 + 1 \times 10 + 4 \times 10 + 6 \times 5 + 4 \times 1 =$	462
VII.	Heptahydroxylic $C_2A_4B_1 + C_2A_3B_2 + C_2A_1B_4 + C_2A_2B_3 + C_2B_5 + C_1A_4B_2 + C_1A_3B_3 + C_1A_2B_4 + C_1A_1B_5 + A_4B_3 + A_3B_4 + A_2B_5 = 1 \times 1 \times 5 + 1 \times 4 \times 10 + 1 \times 4 \times 5 + 1 \times 6 \times 10 + 1 \times 1 + 2 \times 1 \times 10 + 2 \times 4 \times 10 + 2 \times 6 \times 5 + 2 \times 4 \times 1 + 1 \times 10 + 4 \times 5 + 6 \times 1 =$	330
VIII.	Octahydroxylic $C_2A_1B_2 + C_2A_3B_3 + C_2A_2B_4 + C_2A_1B_5 + C_1A_4B_3 + C_1A_3B_4 + C_1A_2B_5 + A_4B_4 + A_3B_5 = 1 \times 1 \times 10 + 1 \times 4 \times 10 + 1 \times 6 \times 5 + 1 \times 4 \times 1 + 2 \times 2 \times 1 \times 10 + 2 \times 4 \times 5 + 2 \times 6 \times 1 + 1 \times 5 + 4 \times 1 =$	165
IX.	Nonahydroxylic $C_2A_4B_3 + C_2A_3B_4 + C_2A_2B_5 + C_1A_4B_4 + C_1A_3B_5 + A_4B_5 = 1 \times 1 \times 10 + 1 \times 4 \times 5 + 1 \times 6 \times 1 + 2 \times 1 \times 5 + 2 \times 4 \times 1 + 1 \times 1 =$	55
X.	Decahydroxylic $C_2A_4B_4 + C_2A_3B_5 + C_1A_4B_5 = 1 \times 1 \times 5 + 1 \times 4 \times 1 + 2 \times 1 \times 1 =$	11
XI.	Undecahydroxylic $C_2A_4B_5$	1

Tables I, II, III] may be used — *mutatis mutandis* — for other types of monovalent substituents, firstly e. g. for methylated and methoxylated derivatives which are not too rare among natural products. Of special interest may also be the question of their real existence, abundance and their general distribution in nature.

It suffices to say, here and now, about the important question of a better defining of the family of anthocyanidols and their abundance (in the form of the corresponding anthocyanosides); that data as compiled by Robinson⁸ about the most frequently found cyanosides and delphinosides are in good agreement

with N_i numbers summarized in Tables I—III for $N_n = 5$, and 6, and showing the maximal values for these members of the flavylum salts family.

Principal anthocyanidol representatives (Pelargonidol, Pg, Cyanidol, Cy, Delphinidol, Dp), found in nature (especially among some flowers) were marked in Table III by framing their corresponding isomeric-type combinations.

It must be emphasized that the proposed nomenclature and terminology in defining the isomeric types (pyrono-, „C“; benzo-, „A“; phenilo-, „B“), and the hydroxylated classes (ahydroxy-; monohydroxy-; . . . , undeca-hydroxy) give a much better possibility not only for an exact cataloguing of these classes but also for a more exact study of the theoretically possible and experimentally obtained individual members of the classes with various isomeric type combinations.

A complete *Catalogue* of all the theoretically possible isomers for the hydroxylated flavylum chromophoric system (comprising some more than 80 (eighty) typed pages) arranged according to the here proposed isomeric type notation, but also respecting their hydroxylation classes is available on the request from the authors.

ИЗВОД

ПРОБЛЕМ ИЗОМЕРИЈСКИХ ОДНОСА И БРОЈА ИЗОМЕРА У АНАЛОГНОЈ СЕРИЈИ ФЛАВИЛИЈУМСКИХ СОЛИ

СЛОБОДАН М. РИСТИЋ и ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд

Описана је једна релативно проста метода за израчунавање укупног броја теоријски могућих структурних изомера (N_i) за хидроксиловани флавилијумски хромофорни систем (Структура III). Општа хемијска формула која представља целу породицу флавилијумских соли, како је та формула предложена једним од аутора⁶ има облик: $[C_{18}H_{11-n}O(OH)_n]X$. Усвајајући очигледно важећу хемијску поставку (2), изведену из ове формуле, долази се до коначног математичког обрасца (3), где се вредност N_n може лако евалуирати коришћењем таблица II и III (будући да је N_i наведено у табели I). Треба истаћи да овде предложена номенклатура и терминологија приликом дефинисања изомеријских типова (широно-, „C“; бензо-, „A“; фенило-, „B“), као и хидроксилованих класа (ахидрокси-; монохидрокси-; . . . ундекахидрокси-) пружају много бољу могућност не само за каталогизацију ових класа него и за егзактније проучавање теоријских могућих и експериментално добивених индивидуалних чланова ових класа са разним комбинацијама изомеријских типова.

(Примљено 24. јуна 1983)

REFERENCES

1. F. Hermann, *Ber.* **13**, 729 (1880)
2. A. Cayley, *Phil. Mag.* **67**, 444 (1874); *Rept. Brit. Assoc. Adv. Sciences* 257 (1875)
3. S. M. Losanitch, *Ber.* **30**, 1917 (1897)
4. M. Trautz, „*Lehrbuch der Chemie*“, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1924, Bd. III
5. H. R. Henze, Ch. M. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **6**, 157 (1934)
6. J. M. Baranac, *Doctoral Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, 1973
7. S. M. Ristić, J. M. Baranac, N. S. Vukelić, D. Č. Spiridonović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 401 (1978)
8. R. Robinson, *Endeavour* **1**, 92 (1942).

INFLUENCE OF ANTIOXIDANT TYPE ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE. THERMOOXIDATIVE STABILITY

OLGA S. GAL, LJILJANA R. NOVAKOVIĆ, VITOMIR M. MARKOVIĆ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade,
Yugoslavia*

and

VIVIAN T. STANNETT

The North Carolina State University, Raleigh, N. C., USA

(Received 2 June 1983)

The dependence of the thermooxidative stability of a low density polyethylene on the type of the antioxidants was studied by isothermal thermogravimetry at 200°C. Comparative values of the induction time relevant to the oxidation process, the rate of antioxidation and the rate of polymer degradation in samples with different antioxidants reveal that the presence of chain-breaking hindered phenols and aromatic amines delays degradation but does not affect its course. Peroxide destroyer antioxidants (compounds containing sulphur) decelerate degradation processes. The thermal stability of antioxidants is also important for the thermooxidative behaviour of basic polymers. Thus, polyethylene samples stabilized with a hindered phenol are thermally more resistant at 200°C and show a higher thermooxidative stability, than those containing amine antioxidant.

When polyethylene formulations are prepared for radiation processing, the question of optimum composition arises, and in this connection the proper choice of antioxidant is of particular importance. Relatively limited amount of information can be found in the open literature on that subject. In our previous work¹ we have investigated and compared the thermooxidative efficiency of several types of antioxidants, AH, in polyethylene formulations at 200°C. The following commercial antioxidants were used: (1) TOPANOL Ca, I. C. I. Ltd., a phenolic type, denoted Aox1; (2) Diaphen FF, Koch-Light Ltd., amine type, denoted Aox2, and (3) PLASTANOX LTDP, American Cyanamid Co., containing sulphur, denoted Aox3. The first two belong to the so-called „primary antioxidants“ which decelerate the oxidative degradation, and the third is a „secondary antioxidant“, a peroxide destroyer. The basic polymer was a low density polyethylene without additives, Lotrene 0302, CdF Chimie.

The aim of the present paper is to analyse and compare quantitatively, using a relative scale, some specific effects induced by antioxidants which influence the thermooxidative stability of the polyethylene samples.* Our discussion of the

* Part of experimental results used here were presented at the 4th International Meeting on Radiation Processing, Dubrovnik, Oct. 4—8, 1982. See also ref. 1.

data will also demonstrate the usefulness of the isothermal TGA technique and its scope for the application.

EXPERIMENTAL

The oxidative efficiency has been compared quantitatively using the isothermal TGA technique at 200°C, under a flow of oxygen, as shown by the typical thermogram in Figure 1 (weight change against time). The three important parameters are obtained and interpreted: (1) the induction time (denoted t_i in Fig. 1), i. e. the time period of apparent inactivity with respect to weight change; (2) the rate constant of oxygen take-up, expressed in terms of the slope of the steady-state region (denoted „OX” in the Fig. 1), and (3) the rate constant of degradation (in Fig. 1 „Deg”), again as the slope of the steady-state region up to about 20% weight loss. Isothermal TGA runs of that type have been obtained for pure polyethylene samples without additives, as well as for PE formulations containing 0.1, 0.5 and 1.0 wt% of each antioxidant. Both unirradiated samples and samples which were subjected to gamma radiation of Co-60, under an atmosphere of argon, at room temperature, up to doses of 200 kGy (dose rate of 30 kGy per hour) were studied. All other experimental details are given in the previous publication¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermograms like the one reproduced in Fig. 1 are all obtained under identical conditions (temperature, flow rate of oxygen etc.). They show clearly the effects of different type of antioxidants on the thermooxidative degradation. These

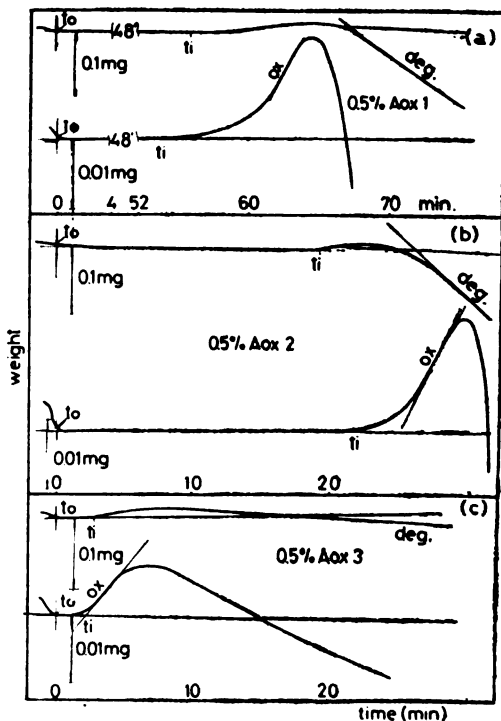
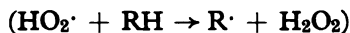
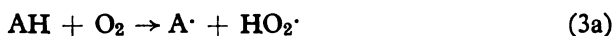


Fig. 1. Typical isothermal TG curves of stabilized LPDE samples at 200°C, O_2 flow rate 40 ml min^{-1} ; (a) 0.5% wt content of TOPANOL CA, (b) 0.5% wt content of Diaphen FF, (c) 0.5% wt content of PLASTANOX LTDP

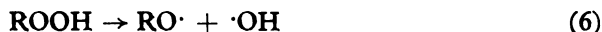
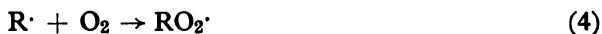
effects will be discussed in terms of the well-known mechanism² which can be summarized and simplified as follows:

1. Initial formation of radicals, thermally, by radiation or by other means



2. Radical chain reactions

(a) Without intervention by antioxidants



(b) With antioxidants

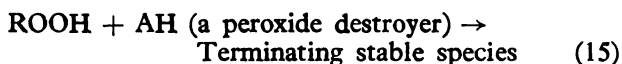
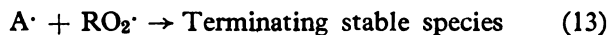


3. Termination

(a) Without antioxidant intervention



(b) With antioxidant involvement



where RH and AH are the polyethylene and antioxidant respectively.

The induction time t_1 (s. Fig. 1) is the time interval of primary free-radical formation according to eqs (1)–(3). In the next, propagation step, the radicals take part in the oxidative chain reaction; if antioxidants are present chain-transfer occur (eqs 8–9). The character of the termination step depends on the type of antioxidant: a primary antioxidant, e. g., the phenol or amine type, produces radicals which interact with the oxyradicals of the polymer forming stable products (eqs 13–14). In that way the degradation of the polymer is post-

poned until a minimum amount of unused antioxidant is present in the sample. The corresponding time-interval is the induction time t_1 . When the antioxidant content decreases below a certain limit, a sudden increase of number of polymer radicals occur; this next step corresponds to the oxygen take-up region of curves in Fig. 1. The following step is then the unhindered degradation of the polymer (region „Deg“ in Fig. 1).

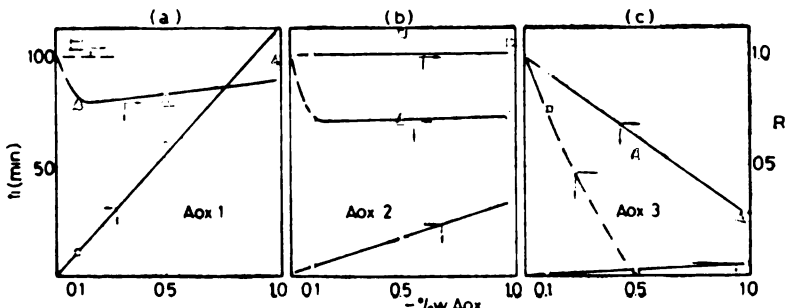


Fig. 2. The induction time and the ratio of thermooxidative parameters measured at given concentration of antioxidant to the values obtained for unstabilized PE, for the three antioxidants used, unirradiated samples. \circ — induction time (minutes), \triangle — ratio (R) of oxidation rates, \square — ratio of degradation rates

The primary antioxidants do not destroy peroxide radicals. However, peroxide radicals are destroyed by secondary antioxidants (eq. 15). This action starts, practically at the very beginning of the autoxidation: the secondary antioxidant, by destroying peroxide radicals, diminishes the extent of degradation, but does not postpone significantly the oxygen up-take by the polymer radicals. This effect is reflected by a short induction time.

In Figs. 2a, b and c the three experimental parameters (t_1 , k_{ox} , k_{deg}) are compared for various antioxidants, on a relative scale, as the ratio of the parameters when the antioxidant is present and absent in the sample.

Figures 2a and b show that the presence of a primary antioxidant is reflected by a measurable induction time which increases with increasing antioxidant content. The phenolic antioxidant Aox1 causes a large induction time, hence postpones efficiently the beginning of the degradation process. The effect is somewhat smaller when an amine antioxidant is present. There is a decrease of the rates of oxygen take-up when a primary antioxidant is added, while the rate constant of degradation practically does not depend on the antioxidant — this fact confirms that the antioxidant is spent in the reaction with oxyradicals of the previous step.

The behaviour of the secondary antioxidant, Aox3, according to Fig. 2c is also in agreement with the reaction scheme. This compound destroys the peroxide radicals so that the latter are accumulated in a lesser degree, but the formation of polymer radicals is still sufficient to take up oxygen after a short initial delay. The effect of the action is a very short induction period, only slightly above that of pure polyethylene. However, the rate of oxygen take-up

TABLE I. Thermooxidative parameters, t_1 , k_{ox} and k_{deg} of the radiation crosslinked LDPE with (0.5 wt%) and without antioxidant as function of absorbed dose; TGA: 200°C, O_2 — 40 cm^3 min^{-1} . (Dimensions: t_1 in min, k_{ox} in $10^5 s^{-1}$, k_{deg} in $10^4 s^{-1}$)

Dose kGy	LDPE			Aox1			Aox2			Aox3		
	t_1	k_{ox}	k_{deg}	t_1	k_{ox}	k_{deg}	t_1	k_{ox}	k_{deg}	t_1	k_{ox}	k_{deg}
0	0.2	7.2	3.1	60.8	6.9	—	20.0	5.0	3.5	2.5	4.0	0.2
80	0.0	—	—	38.0	4.6	2.8	15.0	4.5	3.1	0.8	3.6	0.6
165	0.0	7.3	2.7	18.2	2.7	2.5	3.0	4.1	2.9	0.0	3.9	0.4
200	0.0	—	—	7.9	1.8	—	2.7	3.9	3.1	0.0	3.8	0.4

and the rate of degradation are greatly diminished with the increasing content of Aox3. In contrast to a primary antioxidant which increases the induction time, but has little or no influence upon the next two steps (i. e. oxygen take-up and degradation), the main action of the secondary antioxidant is just in the region of the latter two steps.

A similar thermooxidative behaviour is found with the irradiated samples (Table I). The presence of primary antioxidants is manifested by a considerable induction time, although somewhat shorter than in unirradiated samples. There is practically no induction time in irradiated samples containing the secondary antioxidant. The change of three parameters as a function of absorbed dose is most probably due to radiation effects on antioxidants themselves either directly or through reactions with free radicals formed in polymer matrix. The second type of reaction is evident from the significant reduction of the yield of crosslinking in the presence of antioxidants as referred earlier³.

As shown above, the isothermal TG oxystability curves for the formulations containing Aox1 or Aox2 primary antioxidant follow a common pattern of the oxidative degradation. However, the difference between their values of induction time is striking. (The different behaviour of these two antioxidants is even more evident if the induction time is expressed as a function of the equimolar content of antioxidant; $M_{wt}(\text{Aox1}) = 544.8$ and $M_{wt}(\text{Aox2}) = 260.3$). In order to check and confirm the oxidation induction times derived from isothermal TG curves (Fig. 1), we have made isothermal DSC measurements at 200° in oxygen atmosphere. The two methods, i. e. TG and DSC, gave nearly identical oxidative induction times for a specific sample, confirming again that the amine antioxidant is less effective at 200° (see Table II).

TABLE II. Oxidative induction time of formulations with Aox1 and Aox2 derived from isothermal TG and isothermal DSC measurements. 0.5%wt content of Aox; 200°C; O_2 — 40 ml min^{-1}

Samples	TGA	t_1 / min	DSC
LDPE	0.2	—	
Aox1	60	56	
Aox9	20	24	

The Aox2 formulations have much shorter induction times, contrary to the belief that an amine type of antioxidant is more effective than a phenolic

one⁴. The opposite is quite evident in our case, even for the unirradiated material so that the effect of irradiation cannot be the cause of such a reverse trend. We believe that the main cause of the difference could be the temperature: 200° in our experiments compared to 135° in the work of Wiedenmann⁴.

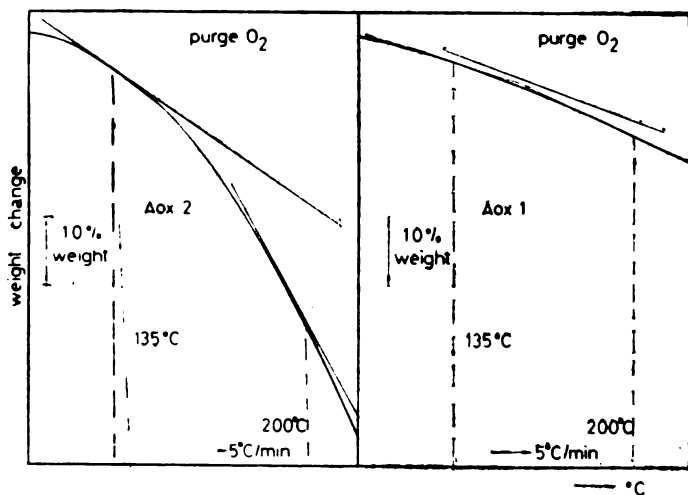


Fig. 3. Thermal stability of pure antioxidants by dynamic TGA scanning method

Indeed, our dynamic thermogravimetric (DTG) data, Fig. 3, show that Aox is thermally more stable than Aox2 in the temperature range 100–200°:

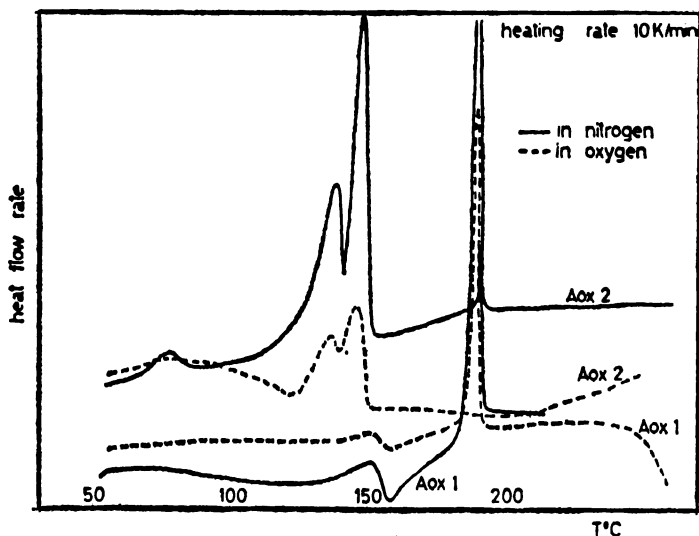


Fig. 4. DSC curves of pure antioxidants (a) in nitrogen and (b) in oxygen.

at 200° the ratio of the rates of weight-loss of this specific amine over phenol

$$\left(\frac{1}{G_{Aox2}} \frac{\partial G_{Aox2}}{\partial T} \middle/ \frac{1}{G_{Aox1}} \frac{\partial G_{Aox1}}{\partial T} \right)_{T=200^{\circ}}$$

(G_{Aox} = sample weight) is nearly two times higher than the corresponding ratio at 135°. The fact that this ratio is of the same character in nitrogen as in oxygen indicates that the loss is predominantly of the thermal type. The thermal character of the changes in temperature range 100–200° is confirmed by DSC measurement since no exothermic processes (Fig. 4) appear in that range.

Thus, the lower thermooxidative efficiency of the amine antioxidant Aox2 at 200° is caused mainly by its lesser thermal stability at that temperature. However, the difference in the oxidative efficiencies of these two specific primary antioxidants might be also due, at least partly, to their different radical scavenging activities at these temperatures; with increasing temperature it seems that this activity decreases in the case of the amine antioxidant⁵, whereas the phenolic compound seems to be less sensitive to temperature in this respect. This conjecture should be further tested.

Acknowledgment. This work was supported by the fund of Yugoslav — U. S. Joint Board on Scientific and Technological Cooperation through the U. S. National Science Foundation.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ТИПА АНТИОКСИДАНТА НА ОСОБИНЕ ПОЛИЕТИЛЕНА. I. ТЕРМООКСИДАТИВНА СТАБИЛНОСТ

ОЛГА С. ГАЛ, ЉИЉАНА Р. НОВАКОВИЋ, ВИТОМИР М. МАРКОВИЋ и ВИВИЈАН Т. СТАНЕТ*

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, и. бр. 522,
11001 Београд и *Државни универзитет Северне Каролине, Роли, Сев. Каролина, С.А.Д.*

Изотермском термогравиметријском методом изучаван је утицај типа антиоксиданата на термооксидативну стабилност полиетилена на 200°. Упоредивање вредности индукционог времена, брзине везивања кисеоника и брзине деградације у узорцима полиетилена са разним антиоксидантима показује да присуство „закљонених“ фенола, и ароматских амина, који прекидају ланац реакције, одлаже деградацију али практично не утиче на њен даљи ток. Антиоксиданти који разлажу створене пероксиде, нпр. једињења са садржајем сумпора, успоравају процесе деградације. На термооксидативно понашање полимера има утицај и термална стабилност присутног антиоксиданта. Тако, узорци полиетилена стабилизирани са антиоксидантом фенолног типа имају већу термалну отпорност на 200°, па показују већу термооксидативну стабилност од узорака који садрже амински антиоксидант.

(Примљено 2. јуна 1983)

REFERENCES

1. O. Gal, Lj. Novaković, V. Marković, V. T. Stannett, *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 627 (1983)
2. a. Y. Kemiya and E. Niki, „Oxidative Degradation”, Ch. 3 in H. H. Jellinek (ed.) „*Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*”, Elsevier, Amsterdam 1978
b. J. R. Shelton, „Stabilization Fundamentals in Thermal Autoxidation of Polymers”, Ch. 18 in D. L. Allara and W. L. Hawkins (eds.) „*Stabilization and Degradation of Polymers*”, Advances in Chemistry Series 169, ACS, Washington, 1978
3. O. Gal, V. Marković, Lj. Novaković, V. T. Stannett, The 25th Meeting of Serb. Chem. Soc., January 1983, Beograd, prepared for publication
4. R. Wiedenmann, *Radiat. Phys. Chem.* **9**, 701 (1977)
5. T. S. Dunn, E. E. Williams, J. L. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **20**, 1599 (1982).

EMPIRICAL FUNCTION FOR THE CALCULATION OF THE MEDIUM EFFECT ON CONFORMATIONAL EQUILIBRIA¹

LJILJANA DOŠEN-MIČOVIĆ

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 23 June 1983)

A simple empirical function for the calculation of the solvent effect on conformational equilibria is presented. The solvation energy depends on solute dipole and quadrupole moments and on the solvent permittivity. It is applied to 35 compounds including dihalides, haloketones and haloethers with good reproduction of experimental results. The results for halodioxanes are improved compared to the calculations based on the reaction field theory.

Solvent effects play an important and often dominant role in determining molecular properties². Numerous experiments³ have shown that the solvent effect on conformational equilibria is often much more important than the intramolecular interactions. Therefore the solution values of free energy ΔG can not be used to evaluate intramolecular factors determining conformational equilibria without precise knowledge of the magnitudes of medium effects. Solvation affects conformational equilibria even in non-polar molecules, but the effect is sufficiently small that it can be ignored in most cases⁴. In highly polar molecules, however, the change of the medium or phase may considerably affect the rotational equilibria indicating that the dependence of conformational energies on solvent seems to be primarily a polar effect.

In principle the calculations of relative conformer energies in solutions could be performed by quantum-mechanical methods but due to the great number of orbitals which must be included and the mobility of solvent molecules these calculations are currently impractical. The alternative approach is to use classical calculations where only energies of dominant interactions in solution are calculated. The two major methods² may be defined as: a direct dipole-dipole method and a reaction-field method which is based on the Onsager⁵ theory of dipole molecules in the condensed phase. Due to their simplicity and apparently good reproduction of experimental data these two methods are often utilized in molecular mechanics calculations^{2,6-10} for the prediction of conformational equilibria in solution.

In the reaction field method² the energy difference is considered to vary with the solvent due to different electric fields of conformers in solution. In this treatment the conformational free energy difference between the vapour phase (ΔG^v) and solution (ΔG^s) is given by

$$\Delta G^v - \Delta G^s = kx/(\epsilon_0 - lx) + 3hx/\epsilon_0(5-x) = DT + QT \quad (1)$$

where DT and QT are dipole and quadrupole terms respectively, k is equal to $(\mu_A^2 - \mu_B^2)/a^3$, where μ_A and μ_B are molecular dipole moments of the conformers A and B, and a is the radius of the spherical cavity. The quantity $h = h_A - h_B$ is defined by

$$h = (3/2a^5) \sum_{i,j=x,y,z}^{i \neq j} [4m_{ii}^2 + 3(m_{ij} + m_{ji})^2 - 4m_{ii} m_{jj}] = (3/2a^5) m^2 \quad (2)$$

where $m_{ij} = \mu_{ij}$ etc. The μ_x, μ_y, μ_z , and x, y, z are components and coordinates of bond dipoles, ϵ_0 is the permittivity inside the solute cavity, ϵ is a solvent permittivity and n is the solute refractive index, while x and l are

$$x = (\epsilon - \epsilon_0)/(2\epsilon + \epsilon_0) \quad \text{and} \quad l = 2(n^2 - 1)/(n^2 + 2).$$

Values of $\epsilon_0 = 1.2^{10}$ and $\epsilon_0 = 1.5^{6-9}$ were used in earlier calculations.

Although utilized successfully to reproduce conformational energies of organic compounds^{2,6-9} in solvents of weak and medium polarity, failures were observed for molecules of high dipole moments in dielectrics of high dielectric constants⁹. These have been assigned to the simplifications in the Onsager formulation. Besides assumptions concerning the well-defined spherical shape cavity with individual dipole and quadrupole located at the centre, the Onsager theory makes assumption of a discontinuous change of permittivity ϵ at the cavity boundary neglecting thus short-range electrical interactions across the boundary.

The theory was modified by Block and Walker¹¹ who utilized continuously varying dielectric constants. Inside the cavity ($0 \leq r \leq a$) $\epsilon(r) = 1$ (or ϵ_0), outside the cavity ($r > a$):

$$\epsilon(r) = \epsilon_B \exp(-k/r).$$

The quantity k was determined from the equality of permittivity at $r = a$. In their treatment x , in eqn. (1), would be given by

$$x = \frac{1}{2} \left[\frac{3(\epsilon/\epsilon_0) \ln(\epsilon/\epsilon_0)}{(\epsilon/\epsilon_0) \ln(\epsilon/\epsilon_0) - (\epsilon/\epsilon_0) + 1} - \frac{6}{\ln(\epsilon/\epsilon_0)} - 1 \right].$$

However, when applied in our calculations of ΔG , this expression did not provide the results in satisfactory agreement with experimental results. The calculated values were consistently lower. On the other hand it suffers from the same disadvantage as the original Onsager theory. When $\epsilon \rightarrow \infty$, $x \rightarrow$ constant, although slower (the constant is 0.5 in the Onsager treatment and 1.5 in the Block and Walker treatment), indicating that in highly polar solvents ΔG would be finite. This is however contradictory to the experimental data obtained in the n.m.r. investigation of coupling constants¹².

The inverse exponential dependence of $\epsilon(r)$ has been criticized¹³ for its underestimation of nearby and midrange dielectric properties which is evident from the fact that 95% of bulk dielectric constant is achieved extraordinarily far out, at about $45a$ (for $\epsilon = 10$) where a is a cavity radius. To overcome this difficulty, Ehrenson¹³ suggested several other functions of ϵ upon r which enable a more rapid approach to the bulk permittivity ϵ_B . For instance the direct exponential function

$$\epsilon(r) = \epsilon_B - (\epsilon_B - \epsilon_0) 2^{-(r-a)/2a}$$

or the function of the type

$$\epsilon(r) = \epsilon_B + (\epsilon_0 - \epsilon_B)(a/r)^4.$$

However these functions are not compatible with the direct analytical solution of the Laplace equation¹³. Therefore they are not suitable for standard use within the method of molecular dynamics.

Another approach was suggested by Abraham¹² who considered direct interactions of solvent and solute dipoles and quadrupoles at distance r . The average energy of such interactions, taking into account all solute-solvent orientations and thermal motion of molecules, is given by the equation

$$\langle W \rangle = -gf[1 - \exp(-gf/16RT)]$$

where f is a function of the solvent permittivity,

$$g = \frac{3}{\epsilon_0 r^3} \left(\frac{2V_m RT}{\pi} \right)^{1/2} \left(\mu^2 + \frac{3m^2}{2r^2} \right)^{1/2}$$

μ and V_m are solute dipole moment and molar volume, m is a function of the solute quadrupole moment, π and R are general constants and T is temperature. This energy is equal to a new term, $PT = -\langle W \rangle = PT_A - PT_B$, which has to be added to equ. (1). However the increase of PT with solvent dielectric constant is too fast by this equation. Abraham¹² uses an equation where, in the expression for g , μ^2 and m^2 are replaced by $(\mu_A^2 - \mu_B^2)$ and $(m_A^2 - m_B^2)$, respectively. This means that he is actually utilizing an empirical function.

RESULTS AND DISCUSSION

Instead of utilizing one empirical term (PT), equ. (1) was replaced by a simple empirical function which correctly predicts the shift of conformational equilibria with solvent permittivity for the whole range of solvent polarities. The logarithmic dependence of the reaction field parameter ($2x$) was obtained by Block and Walker¹¹. Therefore this type of function was examined at first. It is found that the function $A[\ln(\epsilon/\epsilon_0)]^{1/2}$, with a correctly determined weighting factor A ($A = 0.23$ for $\epsilon_0 = 1.5$), properly reproduces the shape and values of the reaction field parameter for small and medium values of ϵ . The slope of the function was, however, too sharp for the more polar solvents. In order to improve the agreement with experimental values of ΔG a correcting function of the shape $[\ln^3(\epsilon/\epsilon_0)]^{1/2}$ was added to give

$$f = 0.23 [\ln(\epsilon/\epsilon_0)]^{1/2} + 0.03 [\ln^3(\epsilon/\epsilon_0)]^{1/2}.$$

Finally the simple two term expression was obtained for the conformational free energy dependence on solution

$$\Delta G^s - \Delta G^v = (k + 0.44h)f = Cf,$$

where C is determined by solute properties and f is a function of the solvent permittivity. The parameters k and h are defined in eqs (1) and (2). The weighting factor 0.44 in the quadrupole term ($0.44h$) was determined from the experimental data for 1,4-dichlorocyclohexane, which has a dipole moment equal to 0.0 D

for both conformers and therefore $k = 0$. With the knowledge of μ and m , which can be easily calculated^{2,8}, and estimating a from the solute molar volume, this equation enables calculation of the conformational free energy in a solvent of any polarity.

Previously⁹ the ΔG , values for halides, halo ketones and haloethers were calculated utilizing Abraham's approach¹², i. e. including PT for polar solvents. The agreement with experimental values was good except for 5-halo-1,3-dioxanes where deviations were noted in case of polar solvents. Therefore the empirical function presented here was tested in order to verify whether the results for dioxanes could be improved while retaining good interpretation of data for the other compounds. The calculations were done for all the 35 compounds reported in the previous paper⁹. Excluding dioxanes the calculated values of ΔG are essentially the same as previously reported and therefore will not be reported here. Some illustrative examples are presented in Fig. 1. The standard deviation in ΔG is 1.0 kJ mol^{-1} which is in a good agreement with the generally accepted experimental error of 0.8 kJ mol^{-1} for this type of measurements. Calculated ΔG values may be considered „very satisfactory“ when within 0.4 kJ mol^{-1} of the experimental, and „fairly good“ when within 2 kJ mol^{-1} . For dioxanes the results are improved with the empirical function, which may be observed from Table I and Fig. 2.

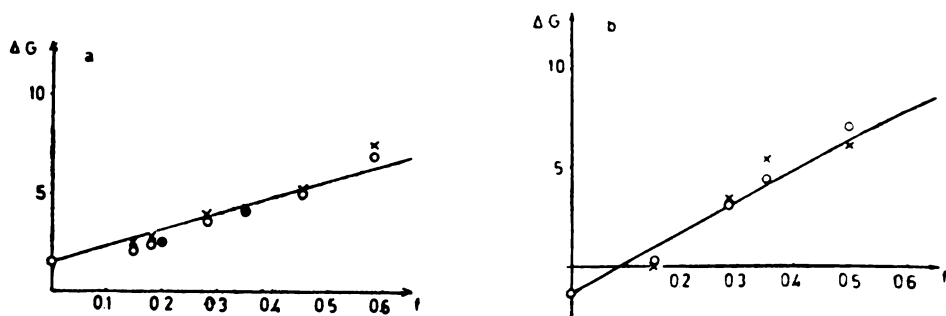


Fig. 1. The dependence of ΔG (kJ mol^{-1}) upon f . Solid line — empirical function; O — reaction field model, ref. 9; x — experimental values, ref. 9. a) 1-fluoro-2-chlorocyclohexane, ΔG_{aa-eee} . b) 2,3,6-trichlorocyclohexanone, $\Delta G_{aaa-eee}$.

TABLE I. The variation of ΔG (kJ mol^{-1}) with solvent for 5-X-1,3-dioxanes

Solvent	ϵ	X = F			X = Cl		
		Calculated <i>a</i>	Calculated <i>b</i>	Experimental ^c	Calculated <i>a</i>	Calculated <i>b</i>	Experimental ^c
CCl ₄	2.2	-0.33	-0.29	-1.50	6.10	6.02	5.85
Et ₂ O	4.3	-2.63	-2.17	-2.59	4.01	4.35	5.27
CHCl ₃	4.8	-2.97	-2.47	-3.64	3.72	4.14	3.93
C ₆ H ₆	7.5 ^d	-4.26	-3.51	-3.47	2.63	3.18	3.72
CH ₃ CN	36.0	-9.32	-7.15	-5.10	-1.84	0.01	1.04

^a) The reaction field model. ^b) Empirical function. ^c) Reference 14. ^d) Estimated, ref. 6.

Finally it might be concluded that the function presented herein offers a reliable and very simple procedure for the conformational inversion ΔG values determination in solvents of any polarity excluding those which undergo association. On the other side the linear dependence of ΔG upon f enables determination of the vapour phase ΔG values by a simple linear extrapolation of experimental solution ΔG values vs. a function f .

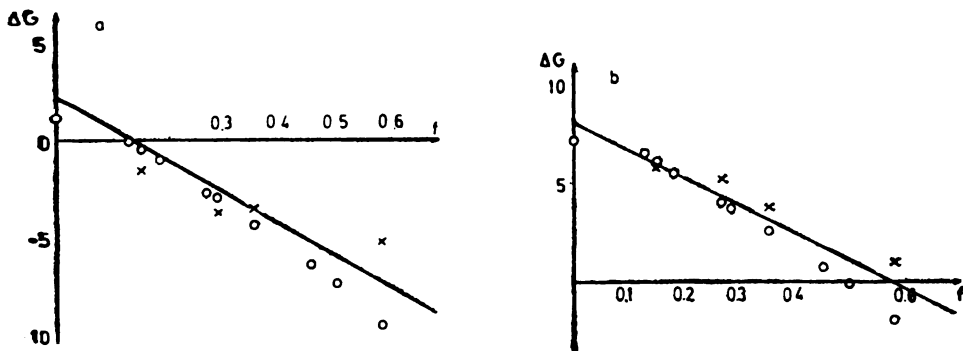


Fig. 2. The dependence of ΔG (kJ mol⁻¹) upon f . Solid line — empirical function; O — reaction field model, ref. 9; x — experimental values, ref. 9. a) 5 — fluoro-1,3-dioxane. b) 5-chloro-1,3-dioxane, $\Delta G = \Delta G_{a-e}$.

ИЗВОД

ЕМПИРИЈСКА ФУНКЦИЈА ЗА РАЧУНАЊЕ УТИЦАЈА СРЕДИНЕ НА КОНФОРМАЦИОНУ РАВНОТЕЖУ

ЉИЉАНА ДОШЕН—МИЋОВИЋ

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

Дата је једноставна емпиријска функција за рачунање утицаја солватације на конформациону равнотежу. Енергија солватације зависи од диполног и квадруполног момента растворена супстанце и од пермитивности растварача. Експериментални резултати су добро репродуковани за 35 једињења укључујући диалогениде, халогенкетоне и халогенетре. Резултати за халогендиоксане су побољшани у односу на рачунања која се заснивају на теорији реакционог поља.

(Примљено 23. јуна 1983)

REFERENCES

1. This work was supported in part by the Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.
2. R. J. Abraham and E. Bretschneider in „*Internal Rotation in Molecules*”, W. J. Orville-Thomas. Ed., Wiley, London 1974
3. N. S. Zefirov, V. V. Samoshin, *Tetrahedron Letters* **22**, 2209 (1981)
4. (a) R. A. Ford, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **35**, 3178 (1970)
(b) R. J. Oullette, S. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 466 (1971)
(c) W. L. Jorgensen, R. C. Binning, Jr., B. Bigot, *Ibid.* **103**, 4393 (1981)
5. L. Osager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1963)
6. L. Došen-Mičović, N. L. Allinger, *Tetrahedron* **34**, 3385 (1978)
7. L. Došen-Mičović, D. Jeremić, N. L. Allinger, *Ibid.* **37**, 3455 (1981)
8. L. Došen-Mičović, D. Jeremić, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1716 (1983)
9. L. Došen-Mičović, D. Jeremić, N. L. Allinger, *Ibid.* **105**, 1723 (1983)
10. A. Y. Meyer, *J. Comput. Chem.* **2**, 384 (1981)
11. H. Block, and S. M. Walker, *Chem. Phys. Letters* **19**, 363 (1973)
12. R. J. Abraham, *J. Phys. Chem.* **73**, 1192 (1969)
13. S. Ehrenson, *J. Comput. Chem.* **2**, 41 (1981)
14. R. J. Abraham, H. D. Banks, E. L. Eliel, O. Hofer, M. K. Kaloustian, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1913 (1972).

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE COPPER
REACTION WITH 1,8-DIOXY-2-(2-PYRAZOLIN-5-YLAZO)-
-NAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID

VESNA M. VASIĆ, DRAGICA Lj. STOJIĆ and AURORA A. MUK

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 17 June 1983)

By spectrophotometric investigation it was found that copper forms with 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid in aqueous solutions two complexes of equal mole ratios, but with different spectral characteristics. The complex with absorption maximum at 545 nm (complex I) is stable in the pH region 5—9; but by increasing the pH and at excess of the reagent it is transformed into another complex with absorption maximum at 575 nm (complex II), stable in pH 13—14.5. Equilibrium constants of the formation of complex I ($\log k_1 = 0.86$) and of the transition reaction ($\log k_2 = -11.31$) were determined. The complex II is proposed as suitable for the spectrophotometric determination of copper. The molar absorption coefficient at 575 nm, calculated from the Beer law, is $(2.03 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The interference of some ions was investigated and it was found that Pd, Zn, Al and Cr in the weight ratio 1:10 do not interfere.

New reagents from the group of pyrazolinylazo-chromotropic acid derivatives have a wide range of acidities between the protonation of the azo group and the dissociation of the second OH group in the naphthalene nucleus^{1,2}.

The dissociation of the second OH group of the naphthalene nucleus for these reagents is considerably shifted into alkaline solutions^{1,2} ($pK = 15 - 17$) in regard to the same dissociation of the arsenazo group reagents ($pK = 13 - 15$)^{3,4}. This points to a good complexation of these reagents in a wide range of pH units, as well in the alkaline medium, as has been proved by earlier investigations of their complexes with copper and nickel⁵. It has been found that 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid forms with copper two complexes with considerable bathochromic shifting ($\Delta\lambda = 50 - 90 \text{ nm}$) of the absorption spectra. Therefore conditions of the complex formation had to be investigated in more detail and in a wider pH region, especially in the alkaline medium up to pH 14.4, in regard to the dissociation of the reagent itself in this medium ($pK_{\text{diss}} = 15.79$)².

EXPERIMENTAL

The reagent 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid was synthesized according to the standard procedure for mono-azochromotropic acid derivatives^{1,6}. The stock solution of the reagent was in a H-form, $\text{pH} \approx 5$, and this concentration was $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

The Standard solution of copper had a concentration 1×10^{-3} mol dm⁻³ in HClO₄, 2 mol dm⁻³. Other chemicals, HCl and NaOH, were of *p. a.* grade.

The measurements were performed on a spectrophotometer Beckman 5260 with 1.00 cm silica cells and on a Beckman Expandomatic pH-meter.

RESULTS

The visible absorption spectra of the reagent — copper solutions show formation of two complexes⁶. Formation and dissociation of these complexes were followed from the absorbance change as a function of acidity of the medium at the corresponding absorption maxima (Fig. 1).

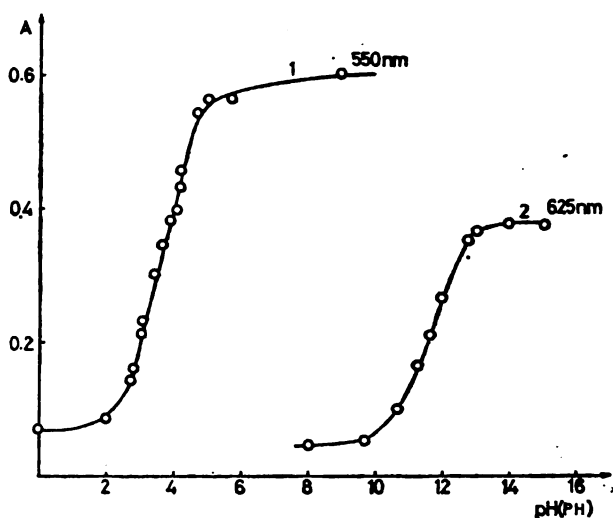


Fig. 1. Sigmoid curves (absorbance vs pH) for the CuR complexes.
 1 — $C_{Cu} = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $C_R = 2.9 \times 10^{-5}$ mol/dm³
 2 — $C_{Cu} = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $C_R = 9.2 \times 10^{-5}$ mol/dm³

The complex with the absorption maximum at 545 nm is formed in the weakly acid medium and is stable in the pH range 5–9. By increasing the pH value from 8 to 12, in an excess of the ligand, this complex is changed into another one with the absorption maximum at 575 nm. In the pH region 10–12, with an excess of copper, complex I predominates. The complex II is stable in the pH range 13–14.5, with the excess of reagent or copper. As it can be seen from the obtained results, copper and the reagent form two types of complexes whose formation depends on the pH value and on the reagent-to-metal concentration ratio.

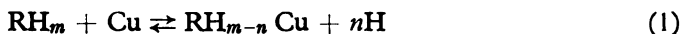
The composition of the complexes was established by the Job and molar ratio methods⁷ under optimum conditions for the formation of these types of complexes.

The spectral characteristics of complexes are summarized in Table I.

TABLE I. Spectral characteristics of the copper — reagent complexes

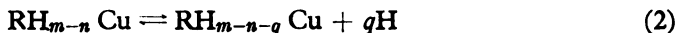
	pH _{opt}	Cu:R	λ _{max} (nm)	Δλ (nm)	a _{max} × 10 ⁴ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Complex I	5—8	1:1	545	50	1.90
Complex II	13—14.5	1:1	575	90	2.03

According to the obtained results the equilibrium reaction between metal and reagent in the weakly acid medium can be expressed as follows:



where RH_m is the undissociated reagent, Cu — the unhydrated form of the copper ion, RH_{m-n} Cu — the complex I, and *n* — the number of protons in the complexation reaction.

As it can be seen in Fig. 1, by increasing pH of the medium, complex I is transformed into complex II according to the relation:



Where RH_{m-n-q} Cu is the complex II, and *q* — the number of protons participating in the equilibrium reaction of the transition.

Equilibrium constants of assumed reactions (1) and (2) can be expressed by equations:

$$k_{(1)} = (RH_{m-n} Cu) (H)^n / (RH_m) (Cu) \quad (3)$$

$$k_{(2)} = (RH_{m-n-q} Cu) (H)^q / (RH_{m-n} Cu). \quad (4)$$

By taking logarithms of eqs (3) and (4) the following relations are obtained:

$$\log k_{(1)} = \log [(RH_{m-n} Cu) / (RH_m)] - \log (Cu) - n\text{pH} \quad (5)$$

$$\log k_{(2)} = \log [(RH_{m-n-q} Cu) / (RH_{m-n} Cu)] - q\text{pH} \quad (6)$$

Straight lines are obtained for log *I* = log-(RH_{m-n} Cu)/(RH_m) and log (RH_{m-n-q} Cu)/(RH_{m-n} Cu) expressed as a function of pH, where the slope represents the number of protons participating in the reactions (1) and (2).

The values of *I* are obtained from the sigmoid curves (Fig. 1), showing formation of the complex as a function of acidity, according to the known spectrophotometric relations⁸.

Relations (5) and (6) are graphically presented in Fig. 2. The results obtained have proved that the formation of the complexes I and II according to the relations (1) and (2) is followed by participating of only one proton, i. e. *n* and *q* are equal to unity.

The corresponding equilibrium constants were calculated from the relations and (5) (6) and the values obtained are given in Table II.

TABLE II. Equilibrium constants of the reactions (1) and (2)

Formation of	$\text{pH}_{1/2}^*$	n	$\log k$
Complex I	3.51	1.04	0.86 ± 0.03
Complex II	11.28	1.18	-11.31 ± 0.04

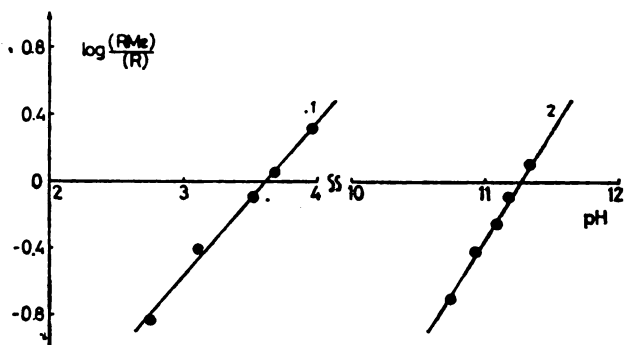
* pH at $\log I = 0$ 

Fig. 2. The change in $\log(\text{CuR}/\text{R})$ as a function of pH for the CuR complexes. 1 — $C_{\text{R}} : C_{\text{Cu}} = 1 : 1.38$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, 2 — $C_{\text{R}} : C_{\text{Cu}} = 1.45 : 1$, $\lambda = 625 \text{ nm}$

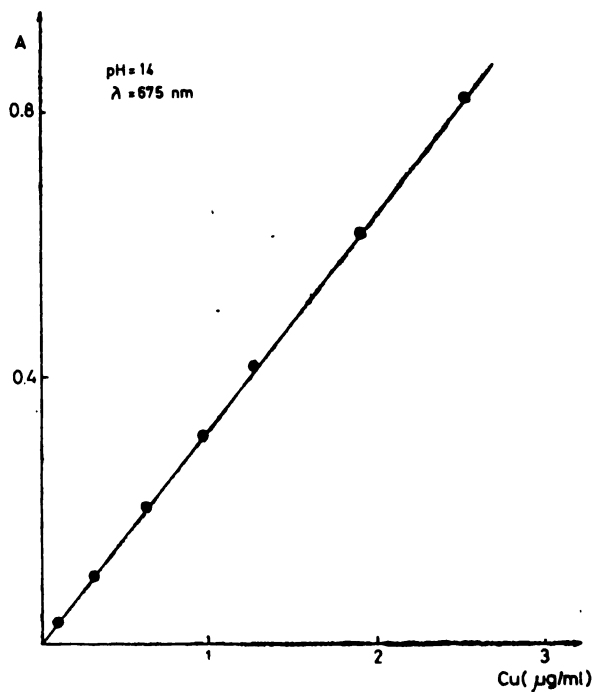


Fig. 3. Berr law plot at 575 nm , 10.0 mm cell, $\text{pH} = 14$

The validity of the Beer law was proved at $\text{pH} = 14$ ($1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$), Fig. 3. The colour of the complex satisfies the requirement of the Beer law in a concentration region ($0.1 - 3.0$) g/ml. The molar absorption coefficient calculated from the Beer law is $(2.03 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$. The interference of some ions was investigated and it was found that Pd, Zn, Al and Cr in the weight ratio 1:10 do not interfere.

DISCUSSION

These investigations have shown that pyrazolinylazo-chromotropic acid forms two types of 1:1 complexes with copper. One of them is formed in the alkaline medium ($\text{pH} 13 - 14.5$). The analysis of spectral characteristics has shown a similarity between complex I and dissociated reagent spectra, and also between complex II and the protonated reagent spectra.

Based on these data, we can roughly assume the structure of the complexes. For example, copper in the complex I is probably bonded to the 1N-atom of the pyrazole ring, first OH group of naphthalene nucleus and coordinately to the azo-group. The bathochromic shift of complex II spectra may be caused by the dissociation of the second hydroxyl group of the naphthalene nucleus⁹.

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БАКРА СА 1,8-ДИОКСИ-2-(2-ПИРАЗОЛИН-5-ИЛАЗО)-НАФТАЛЕН-3,6-ДИСУЛФОНСКОМ КИСЕЛИНОМ

ВЕСНА М. ВАСИЋ, ДРАГИЦА Љ. СТОЈИЋ и АУРОРА А. МУК

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522, 11001 Београд

Спектрофотометријским испитивањем нађено је да бакар и 1,8-диокси-2-(2-пиразолин-5-илазо)-нафтален-3,6-дисулфонска киселина, у воденој средини, стварају два комплекса истог састава, али различитих спектралних особина. Комплекс са апсорпционим максимумом на 545 nm (комплекс I) стабилан је у области рН од 5 до 9; са порастом рН и у вишку реагенса прелази у други комплекс са максимумом апсорпције на 575 nm (комплекс II) који је стабилан у области рН од 13 до 14,5. Одређене су равнотежне константе за стварање комплекса I ($\log k_1 = 0,86$) и реакцију прелаза ($\log k_2 = -11,31$). Особине комплекса II чине га погодним за спектрофотометријско одређивање бакра. Моларна апсорптивност на 575 nm, израчуната из Веер-овог закона је $(2,03 \pm 0,09) \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Испитан је утицај страних јона и нађено је да Pd, Zn, Al и Cr не сметају у тежинском односу 1:10.

(Примљено 17. јуна 1983)

REFERENCES

1. A. A. Muk, V. M. Vasić, V. N. Nikolić, *Zh. Anal. Khim* **37**, 812 (1982)
2. V. N. Nikolić, V. M. Samac, A. A. Muk, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 425 (1979)
3. V. N. Nikolić, A. A. Muk, *Zh. Anal. Khim.* **28**, 205 (1973)
4. V. N. Nikolić, A. A. Muk, T. V. Petrova, *Ibid.* **28**, 1677 (1971)
5. A. A. Muk, V. N. Nikolić, V. M. Vasić, *Ibid.* **37**, 935 (1982)
6. S. B. Savvin, „*Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III*”, Atomizdat, Moscow 1971
7. F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, „*The Determination of Stability Constants*”, McGraw-Hill, New York 1961
8. W. A. E. McBryde, *Talanta* **21**, 797 (1974)
9. S. B. Savvin, R. F. Propistsova, L. A. Okhanova, *Ibid.* **16**, 425 (1969).

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA
V. ABSORPTION SPECTRA OF 1,3-DIHYDROXYBENZENE IN
CONCENTRATED SULPHURIC ACID SOLUTIONS

DRAGAN S. VESELINOVIĆ, DRAGAN A. MARKOVIĆ and MIRJANA V. OBRADOVIĆ*

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and *Institute of Physics, Faculty of Philosophy, University of Niš YU-18000 Niš, Yugoslavia*

(Received 6 June 1983)

By analysing absorption spectra of 1,3-dihydroxybenzene solutions in 10 — 96% H_2SO_4 , and their change with time during 24 h, it has been found that sulphonation of this compound in 70 — 96% acid leads to the formation of a band at 233 — 241 nm (depending on acid concentration) which also appears in the spectra of sulphonated monohydroxybenzene, 1,3,5-trihydroxybenzene and anisole. Protonation of 1,3-dihydroxybenzene is characterized by a band at 312 nm, the position of which does not depend on acid concentration whereas protonation of sulphonated products leads to the appearance of a band at 322 — 324 nm, depending on acid concentration. In 96% acid, disulphonated 1,3-dihydroxybenzene is precipitated as solid product, soluble at lower acid concentrations and in water. Its composition was determined by measuring the amount of H_2SO_4 used for sulphonation.

Many papers deal with interactions of aromatic compounds in concentrated acid solutions, especially in sulphuric and perchloric acid solutions¹. Almost all of them deal with protonation of aromatic compounds, especially of hydroxy- and alkoxy-benzenes. Besides other methods, absorption spectroscopy, predominantly in the UV region, was used for such investigations. However, fast change with time of the spectra of hydroxybenzenes in concentrated sulphuric acid solutions made these investigations rather difficult and required them to be performed in shortest possible time intervals from the moment of solution preparation. It has been found that the spectral change with time is due to sulphonation of hydroxy- and alkoxybenzenes²⁻⁵, as well as that anisole in 92—98% sulphuric acid forms ortho-sulphonated anisole⁴ while 1,4-dihydroxybenzene forms mono- and disulphonated products in 70 and 85% acid, respectively⁵. We have reported in our earlier papers^{6,7} that monohydroxybenzene in 89% acid forms either ortho- or para-sulphonated products, depending on temperature, while 1,3,5-trihydroxybenzene in 96% acid gives a monosulphonated product besides some other unfinished processes. Only few papers point out to the appearance of absorption bands of sulphonated products in the spectra of hydroxy- and alkoxy benzenes solutions in concentrated sulphuric acid solutions. Ramsey⁴ points out that the bands at 240 and 284 nm in the spectrum of anisole in 92 — 98% H_2SO_4 belong to ortho-sulphonated anisole. It is assumed on the basis of theoretical calculations⁸⁻¹³ that a sulphonated product should have a band at about 280 nm. On the contrary, by observing absorption spectra of hydroxy and alkoxy benzenes

in perchloric, and some other acids, some authors^{2,4,14,15} ascribe these bands to protonated compounds, i. e. they take the appearance of the bands at 240 and 340 nm to prove formation of C-protonated forms¹⁶.

EXPERIMENTAL

The spectra were recorded on a spectrophotometer Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena, using 1-cm quartz cells.

1,3-Dihydroxybenzene, H_2SO_4 , 96 – 97%, $BaCl_2$ and NaOH were all Merck, p. a. grade.

Sulphuric acid solutions, of 10, 20, 40, 60, 70, 80 and 96%, were prepared by dissolving 96 – 97% H_2SO_4 whose concentration was previously determined by titration with NaOH. Solutions of 1,3-dihydroxybenzene (H_2R) were prepared by dissolving exactly weighed quantities of the substance in sulphuric acid of used concentration.

The spectra were recorded in UV and VIS regions using 1.0×10^{-4} and 0.30 mol/l H_2R (1,3-dihydroxybenzene) solutions, respectively, Sulphuric acid of the same concentration as that of the sample was used as a reference. Absorption spectra in the UV region were recorded 5 – 10 min after preparation of the solution, and after 3, 24 and 48 h when H_2R solutions in water and in $H_2SO_4 < 60\%$ were used. When using 70, 80 and 96% H_2SO_4 , the spectra were recorded 5 – 10 and 30 – 45 min, 1 – 1.5, 2 – 3, 3.5 – 6, 8, 19 and 24 h after preparation of the solution, depending on acid concentration. The spectra in the visible region were recorded every 5 – 15 min during the first two hours, and, when using 80 and 70% acids also after 14 h. In some cases the spectra were recorded 2 – 6 days after preparation of solutions.

RESULTS

Absorption spectra of 1,3-dihydroxybenzene solutions (H_2R) in water and in 10 – 60% H_2SO_4 do not change with time and have two bands. In aqueous solutions the first band (I), which belongs to the benzene ring, has a maximum at 201 nm which shifts to 204 nm by increasing the sulphuric acid concentration to 40%. For 60% acid the band is hypsochromically shifted to < 200 nm and its intensity decreases by about 60%. This band also has an inflection at about 217 nm the intensity of which changes in proportion to the change of the band intensity. The second band (II) obtained for aqueous solutions, has two maxima at 274 and 280 nm, whereby the absorbance of the maximum of the shorter wave is higher (Fig. 1). By increasing the sulphuric acid concentration to 40%, the shorter-wave maximum remains unchanged and that of the longer-wave is hypsochromically shifted to 277 nm. Absorbances of the maxima remain unchanged. With 60% acid solutions the maximum of the shorter-wave is shifted to 272 nm and that of the longer-wave to 278 nm while the absorbance decreases by about 60%.

The rate of change of the absorption spectra of the H_2R solution increases with increasing acid concentration as shown in Figs. 2, 3 and 4. New bands, which also change with time, are formed as well. Immediately after dissolution of H_2R in 70% acid the band I has a maximum at < 200 nm, which shifts to 205 nm after 24 h, whereby absorbance increases by about 30%. When 80% acid is used the maximum of the band appears at 205 nm immediately after dissolution of the substance. It shifts bathochromically to 212 nm during 24 h followed by a decrease in intensity; by increasing acid concentration to 96% the band maximum shifts to 212 nm immediately after preparation of the solution is

thochromically shifted by about 1 nm for 24 h, also followed by increase of intensity. The inflection at about 217 nm is observed only by using H₂R solution 70% acid whereas it does not appear at higher acid concentrations. The band which has two maxima, at 273 and 277 nm, immediately after preparation

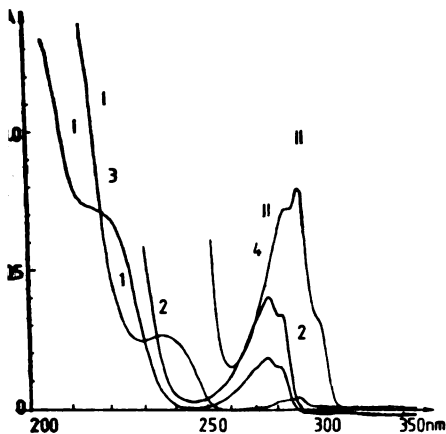


Fig. 1. Absorption spectra of H₂R solution in 10% H₂SO₄: 1 — 1.25 × 10⁻⁴ mol/l; 2 — 2.5 × 10⁻⁴ mol/l. Absorption spectra of disulphonated H₂R solution in 10% H₂SO₄: 3 — 2.77 × 10⁻⁵ mol/l; 4 — 2.77 × 10⁻⁴ mol/l.

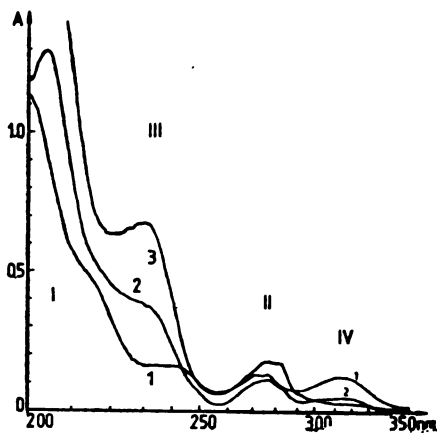


Fig. 2. Absorption spectra of 1 × 10⁻⁴ mol/l H₂R solution in 70% H₂SO₄ immediately (1), 6.5 (2) and 23.5 (3) hours after dissolution of H₂R.

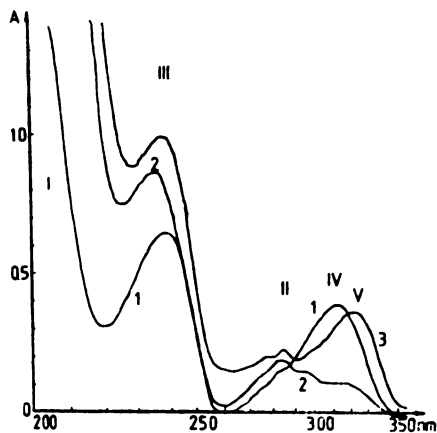


Fig. 3. Absorption spectra of 1 × 10⁻⁴ mol/l H₂R solution in 80% H₂SO₄ immediately (1), 3 (2) and 6 (3) days after dissolution of H₂R.

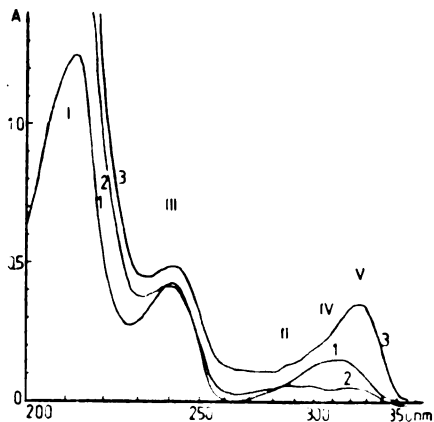


Fig. 4. Absorption spectra of 1 × 10⁻⁴ mol/l H₂R solution in 96% H₂SO₄ immediately (1), 8 (2) and 25 (3) hours after dissolution of H₂R.

of H₂R solution in 70%, shifts bathochromically during 24 h to 275 and 279 nm, while the intensity only slightly increases. By using H₂R solution in 80% acid, band II has the maxima at 276 and 278 nm, immediately after

preparation of the solution which shift bathochromically by about 1 nm during 24 h. Since this band is very close to newly formed bands IV and V, which also change with time, it was not possible to determine the relative intensity change of band II due to overlapping of the bands. However it is characteristic for this band, opposite to the phenomena observed at lower sulphuric acid concentrations, that absorbance at the maximum is higher with the longer-wave one. In the spectra of H_2R solution in 96% acid, band II considerably decreases and overlaps with the new formed bands IV and V.

A new band III which appears at about 240 nm in the spectra of H_2R solution in 70% acid, immediately after dissolution of the substance, is weak and has low intensity. After 24 h it shifts to 233 nm, when it becomes strong, with increased intensity. By using solution in 80% acid, this band which is strong already immediately after preparation of the solution, shifts, during 24 h, from 240 to 238 nm with increasing absorbance. The band which appears at 241 nm in the spectra of H_2R solutions in 96% acid does not change its position with time and only slightly changes its absorbance. By comparing the absorbance value obtained for this band 24 h after preparation of the solution it can be seen that the absorbance is almost doubled in 80% acid as compared to that in 96%. Change of absorbance with time, measured at the band maximum for H_2R solutions in 70–96% acid shows that the process leading to the formation of the band III is considerably slower in 70% than in 80% acid. In 96% acid solutions the process is almost instantaneous so that further increase and decrease of absorbance points to the presence of other processes.

In the spectra of H_2R solutions in 70–96% acid band IV appears at 213 nm, i. e. its position is independent on acid concentration. The band appears immediately after preparation of the solution and disappears with time, more rapidly at higher concentration (in 96% acid for 4 h). When this band almost completely disappears, a new one begins to appear at 322 nm in H_2R solutions in 80% acid and 324 nm in 96% acid. The band intensity increases with time but the wavelength of the maximum remains unchanged. However, this band has not been observed in the spectra of H_2R solutions in 70% acid, i. e. it did not appear even after 3 days. At higher H_2R concentrations in 70–96% acid an insoluble precipitate appears after some time, i. e. so much sooner as the H_2R or acid concentration is higher. In 96% acid and 0.30 mol/l H_2R solution, at room temperature, separation of the precipitate begins in less than an hour what made it difficult to follow the spectral change in the visible region. The absorption spectrum of 0.010 mol/l H_2R solution in 70% sulphuric acid has two bands immediately after preparation of the solution, at 440 and 513 nm, the intensities of which increase with time. Immediately after preparation of the solution the spectra of 0.30 mol/l H_2R in 80% acid have an inflection at 417 nm the absorbance of which decreases, so that a band is formed at 426 nm after 100 min (Fig. 5). Absorbance at this maximum increases up to 14 h after preparation of the solution, when the separation of the insoluble products begins. The spectra of 0.30 mol/l H_2R solution in 96% acid have one band at 411 nm immediately after preparation of the solution. This band first decreases and then disappears completely, after 55 min, simultaneously with the appearance of the insoluble product. These results point to the formation of sulphonated products of H_2R .

In order to determine the number of SO_3H groups in the separated product, i. e. in the sulphonated H_2R , a 0.50 mol/l solution of H_2R in 96% acid was pre-

pared. After 48 h the total quantity of the solution, together with the insoluble product, was cooled and diluted with water, up to 10% sulphuric acid concentration in the solution, whereby also the solid product was dissolved. The sulphates precipitated with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ from this solution were determined gravimetrically.

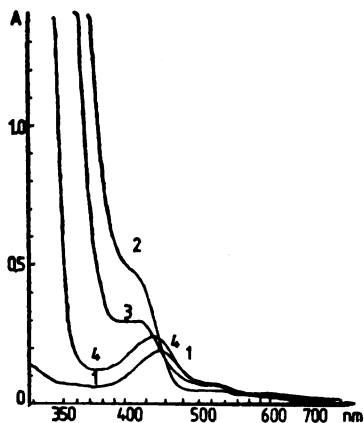


Fig. 5. Absorption spectra of 0.01 mol/l H_2R solution in 70% H_2SO_4 4 days after dissolution of H_2R (1) and of 0.3 mol/l H_2R solution in 80% H_2SO_4 immediately (2), 1 (3) and 14 (4) hours after dissolution.

The sulphuric acid concentration was tested in the same way. It has been found from the obtained data, showing decreased sulphuric acid concentration in the sample as compared to the same quantity of acid without H_2R , that a disulphonated product of 1,3-dihydroxybenzene is formed in the solution. Absorption spectra of the solution in 10% acid were recorded before and after precipitation of the sulphate. For this purpose the solution was further diluted with 10% H_2SO_4 up to H_2R concentrations of 2.77×10^{-5} and 2.77×10^{-4} mol/l. The obtained spectra (Fig. 1) have 3 bands, at 211, 234 and 279–286 nm corresponding to bands I, II and III described earlier.

DISCUSSION

The obtained data on the formation of disulphonated H_2R in 96% sulphuric acid are in agreement with our earlier results^{6,7} showing that monohydroxybenzene and 1,3,5-dihydroxybenzene form monosulphonated products, as well as with the literature data which prove that anisole forms an ortho-sulphonated product⁴ and 1,4-dihydroxybenzene monosulphonated and disulphonated products at acid concentrations lower and higher than 85%, respectively. By comparing the spectra of H_2R solutions in 70% and 80% sulphuric acid, recorded after 24 h, and the spectra of the solutions in 96% acid, recorded immediately after preparation, of the solution, it is seen that they have the band III at 233, 238 and 241 nm in 70, 80 and 90% acid, respectively. The spectrum of the solution of the formed product, disulphonated H_2R in 10% acid, also has this band at 234 nm wherefrom it can be concluded that the band is characteristic for sulphonated hydroxybenzenes and is due to the incorporation of the chromophore $-\text{SO}_3\text{H}$ into the H_2R molecule. The same band has been observed in the spectrum of monohydroxybenzene in 89% acid⁸, at 232 nm, and in the spectra of 1,3,5-trihydroxy-

benzene solution in 70 and 80% acid, at 240 and 239 nm, as well as in the spectrum of anisole solution in 92–98% acid, at 240 nm. Also, comparison of the bands (II) of H_2R solution in 80% and of disulphonated H_2R solution in 10% acid shows the band maxima at 278 – 276 and 279 – 286, respectively, whereby in both cases the absorbance of the longer-wave maximum is higher than that of the shorter-wave maximum; H_2R solution in 10% acid does not undergo sulphonation and has the band II in the spectrum with the maxima at 274 – 280 nm, but in this case the absorbance of the shorter-wave is higher. The intensity of this band in the spectrum of H_2R solution, as well as in the spectrum of disulphonated H_2R , in 10% acid is not significantly changed. Band I in the spectrum of H_2R solution in 10% sulphuric acid appears at 203 nm while in the spectra of the solution of disulphonated H_2R in 10% acid and of H_2R solutions in 80 and 96% acid it is found at 211, 212 and 213 nm, respectively; the band intensities being by 2 – 3 times higher. This is apparently due to the incorporation of the chromophoric $-SO_3H$ group into hydroxybenzene, leading to a bathochromic shift of the band followed by increase of intensity. The corresponding band in the spectrum of 1,3,5-trihydroxybenzene solution in 96% acid⁷ behaves in a similar way.

The new band at 312 nm, the position of which is independent on acid concentration, most probably corresponds to protonated H_2R , since according to the literature data² the protonated H_2R in 70% $HClO_4$ solutions, where spectral changes are much slower, has a band at 311 nm. Due to the formation of sulphonated H_2R this band first decreases and then disappears. The formation of the band V, at 322 and 324 nm, in the spectra of H_2R in 80 and 96% acid, respectively may be ascribed to protonation of the formed sulphonated H_2R . Absence of this band in the spectra of H_2R in 70% acid can be considered to prove this conclusion, since sulphonated hydroxybenzene, being a weaker base than hydroxybenzene, requires higher proton donation of the medium, i. e. higher sulphuric acid concentration. Possibility of protonation of sulphonated products^{17,18} was observed also by sulphonation of 4-hydroxyazobenzene in 100% H_2SO_4 whereby the band of diprotonated 4-hydroxyazobenzene shifted from 424 to 460 nm.

The observed change with time of the absorption spectra shows that, besides fast protonation of H_2R , which leads to the changes positively, determined only immediately after preparation of the solution only one more relatively slower process takes place – sulphonation in 70 and 80% acid followed by protonation of the formed sulphonated products of H_2R . However, in 96% acid, besides a faster sulphonation process, other processes are also possible, especially those leading to considerable decrease of band II in the spectrum of H_2R and reactions with sulphonated H_2R .

Formation of disulphonated H_2R imposes questions of the formation mechanism and of the position of $-SO_3H$ groups. Substitution in meta position being a favoured reaction; 1,3-dihydroxybenzene-4,6-disulphonic acid is a disulphonated product of H_2R . The sulphonation process itself is probably complex, and takes place through the formation of a monosubstituted product. However, the process of monosulphonation, with monohydroxybenzene⁶, can take place in the meta or para position, depending on the conditions. Also, the meta form can be transformed into the para form, and vice versa, what is also possible in the formation process of monosulphonated H_2R . These processes explain the time difference between the beginning of band formation at 322 and nm and 324 absorbance decrease of the band at 312 nm.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА.
 V. АПСОРПЦИОНИ СПЕКТРИ 1,3-ДИХИДРОКСИБЕНЗЕНА У КОНЦЕНТРОВАНИМ
 РАСТВОРИМА СУЛПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, ДРАГАН А. МАРКОВИЋ и МИРЈАНА В. ОБРАДОВИЋ*

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б. бр. 550
 11001 Београд и *Капедра за физику, Филозофски факултет, Универзитет у Нишу, 18000 Ниш*

Мерењем апсорпционих спектра раствора 1,3-дихидроксибензена у 10 — 96% H_2SO_4 и њихових промена са временом нађено је да сулфонација 1,3-дихидроксибензена у 70 — 96% киселини доводи до настајања траке на 233 — 241 nm, зависно од концентрације киселине, која постоји и у спектрима сулфонисаног монохидроксибензена, 1,3,5-трихидроксибензена и анизола. Протонација 1,3-дихидроксибензена доводи до настајања траке на 312 nm, чији положај не зависи од концентрације киселине а протонација сулфонисаних продуката доводи до појаве траке на 322 — 324 nm, зависно од концентрације киселине. У 96% киселини издваја се дисулфонисани 1,3-дихидроксибензен као чврст продукт, растворан у нижим концентрацијама киселине и у води, чији је састав одређен мерењем утрешка H_2SO_4 за сулфонацију.

(Примљено 6. јуна 1983)

REFERENCES

1. D. A. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 843 (1978)
2. A. J. Kresge, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3868 (1966)
3. E. M. Arnet, C. Y. Wu, *Ibid.* **82**, 5660 (1960)
4. B. G. Ramsey, *Ibid.* **88**, 5358 (1966)
5. H. B. Mark, Jr., C. L. Atkin, *Anal. Chem.* **36**, 515 (1964)
6. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 225 (1978)
7. D. M. Jovanović, D. S. Veselinović, D. A. Marković, *Ibid.* **45**, 335, 343 (1980)
8. A. Mangini, *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 1063 (1958)
9. A. Mangini, R. Passerini, *J. Chem. Soc.* 1168 (1952)
10. A. Mangini, C. Zauli, *Ibid.* 4960 (1956)
11. G. Cilento, *Chem. Rev.* **60**, 147 (1960)
12. A. Mangini, R. Passerini, G. Leandri, *Gazz. Chim. Ital.* **84**, 73 (1954)
13. A. Mangini, L. Ruzzier, A. Tundo, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind., Bologna*, **14**, 81 (1956)
14. T. Birchall, A. N. Bournes, R. J. Gillespie, P. J. Smith, *Can. J. Chem.* **42**, 1433 (1964)
15. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Ibid.* **42**, 503 (1964)
16. W. M. Schubert, R. H. Ouacchia, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1278 (1963)
17. E. Buncel, W. M. J. Strachan, *Can. J. Chem.* **48**, 377 (1970)
18. W. M. J. Strachan, A. Dolenko, E. Buncel, *Ibid.* **47**, 3631 (1969).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СПЕКАНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

МИРОСЛАВА НЕШИЧ*, ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

*Институт технических наук Сербской академии наук и искусств,
11000 Белград, С. Ф. Р. Югославия*

(Поступило в редакцию 8 июня 1983)

Экспериментально показано, что в качестве модели для изучения начальной стадии спекания некристаллических материалов можно использовать систему двух цилиндров. В связи с этим исследовано спекание цилиндров из этилцеллюлозы в атмосфере хлороформа с воздухом в температурном интервале 278—303 К. Установлено, что зависимость между шириной шейки, образующейся между цилиндрами, и временем спекания в согласии с теорией Я. И. Френкеля, что показывает целесообразность введения новой модели.

В развитии науки о спекании важную роль сыграли теоретические работы Френкеля¹ и экспериментальные работы Кучинского², в которых исследован процесс спекания шариков, причем механизмом процесса являлось вязкое течение. В первом случае модель состояла из двух стеклянных шариков, а во втором из шарика и плоской пластинки, а изменение диаметра шейки в ходе процесса спекания принималось за меру степени спекания.

Для исследования спекания некристаллических материалов Гегузин использовал стеклянные капилляры³. Он изучал зависимость уменьшения внутреннего диаметра капилляры от температуры и времени.

Исследуя кинетику спекания аморфной двуокиси кремния⁴ Соломин и Томилов показали, что для описания процесса спекания полидисперсного порошка теория Френкеля не может быть использована.

В нашей работе исследована возможность применения новой модели для исследования процесса спекания некристаллических материалов. В качестве этой модели использованы спрессованные пористые цилиндры из этилцеллюлозы. Продвижение процесса спекания наблюдалось измерением изменения шейки в зависимости от времени и температуры спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Для исследования спекания использованы цилиндры $\phi 6 - 3$ мм, получены прессованием порошка этилцеллюлозы. Образцы спекались в атмосфере хлороформа с воздухом в течение $3,5 \cdot 10^3 - 25,2 \cdot 10^3$ с в температурном интервале 278—303 К в установке, с состоящей из специальной стеклянной камеры для спекания образцов и термостата, обеспечивающего заданную рабочую температуру.

* Работает в Институте завода „Галеника“, Белград

Образцы затем подвергались сушке, с целью удаления эвентуально имеющегося хлороформа.

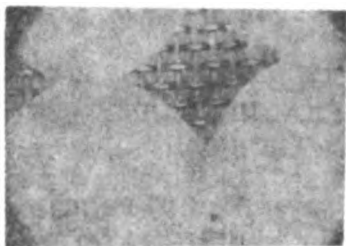


Рис. 1. Микрофотографии печенных цилиндров этилцеллюлозы.

Изменения на контакте исследованы при помощи оптического микроскопа. Микрофотографии печенных цилиндров этилцеллюлозы (рис. 2) использованы для определения ширины шейки между двумя цилиндрами. Результаты этих измерений приведены в табл. I.

ТАБЛИЦА I. Ширина шейки печенных цилиндров этилцеллюлозы

T (К) / t (с)	$7,2 \cdot 10^3$	$10,8 \cdot 10^3$	$14,4 \cdot 10^3$	$18,0 \cdot 10^3$	$21,6 \cdot 10^3$	$25,2 \cdot 10^3$
278	0,47	0,61	0,61	0,74	0,81	0,94
283	0,55	0,68	0,76	0,80	0,94	1,02
288	0,57	0,68	0,76	0,82	0,98	1,06
293	0,60	0,69	1,12	1,09	1,19	1,26
298	0,77	0,86	1,01	1,11	1,39	1,48
303	1,10	1,31	1,52	—	—	—

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже приведено выше результаты исследования некристаллических материалов (стекла) на моделях до сих пор хорошо согласуются с теорией Френкеля и в таком случае для начальной стадии спекания двух шариков важен зависимость:

$$x^2 = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\eta} R t \quad (1)$$

где x — радиус поверхности контакта; α — поверхностное напряжение; η — вязкость; R — начальный радиус шарика; t — время.

Для наших исследований использована новая модель — модель двух цилиндров (рис. 2). Подробный анализ экспериментальных данных (табл. I) показывает, что уравнение (1) хорошо описывает процесс (рис. 3), за исключением спекания при 303 К. Значит что в ходе процесса спекания было осуществлено вязкое течение благодаря пористости цилиндров, что обеспечивало парам хлороформа реагировать с этилцеллюлозой по всем объеме образца.

Предположение, что перенос массы протекает только по поверхности исследуемых цилиндров, т. е. что эвентуально поверхностная диффузия яв-

ляется ответственным механизмом спекания, проверено отдельно. В таком случае по Кучинскому² и Гегузину⁶ важит зависимость

$$x^7 = kt. \quad (2)$$

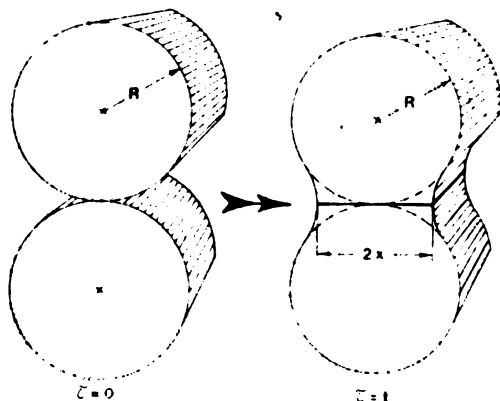


Рис. 2. Модель спекания двух цилиндров R — радиус цилиндра; $2x$ — ширина шейки, τ — время.

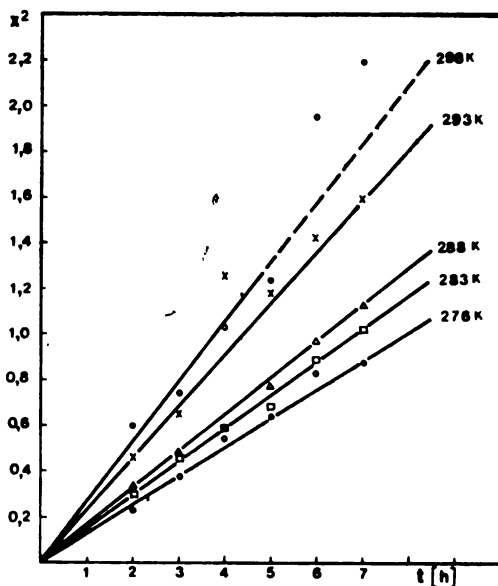


Рис. 3. Зависимость x^2 от времени.

Интерпретация наших результатов с применением этого уравнения представлена на рис. 4. Полученные данные показывают, что в нашем случае для спекания этилцеллюлозы в атмосфере хлороформа с воздухом ответственным механизмом поверхностная диффузия не является.

Гегузин и Кружанов⁶ теоретически утвердили, что квадратичная зависимость между x и t , строго говоря, важит только для ограниченных стадий процесса. Можно принять, что в нашем случае это температурный интервал 278–298 К. Для данных геометрических соотношений (рис. 2) это представляет собой начальные стадии спекания этилцеллюлозы в атмосфере хлороформа с воздухом.

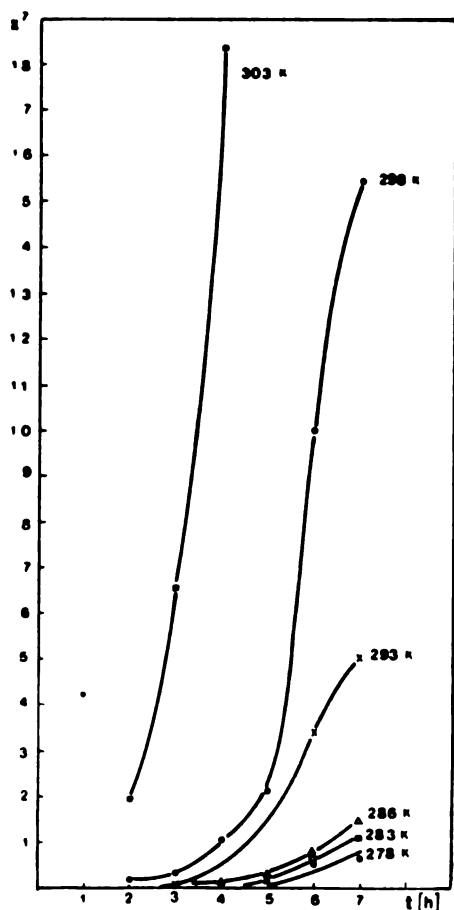


Рис. 4. Зависимость x^2 от времени.

Если принят, что выражение $\frac{3}{2} \frac{\alpha}{\eta} R = k$ из уравнения (1) является константой скорости процесса, то из наклона прямых (рис. 3) можно рассчитать значение константы для каждой изотермы отдельно. На рис. 5 представлена зависимость $\ln k - 1/T$. Из наклона прямой определена энергия активации Аррениуса для исследования процесса, которая составляет 25 кДж/моль.

Вязкое течение некристаллического материала определяет коэффициент вязкости с одной стороны и поверхностное напряжение, с другой стороны. В этой точке зрения соотношением этих двух величин является характеристический параметр скорости начальной стадии процесса спекания. Из уравнения (1) происходит:

$$\frac{\alpha}{\eta} = \frac{2}{3} \frac{1}{R} k. \quad (3)$$

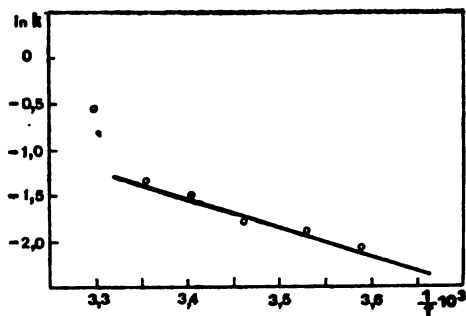


Рис. 5. Зависимость константы скорости спекания от температуры.

Значит, что параметр α/η в течение исследуемого процесса непрерывно увеличивается и настолько быстрее, насколько температура спекания выше. Это логично, поскольку с повышением температуры спекания вязкость непрерывно падает.

Экспериментально полученные результаты и их анализ показывают, что в качестве модели для исследования спекания некристаллических материалов, наряду с шариками, можно использовать и цилиндры, что расширяет возможность фундаментального изучения процесса спекания на моделях.

ИЗВОД

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ПОЧЕТНИХ СТАДИЈУМА СИНТЕРОВАЊА НЕКРИСТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

МИРОСЛАВ НВШИЋ, ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЋ и МОМЧИЛО М. РИСТИЋ

Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, Београд

Показано је да се кинетика и механизам синтеровања могу испитивати на моделу два цилиндра. Вискозни ток је механизам синтеровања етил-целулозе у температурском интервалу 298–303 К у атмосфери хлороформа и ваздуха. Енергија активација овога процеса је 25 kJ/mol.

(Примљено 8. јуна 1983)

S U M M A R Y

KINETICS AND MECHANISM OF EARLY STAGE SINTERING OF
NONCRYSTALLINE MATERIALS

MIROSLAVA NESIĆ, VLADIMIR PETROVIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts,
YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

It is shown that the kinetics and mechanism of sintering can be studied on a model of two noncrystalline cylinders. The viscous flow is the sintering mechanism of ethyl cellulose in the interval of 298 to 303 K in a chloroform atmosphere. The energy of activation of this process is 25 kJ/mol.

(Received 8 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **11**, 29 (1946)
2. G. C. Kuczynski, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1160 (1949)
3. Я. Е. Гегузин, *ДАН СССР*, **92**, 45 (1953)
4. Н. В. Соломин, Г. М. Томялов, *Неорг. мат.*, **2** 1853 (1970)
5. Я. Е. Гегузин, „*Физика стекания*“, Наука, Москва, 1967
6. Я. Е. Гегузин, В. С. Кружанов, *Пор. металл.*, No 5 (113), 34 (1972).

CONTRIBUTION TO THE EXPLANATION OF LIME AMMONIUM NITRATE CAKING MECHANISM

GORDANA RASULIĆ

Chemical Industry „Pančevo”, YU-26000 Pančevo

and

VERA ŠČEPANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 1 March 1983)

In order to explain the mechanism of the caking process in ammonium nitrate and fertilizers based on ammonium nitrate, a mathematical analysis of lime ammonium nitrate caking strength for three supposed mechanisms was carried out. The results obtained were compared to those defined experimentally so as to define the most probable caking mechanism. There were 86 samples of lime ammonium nitrate from the production process included in experimental investigations of caking, the water content of which ranged from 0.20 to 1.15 wt.%. After caking determination, the agglomerates obtained were subjected to microscopic and X-ray diffraction examinations by which, the ammonium nitrate caking mechanism, defined by mathematical analysis, was confirmed and explained in detail.

Ammonium nitrate, as well as the fertilizers based on it, show the tendency to lose their looseness during storage and transport. The process, known under the name „caking“, develops by clod formation in the first phase, and then by making a monolithic mass, so that the product is practically, without a previous processing, inapplicable for the purposes it has been intended to.

While explaining the caking phenomenon, various authors suggested different causes, usually separating one of them as predominant. Among causes for ammonium nitrate caking cited in literature, undoubtedly special attention deserve the following:

- Ammonium nitrate solubility in water and the solubility change with temperature,
- Ammonium nitrate polymorphism, and
- Ammonium nitrate hygroscopicity.

Ammonium nitrate is easily soluble in water and its solubility rapidly increases with the growth of temperature. The water present in the salt represents a saturated solution the concentration of which corresponds to the salt temperature. At cooling and drying ammonium nitrate crystals are separated from the solution. Arisen in this way, ammonium nitrate crystals represent a „connective“ material between primarily existing crystals or granules and in this way cause caking.

Micek's¹ and our² results of investigation showed that fertilizer caking grows with the water content increase in the samples and that it grows at the same water content with the temperature. However, the solubility of ammonium nitrate grows with the temperature increase, but the hygroscopicity as well as the rate of ammonium nitrate IV \rightleftharpoons III crystal transformation also grow, so that the increase of caking registered, with the increase of temperature, could not be ascribed exclusively to the increase of solubility.

According to the latest investigations, ammonium nitrate, in dependence on temperature and pressure, can exist in seven crystal modifications³. From the fertilizer production aspect, two crystal forms are interesting: monoclinic (III), stable in the temperature interval from 84.2 to 32.3°C, and rhombic (IV), stable from 32.3 to -16.9°.

The ammonium nitrate IV \rightleftharpoons III crystal transformation which develops at 32.3°, is followed by a crystal volume change of 3.3%^{4,5}. In fertilizer storage or its transport conditions, where every day transformations are possible due to diurnal and nocturnal temperature changes, alternating crystal contraction and expansion causes granule destruction and dust mass increase in the fertilizer².

Ammonium nitrate IV \rightleftharpoons III crystal transformations were the subject of many investigations. The results obtained show a good agreement only in tendencies in influence observation of water contents on this transformation temperature⁵⁻¹⁰. The IV \rightarrow III crystal transformation temperature increases from 32.3° to 55° for the dry salt, with the water contents decrease.

Shnerson *et al.*¹¹ investigated the ammonium nitrate crystal transformations influence to the technical salt caking and showed that crystal transformations cause a caking increase. However, Erofeev *et al.*¹² deny the credibility of these results because the samples investigated contained water. According to their opinion, ammonium nitrate IV \rightleftharpoons III transformations cause the destruction of the ammonium nitrate granule structure, and can not be the cause of caking at the same time. Also according to Thomson's opinion¹³ ammonium nitrate crystal IV \rightleftharpoons III transformations do not influence caking.

Ammonium nitrate presents one of the most hygroscopic fertilizers. According to Pestov¹⁴, Runge¹⁵, Ross, Latham and Geisler¹⁶, Colarich¹⁷ and others, ammonium nitrate hygroscopicity increases with temperature, but although it is cited as the cause of caking, there are no data on the hygroscopicity influence on ammonium nitrate or lime ammonium nitrate in literature.

Dealing with the problem of fertilizer caking, only a small number of investigators tried to explain the mechanism of this process. Whyne and Dee¹⁸, Silverberg¹⁹ and Sjölin²⁰ are of the opinion that caking is the result of crystal bridges appearing among granules, whereas Thompson¹³, Gamondes and Van't Hoff²¹ ascribe the forces that connect the granules to capillary adhesion.

EXPERIMENTAL PART

Caking determination of lime ammonium nitrate samples was carried out by a method specially developed for these purposes². The method consists of exposing the samples for 16 h of alternating two-hours heating at 60° and two-hours cooling to 17° providing four crystal transformations of rhombic (IV) into monoclinic (III) ammonium nitrate and vice versa.

The samples were, besides thermal treatment, exposed the whole time to a pressure of 196 kPa. After 16 h, the samples were taken out of the apparatus and the pressure needed to cause sample breaking was determined.

The phase structure of the fertilizer granules and crystal bridges between them was determined by X-ray diffraction of the powder.

RESULTS AND DISCUSSION

Having in view the causes of lime ammonium nitrate caking, cited in literature, as well as the theory of agglomeration and sintering processes²²⁻²⁸, as the possible caking mechanisms we assumed: 1. The effect of van der Waals forces, 2. Capillary adhesion, and 3. Solid crystal bridges formation.

For the supposed mechanisms we have determined mathematically the strength of caking for ammonium nitrate. For the caking strength calculation, with the supposition of the effect of van der Waals forces, Schubert's^{24,30} and Rumpf's²² equations, and for the crystal bridge mechanism, Tanaka's³¹ equations were used. The values calculated for the lime ammonium nitrate strength of caking are shown in Table I.

TABLE I. Review of calculated caking strengths for lime ammonium nitrate for different, assumed mechanisms of caking process

Supposed mechanism and the equations used for calculation	Caking strength average granule diameter (mm)					Ref. to eqns.	
	1.17	1.49	1.95	2.79	3.52		
I. Van der Waals forces							
$\delta = \frac{2F}{R^2} = \frac{h^{-1}\omega^{-1}}{8\pi a^2 R}$	(Pa)	170.0	133.0	102.0	71.3	56.5	29,30
$\delta = \frac{2H}{R^2} = \frac{A}{12a^2 R}$	(Pa)	44.4	35.0	26.7	18.8	14.8	22,23
II. Capillary adhesion							
$\delta = \frac{2\gamma \cos \alpha \sin \alpha}{R(1 - \sin \alpha)}$	(Pa)						21
for $\alpha = 45^\circ$		198.0	155.7	119.0	83.2	65.9	
$\alpha = 60^\circ$		390.2	308.4	234.1	164.7	130.5	
$\delta = \frac{2H}{R^2} = \frac{333.2}{R}$	(Pa)	284.8	223.6	170.9	119.4	94.7	22
III. Crystal bridge effect							
$\delta = 0.085 [(1 - \epsilon) / \sqrt{\epsilon}] [(c_n a' x^{1/(1-x)})]^{1/2} (\delta_z / \sqrt{1 - \epsilon_c})$ (kPa)							31
for $a' = 1.33\%$ (mass)				18.108			
$a' = 1.00\%$ „				16.202			
$a' = 0.50\%$ „				12.313			
$a' = 0.20\%$ „				8.587			

The results obtained are shown for different granule diameters in the interval from 1.17 to 3.52 mm, corresponding to the average granule diameters in the fractions investigated. For the most massive lime ammonium nitrate fraction — 2.50 + 1.60 mm, with the average diameter of 1.95 mm, the caking strength

for the effect of van der Waals forces amounts to 26.7 – 102.2 Pa, and for the capillary adhesion effect 119.0 to 234.1 Pa. Much more extensive caking has been obtained under the supposition of crystal bridge formation and amounts to 8.6–18.1 kPa for the samples with water contents in the interval from 0.20 to 1.33 wt. %.

Our experimental results, for 86 samples of lime ammonium nitrate, fractions – 2.50 + 1.60 mm, in which water contents ranged from 0.20 to 1.16 wt. %, show caking from 10.3 to 331.8 kPa. They are higher according to calculated values obtained with the supposition of the van der Waals forces mechanism and capillary adhesion, and of the same order of magnitude, but a bit higher than the results obtained for the crystal bridge mechanism.

It should be mentioned that the results were obtained for the crystal bridge mechanism calculated with the supposition that the temperature is constant (25°) and that solubility does not change with temperature, in order to facilitate the calculation procedure, but aware of the fact that it is not true, and we expected somewhat lower values. Our experimental results were obtained under the effect of increased pressure (196 kPa) and temperature (60°), more precisely under more rigorous conditions of alternating heating at 60° and cooling to 17°, that increases caking.

Having in view the caking determination conditions which we have used in our experimental work, as well as accepted suppositions in calculating the ammonium nitrate caking strength for the mechanism of solid crystal bridges, the same order of magnitude of experimental and reckoning results points out that the caking process develops most probably by the crystal bridge mechanism.

Wishing to prove that the most probable mechanism of caking is the mechanism of solid crystal bridge formation, we have carried out microscopic investigations of lime ammonium nitrate agglomerate samples obtained in caking experiments. The presence of crystal bridges was observed in the investigated samples as „the connective phase“ among lime ammonium nitrate granules (Fig. 1).

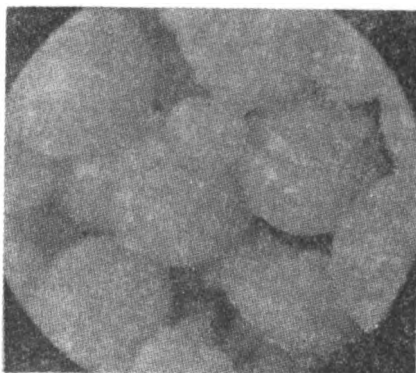


Fig. 1. Microphotograph of crystal bridges in the lime ammonium nitrate sample obtained at caking determination (magnification 14 times)

The results of microscopic investigations confirmed that the caking process develops by the mechanism of crystal bridge formation.

However, on the basis of microphotographs the impression has been got that the crystal bridges are lighter and more transparent compared to the granules

they connect, in other words, that they differ in their chemical structure from the granules.

In order to give the complete characterization of these bridges, X-ray diffraction investigations were carried out on the powder diffractometer Philips PW 1001/0.

In order to give the complete characterization of the bridges, parallel examination of two powders was carried out: the first powder presented the average sample obtained by whole agglomeration grinding, and the second „enriched“ preparation obtained by mechanical separation of the bridges formed only among the granules. It was estimated that the enriched sample contained at least 90% of the material from the bridges themselves.

X-ray structural examinations of these powders have not shown differences in bridge and granule structures. The supposition that the bridge consists prevalently of ammonium nitrate recrystallized in the contact point of two granules, had to be abandoned, for it had to be manifested through the intensities of characteristic peaks. However, calcite and ammonium nitrate peaks in the investigated samples are according to the arrangement and intensity, practically identical.

Such a structural composition of the bridge points to the possibility of its formation most probably only by the mass diffusion process in contact points of the granules. Formation of crystal bridges by ammonium nitrate recrystallization from the saturated solution at granule contact points, with nonsolvent calcium carbonate diffusion, is less probable because it is difficult even to imagine the conditions that would always provide the same chemical composition of the bridge and the granule bulk.

ИЗВОД

ПРИЛОГ ОБЈАШЊЕЊУ МЕХАНИЗМА ЗГРУДВАВАЊА КРЕЧНОГ АМОНИЈУМ-НИТРАТА

ГОРДАНА РАСУЛИЋ и ВЕРА ШЋЕПАНОВИЋ

Хемијска индустрија „Панчево“, 26000 Панчево и Технолошко-металурички факултет у Београду, њ. бр. 494, 11000 Београд

На основу изведених испитивања закључено је: 1. Процес згрудвавања кречног амонијум-нитрата одвија се механизмом стварања кристалних мостова. 2. Кристални мостови настају процесом дифузије материјала грануле у тачкама додира гранула. Први закључак је претпостављен анализом математички одређених јачина згрудвавања за три могућа и претпостављена механизма: а) дејство van der Waals-ових сила, б) дејство капиларне адхезије, и с) стварање кристалних мостова, као и њиховим поређењем са експериментално добијеним вредностима згрудвавања за кречни амонијум-нитрат. Микроскопска испитивања агломерата кречног амонијум-нитрата, после одређивања згрудвавања, потврдила су претпостављени механизам. Други закључак је резултат рендгеноструктурних испитивања материјала гранула и материјала кристалних мостова. Кристални мостови имају исти хемијски састав и исту структуру као и грануле кречног амонијум-нитрата, што указује на процес дифузије масе гранула у тачкама додира као највероватнији механизам њиховог настајања.

(Примљено 1. марта 1983)

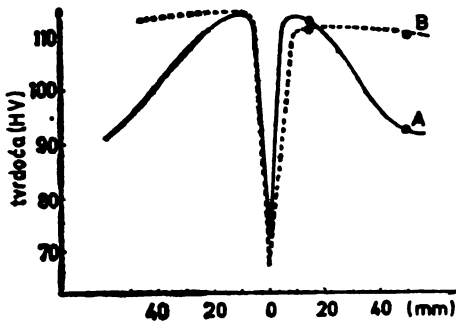
REFERENCES

1. F. Micek, J. Nyvltit, *Chem. Průmysl* **16**, 584 (1966)
2. G. Rasulić, *Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1982
3. S. I. Volfkovich, S. M. Rubichnik, V. M. Kozhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. khim. nauk* No. 2, 209 (1954)
4. M. E. Ivanov, V. M. Olevskii, N. M. Polyakov, I. I. Otrichevskii, M. L. Ferd, Ya. V. Tsekhanskaya, „*Tekhnologiya ammiachnoi selitry*”, Khimiya, Moscow 1978, p. 10
5. E. A. Kazakova, „*Granulirovanie i okhlazhdenie v apparatakh s kipiyashchim sloem*”, Khimiya, Moscow 1973, p. 11
6. E. A. Kazakova, V. C. Lyudovskaya, B. M. Lindin, A. S. Berkovich, *Khim. Prom.* **43**, 733 (1967)
7. M. Nagatani, N. Yamadzo, T. Seiyama, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* **67**, 1342 (1964)
8. E. J. Griffit, *J. Chem. Eng. Data* **8**, 22 (1963)
9. Ch. Sjölin, *J. Agr. Food Chem.* **19**, 83 (1971)
10. N. Nagatany, M. Nauma et al. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* **70**, 1933 (1967)
11. A. L. Shneron, A. V. Klevke, M. A. Minovich, *Zh. Prikl. Khim.* **29**, 682 (1956)
12. B. V. Erofeev, N. I. Mitskevich, *Ibid.* **31**, 1805 (1958)
13. D. C. Thompson, „Fertilizer Caking and its Prevention”, Paper read before the Fertiliser Society of London, Jan. 13, 1972
14. N. E. Pestov, „*Fiziko-khimicheskie svoistva zernistikh i poroshkoobraznykh khimicheskikh produktov*”, Izd. AN SSSR, Moscow 1947, pp 98–151
15. P. Runge, *Chem. Tech.* **27**, 359 (1975)
16. L. Ross, J. C. Latham, Jr., P. Geissler, *J. Agr. Food Chem.* **16**, 384 (1968)
17. J. Colarich, *Vojnotehnički glasnik* **10**, 841 (1967)
18. A. L. Whyne, T. P. Dee, *J. Sci. Food. Agric.* **8**, 577 (1957)
19. J. Silverberg, J. Zehr, G. Hoffmeister, *J. Agr. Food Chem.* **6**, 442 (1958)
20. Ch. Sjölin, *Ibid.* **20**, 895 (1972)
21. J. P. Gamondes, J. B. Vant't Hoff, *Nitrogen* **1** (1977)
22. H. Rumpf, *Chem. Ing. Techn.* **30**, 144 (1958)
23. H. Rumpf, *Ibid.* **30**, 329 (1958)
24. H. Rumpf, *Ibid.* **46**, 1 (1974)
25. M. M. Ristić, „*Science of Sintering and its Future*”, International Institute for the Science of Sintering, Belgrade 1975
26. D. Živanović, „*Tehnička petrografija nemetala*”, Univerzitet u Novom Sadu 1979, pp. 166–196
27. M. M. Ristić, D. Uskoković, D. Kolar, „*Struktura i osobine sinterovanih materijala*”, Elektronski fakultet Univerziteta u Nišu, Niš 1973
28. E. Geguzin, „*Fizika spehaniya*”, Moscow 1967
29. H. Schubert, *Chem. Ing. Techn.* **51**, 266 (1979)
30. H. Schubert, *Ibid.* **46**, 333 (1974)
31. T. Tanaka, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **17**, 241 (1978).

ERRATUM

У чланку „Структура завареног споја легуре Al-5Zn-1Mg“ од П. Фодора, А. Михајловића и Д. Михајловића, одштампаном у *Гласнику* 48 (5) 257–264 (1983), техничком омашком изостављена је слика 9 која се, уз извињење ауторима, овде репродукује:

In the paper „Structure of a welded joint of the Al-5Zn-1Mg alloy“ by P. Fodor, A. Mihajlović and D. Mihajlović, which appeared in the *Bulletin* 48 (5) 257–264 (1983), Figure 9 has been omitted. It is as follows:



Слика 9 Figure

Промена тврдоће у ЗУТ-у са растојањем од завара:
А – без предгревања, В – са предгревањем.

Change in hardness in HAZ with the distance from
the weld: А – without preheating, В – with preheating.

U izdanju Srpskog hemijskog društva izašao je iz štampe:

SRPSKOHRVATSKO — ENGLESKI REČNIK

Hemija i srodne oblasti

od dr Slobodana Ribnikara. Rečnik sadrži preko 11.000 prevedenih pojmova koji se najčešće javljaju u hemijskim publikacijama. Pored specifično hemijskih, obuhvaćen je i veći broj pojmova iz graničnih oblasti fizike, matematike, mineralogije, farmacije itd.

U fond reči uključene su i one karakteristične za hrvatsko-srpsku terminologiju i nomenklaturu.

Ovaj rečnik će korisno poslužiti onima koji svoje tekstove prevode na engleski, ali i onima koji u inostranstvu prevode s našeg jezika.

Rečnik je džepnog formata, obima 236 stranica. Cena rečnika je 400 dinara s time što članovi društva dobivaju popust od 20%. Uplate se mogu izvršiti pouzecom ili na žiro račun br. 60803-678-5738. Porudžbine se mogu poslati na adresu: Srpsko hemijsko društvo, p. pr. 462, 11001 Beograd.

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 Хемijsког друштва Београд публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 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

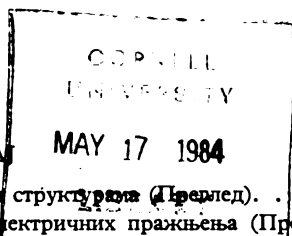
Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Z. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ,
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠCB-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ



САДРЖАЈ

MAY 17 1984

<i>H. A. Pejranović</i> : Инклузија соли у зеолитским структурама (Преглед)	541
<i>H. N. Ikononov</i> : Хемијске реакције у плазми електричних пражњења (Преглед)	559
* <i>P. R. Dvornić</i> и <i>Robert W. Lenz</i> : Поступци синтезе 1,4- <i>bis</i> (диметилхидроксицил) бензола и 4,4'- <i>bis</i> (диметилхидроксицил)фенил етра	575
* <i>V. Čepujnoska, J. Veličković</i> и <i>B. Pejrov</i> : Кинетика радикалске полимеризације акрилонитрила у присуству кадмијум-етилентриамин-пентаацетне киселине	585
* <i>S. M. Ristić</i> и <i>J. M. Baranac</i> : Проблем изомеријских односа и броја изомера у аналогној серији флавилијумских соли	593
* <i>O. S. Gal, Lj. P. Novaković, V. M. Marković</i> и <i>V. T. Stannett</i> : Утицај типа антиоксиданта на особине полиетилена. Термооксидативна стабилност	599
* <i>Lj. Došen-Mičović</i> : Емпиријска функција за рачунање утицаја средине на конформациону равнотежу	607
* <i>V. M. Vasić, D. Lj. Stojić</i> и <i>A. A. Muk</i> : Спектрофотометријско испитивање реакције бакра са 1,8-диокси-2-(пиразолин-5-илазо)-нафтален-3,6-дисулфонском киселином	613
* <i>D. S. Veselinović, D. A. Marković</i> и <i>M. V. Obradović</i> : Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. V. Апсорпциони спектри 1,3-дихидроксибензена у концентрованим растворима сумпорне киселине	619
* <i>M. Nešić, V. Petrović</i> и <i>M. M. Ristić</i> : Кинетика и механизам почетних стадијума синтеровања некрystalних материјала	627
* <i>G. Rasulić</i> и <i>V. Štepanović</i> : Прилог објашњењу механизма згрудвавања кречног амонијум-нитрата	633
Erratum	639

* На страном језику

CONTENTS

* <i>N. A. Petranović</i> : Salt inclusions in zeolite structures (Review)	541
* <i>N. N. Ikononov</i> : Chemical reactions in plasma of electric discharges (Review)	559
<i>P. R. Dvornić</i> and <i>R. W. Lenz</i> : Preparation of 1,4- <i>bis</i> (dimethylhydroxysilyl)benzene and 4,4'- <i>bis</i> (dimethylhydroxysilyl)phenyl ether	575
<i>V. Čepujnoska, J. Veličković</i> and <i>Gj. Petrov</i> : Kinetics of radical polymerization of acrylonitrile in presence of cadmium diethylenetriaminepentaacetic acid	585
<i>S. M. Ristić</i> and <i>J. M. Baranac</i> : The problem of isomeric relations and the number of possible isomers in the analogous series of hydroxylated flavylum salts	593
<i>O. S. Gal, Lj. R. Novaković, V. M. Marković, and V. T. Stannett</i> : Influence of anti-oxidant type on the properties of polyethylene. Thermooxidative stability	599
<i>Lj. Došen-Mičović</i> : Empirical function for the calculation of the medium effect on conformational equilibria	607
<i>V. M. Vasić, D. Lj. Stojić</i> and <i>A. A. Muk</i> : Spectrophotometric investigation of the copper reaction with 1,8-dioxy-2-(pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid	613
<i>D. S. Veselinović, D. A. Marković</i> and <i>M. V. Obradović</i> : Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. V. Absorption spectra of 1,3-dihydroxybenzene in concentrated sulphuric acid solutions	619
** <i>M. Nešić, V. Petrović</i> and <i>M. M. Ristić</i> : Kinetics and mechanism of early stage sintering of noncrystalline materials	627
<i>G. Rasulić</i> and <i>V. Štepanović</i> : Contribution to the explanation of lime ammonium nitrate caking mechanism	633
Erratum	639

* In Serbo-Croatian. ** In Russian

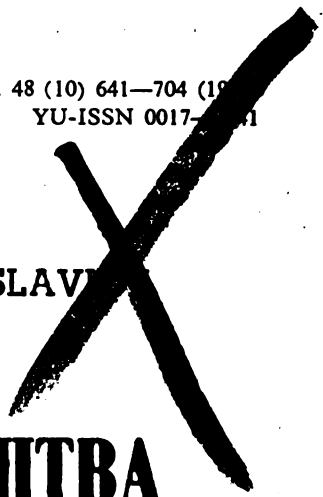
rys. Sei

Srpsko hemijsko društvo.

RD

GHDBAX 48 (10) 641-704 (1983)
YU-ISSN 0017-4111

377



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVIAE

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

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 10 NO



**БЕОГРАД
1983**

**PHYSICAL SCIENCE
MAY 18 1984
LIBRARY**

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва, Хемijsког друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне штеерсне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког 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.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛО БОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ А. ДЕСПИЋ, М. ПРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО П ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНЦ, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. ВКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ. и В. ШЕЉПАНОВИЋ

Ова свеска Гласника посвећена је осамдесетом рођендану академика Борђа Стефановића. Чланци потичу од његових некадашњих ученика, дугогодишњих сарадника и поштовалаца.

★

This issue of the Bulletin is dedicated to the 80th anniversary of the Academician Đorđe Stefanović, Emeritus Professor of the Faculty of Science, University of Belgrade. The submitted articles are contributions of his former students, collaborators and followers.

Ускоро се навршава 80 година живота академика Ђорђа Стефановића, редовног професора Природно-математичког факултета у пензији, почасног члана Српског хемијског друштва. У жељи да обележи овај значајан јубилеј академика Ђорђа Стефановића, а у знак признања за његов огроман допринос образовању великог броја хемичара и обезбеђењу материјалне базе хемијске наставе и научног рада, Савет редакције и Редакција Гласника хемијског друштва Београд донели су одлуку да се једна свеска Гласника посвети 80-годишњици живота професора Ђорђа Стефановића.

Академик Ђорђе Стефановић рођен је 10. марта 1904. године у Земуну од оца Косте А. Стефановића и мајке Милеве, рођене Балко. Основну школу завршио је у Земуну 1914. године а реалну гимназију, такође у Земуну, 1922. године. Студирао је хемију у Берлину и Цириху. Хемијске студије с докторским испитом завршио је на Филозофском факултету у Цириху 1928. године.

После одслужења војног рока у Обилићеву код Крушевца, од 1930. до 1936. године радио је у Хемијско-фармацеутској фабрици F. Hoffmann La Roche Co., A. G. Basel. Од 1936. до 1939. године бавио се као самостални научни радник у Хемијском институту Филозофског факултета Универзитета у Београду проблемима који су га интересовали. Године 1939. изабран је за доцента при Катедри хемије за медицинаре и фармацеуте на Медицинском факултету у Београду.



После ослобођења, поред редовне дужности на Медицинском факултету, постављен је 1945. године од стране Националног комитета ослобођења Југославије, Повереништво за народно здравље, за вршиоца дужности шефа Одсека за синтетичку производњу у Научно-истраживачком институту за хемијско-фармацеутску производњу.

Године 1946. изабран је за ванредног, а 1954. године за редовног професора при Катедри хемије Природно-математичког факултета Универзитета

IV

у Београду, за предмет биохемија. Биохемију и хемију природних производа предавао је све до пензионисања, 1973. године. За предмет хемија природних производа издао је скрипта 1951. године, а затим, заједно са млађим сарадницима и уџбеник који је доживео три издања.

Професор Ђорђе Стефановић изабран је за дописног члана Српске академије наука и уметности 1959. а за редовног члана 1961. године.

Професор Стефановић је био научни сарадник Хемијског института Српске академије наука од његовог оснивања, а после реорганизације научни саветник и сарадник Хемијског института, Београд, до 1959. Био је дугогодишњи управник Хемијског института ПМФ, шеф Катедре за хемију и управник Одсека за хемијске и физичкохемијске науке ПМФ. Дугогодишњи је руководиоца већег броја научних пројеката у Институту за хемију, технологију и металургију у Београду.

У току свог дугогодишњег рада на Универзитету, академик Стефановић је окупио велики број сарадника којима је несебично помагао у стручном и научном раду преносећи на њих свој велики ентузијазам и учећи их раду и дисциплини. Под његовим руководством урађено је преко 200 дипломских радова, низ магистарских и специјалистичких радова и преко 30 докторских дисертација.

Академик Стефановић се током целог свог радног века, па и данас, бавио интензивно научним и стручним радом и постигнуте резултате објавио у око 100 научних радова у страним и домаћим научним часописима. Објавио је и већи број стручних радова, а одобрена су му 4 патента.

Радови академика Стефановића спадају у разноврсне области хемије и технологије: од неорганске до органске хемије, од хемије природних производа до примењене хемије. Нарочито су значајни његови доприноси из хемије природних производа и органске хемије. Посебно треба истаћи да је проф. Стефановић од почетка свога рада знатан део времена посветио решавању проблема индустрије и привреде. Сарађивао је с многим индустријским предузећима у земљи.

За свој допринос решавању проблема у хемијској индустрији, професор Стефановић је више пута награђиван од стране владе и Извршног већа Србије. Седмојулску награду за животно дело добио је 1972. године.

Као вишегодишњи управник Хемијског института и први управник Одсека за хемијске и физичкохемијске науке, професор Стефановић је био иницијатор и један од главних реализатора изградње и опремања нове зграде Хемијског института, као и обезбеђивања средстава за интензивирање научног рада.

Академик Ђорђе Стефановић је почасни члан Српског хемијског друштва и члан Швајцарског и Холандског хемијског друштва.

Одликован је Орденом заслуга за народ са златним венцем и Орденом рада са црвеном заставом.

NMR SPECTROSCOPY AND CONFIGURATIONAL DIFFERENTIATION
OF THE TWO AT C(1) EPIMERIC 2e,4e,6e-TRIMETHYLCYCLOHEXANE-
ETHANOLS

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ, VLADIMIR
ANDREJEVIĆ, SVETISLAV GOJKOVIĆ

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

and

STANIMIR KONSTANTINOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University,
YU-34000 Kragujevac

(Received 23 June 1983)

By analysis of their ^{13}C NMR and ^1H (360 MHz) NMR spectra, it was possible to assign the correct stereochemistry at C(1) to the two diastereomeric 2e,4e,6e-trimethyl-1-cyclohexaneethanols, i.e. the *cis*-1-axial geometry of the $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ group (with respect to the three methyl substituents) to alcohol 1, and the *trans*-1-equatorial geometry of the same group to its epimer 2. At the same time, the equatorial orientation of the three methyl groups [at C(2), C(4) and C(6)] in alcohols 1 and 2 was confirmed. The synthesis of the *cis*-alcohol 1 is described.

The two at C(1) epimeric 2e,4e,6e-trimethyl-1-cyclohexaneethanols 1 (*cis*-1a)* and 2 (*trans*-1e)*, necessary for the study of some oxidation reactions, were synth-

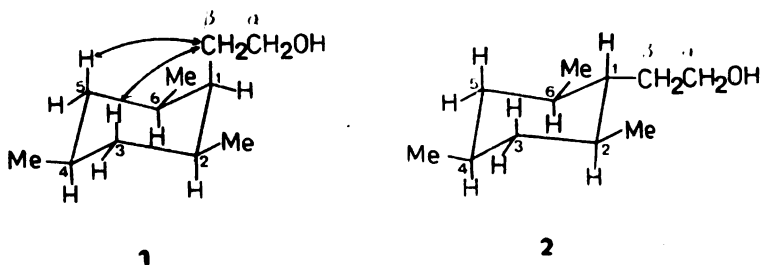


Fig. The two at C(1) epimeric 2e,4e,6e-trimethyl-1-cyclohexaneethanols 1 (*cis*-1a) and 2 (*trans*-1e)

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentaki trg 16, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

* *Cis*-1 and *trans*-1 in 1 and 2 refer to the geometry of the $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ group at C(1) with respect to the three equatorial methyl groups at C(2), C(4) and C(6); a = axial, e = equatorial (see Fig.).

esized from aromatic substrates* and could be configurationally differentiated and unambiguously stereochemically defined by means of their ^{13}C (25.15 MHz) NMR spectra (proton noise-decoupled and off resonance) and ^1H 360 MHz NMR spectra (using also *in situ* derivatization, and in combination with the shift reagent technique at 60 MHz).

^{13}C (25.15 MHz) NMR spectra (Table I)

TABLE I. ^{13}C 25.15 MHz NMR (CDCl_3) data (chemical shifts and multiplicity) concerning epimers 1 and 2^a)

Carbon	1	2
1	40.8 (d)	47.7 (d)
2,6	36.9 (d)	36.1 (d)
3,5	38.0 (t)	45.2 (t)
4	32.9 (d)	32.2 (d)
β	26.3 (t)	33.0 (t)
α	64.6 (t)	60.7 (t)
Me(2,6)	19.8 (q)	20.5 (q)
Me(4)	22.5 (q)	22.6 (q)

a) Chemical shifts δc (in ppm) are given relative to TMS (= 0 ppm) as internal standard. For multiplicity (in the off-resonance decoupled spectra) abbreviations (in parentheses) see footnote a) in Table II.

The observed upfield shift of C(3), i.e. C(5), and C(β) in 1 (compared to the chemical shifts of the same carbons in 2), which is typical for a γ -gauche effect², due to steric compression between an axial substituent (i.e. $\text{CH}_2(\beta)$ in 1) and the γ -positioned axial hydrogens (i.e. H-C(3) and H-C(5) in 1), clearly indicated the axial orientation of the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ group at C(1) in alcohol 1 and the equatorial geometry of the same group in the epimer 2. This, together with the chemical shifts of the remaining carbons, which are in good agreement with the corresponding calculated values, obtained using empirical parameters for the methyl substituents², fits very well to the 1a,2e,4e,6e and 1e,2e,4e,6e patterns in the diastereomers 1 and 2, respectively.

^1H 360 MHz NMR spectra (Table II)

Contrary to the ^1H 360 MHz NMR spectrum of compound 2, which could be readily assigned, the spectrum of alcohol 1 had to be analysed by the aid of derivatization, i.e. *in situ* conversion of 1 (with trichloroacetyl isocyanate, $\text{Cl}_3\text{C-CO-N=C=O}$) to the corresponding N-trichloroacetyl urethane ($\text{Cl}_3\text{CCO-NH-COOR}$), which afforded much better separation of most signals. The assignment of proton signals in 1 was also verified by decoupling experiments (see Table II).

Epimer 2 gave rise to a high-field one-proton signal (δ_{H} 0.52 ppm) which could be assigned, according to the chemical shift and splitting pattern (i.e. $t \times t$, $J = 10.0$ and 3.7 Hz), to the axial proton at C(1), thus confirming the proposed geometry concerning C(1) in 2. At the same time, in the spectrum of the N-trichloroacetyl urethane of alcohol 1, the signal of the proton at C(1) exhibited absorption at *ca.* δ_{H} 1.35 ppm (partially overlapped by other signals), which is in accordance with its equatorial orientation. Moreover, the application of a lanthanide shift reagent, $\text{Eu}(\text{fod})_3$, caused in the ^1H 60 MHz NMR spectrum of the epimer 1 the separation of the signal due to the proton at C(1) from the high-field methylene-methine envelope, thus enabling evaluation of its vicinal cou-

* For the synthesis of 1 see Experimental, and of 2 reference 1.

TABLE II. ^1H 360 MHz NMR (CDCl_3) data concerning the epimeric alcohols 1 and 2^{a)}

Proton	1	1 + TAI ^{b)}	2
1-Heq	c)	ca. 1.35 ^{d)}	—
1-Hax	—	—	0.52 (1H, t × t, 10.0, 3.7)
2,6-Hax	c)	1.63 (2H, m) ^{e)}	1.24 (2H, m)
3,5-Hax	0.67 (2H, q, 12.0)	0.67 (2H, q, 12.0) ^{e,f)}	0.62 (2H, q, 12.0)
3,5-Heq	c)	ca. 1.35 ^{d)}	1.60 (2H, br d, 12.0)
4-Hax	c)	1.40 (1H, m) ^{d)}	1.39 (1H, m)
β -CH ₂	c)	1.50 (2H, d × t, 4.0, 8.1)	1.74 (2H, d × t, 3.7, 8.2)
α -CH ₂	3.54 (2H, t, 8.2)	4.18 (2H, t, 8.1)	3.61 (2H, t, 8.2)
2,6-Me	0.87 (2 × 3H, d, 6.3)	0.90 (2 × 3H, d, 6.3) ^{e)}	0.91 (2 × 3H, d, 6.2)
4-Me	0.83 (3H, d, 6.0)	0.84 (3H, d, 6.0) ^{d)}	0.83 (3H, d, 6.2)
OH	c)	—	1.16 (1H, br s, exc D ₂ O)

a) Chemical shifts δ (in ppm, relative to TMS (= 0 ppm) as internal standard) are given outside of the parentheses; coupling constants J (in Hz) are given inside of the parentheses. Abbreviations: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; br, broad; exc, exchanges. b) TAI = trichloroacetyl-isocyanate ($\text{Cl}_3\text{CO-N}=\text{C}=\text{O}$). c) Not assigned due to overlapping of the signals. d) Partially overlapped. e) Irradiation of δ 1.63 (m) converted δ 0.67 (q) and δ 0.90 (d) into t and s, respectively. f) Irradiation of δ 1.40 (m) converted δ 0.67 (q) and δ 0.84 (d) into t and s, respectively.

plings; the observed value of $J_{1,2} = J_{1,6} \approx 4$ Hz, corresponding to equatorial-axial couplings, afforded additional proof for the proposed axial position of the $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ group in alcohol 1. It should also be noted that the chemical shifts of the other protons in the epimers 1 and 2 (listed in Table II) are fully consistent with the proposed geometries.

Acknowledgements. — The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

They also wish to thank Dr. H. Fuhrer (Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland) for the measurement of ^1H -NMR spectra at 360 MHz and ^{13}C -NMR spectra.

EXPERIMENTAL*

IR spectra: Perkin-Elmer Spectrophotometer, Model 337. **^1H -NMR spectra:** Varian Spectrometers A-60A (at 60 MHz, in CCl_4) and FT-80A (at 80 MHz, in CDCl_3), and Bruker HX-360 Spectrometer (at 360 MHz, in CDCl_3); **^{13}C -NMR spectra:** Varian XL-100 Spectrometer (at 25.15 MHz, in CDCl_3) equipped with a Fourier transform accessory; chemical shifts are given in δ values on the ppm scale relative to TMS (room temp.).

Synthesis of (all-equatorial) t-2,t-4,t-6-trimethyl-r-1-cyclohexanethanol (2).** — The preparation of this alcohol, m.p. 35.5–36°, and its spectral characteristics were described previously¹. (For ^{13}C -NMR and ^1H 360 MHz NMR data see Tables I and II, respectively).

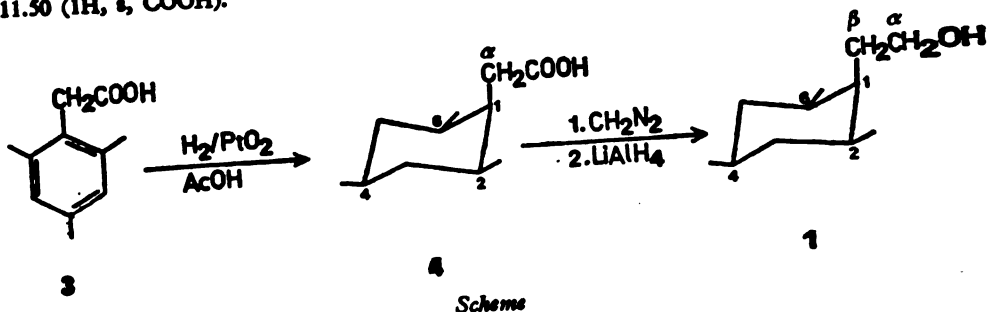
Synthesis of (1a, 2a, 4a, 6a) c-2, c-4, c-6-trimethyl-r-1-cyclohexanethanol (1).** — This alcohol was prepared by the reaction sequence shown in the Scheme.

Hydrogenation of 3.56 g (0.02 mol) of 2,4,6-trimethylbenzeneacetic acid (3), m.p.³ 168°, obtained from 1,3,5-trimethylbenzene⁴, via 2-(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzene and 2,4,6-trimethylbenzeneacetonitrile⁵, was performed in glacial acetic acid (27 ml) with 0.4 g of PtO_2 , at room temp. and under 202 kPa. After completion of the reduction, the filtered solution was poured into ice-cold water, the precipitate removed by filtration, washed with ice-cold water

* ^1H -NMR spectra at 360 MHz and ^{13}C -NMR spectra were recorded at Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland (Dr. H. Fuhrer). Other spectral measurements (^1H -NMR at 60 and 80 MHz, IR, mass) were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis of the Chemistry Department in Belgrade (directed by Prof. D. Jeremić). All compounds subjected to elemental microanalysis (performed by Dr. R. Tasovac) gave correct percentage values for C and H.

** t (= trans) and c (= cis) relative to the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ group at C(1).

and dried at 50°, affording 2.58 g (70%) of (acee) all-*cis* 2,4,6-trimethylcyclohexanecarboxylic acid (4), which, upon recrystallization from acetone, melted at 93°; IR (KBr): $\nu_{\max} = 3600-2400$, 1715, 1300, 1250, 1200, 950 cm^{-1} ; ^1H 80 MHz NMR: $\delta = \text{ca.}$ 0.85 (3H, d, $J \approx 5.5$ Hz, CH_3 at C-4), ca. 0.87 (6H, d, $J \approx 6$ Hz, two CH_3 at C-2 and C-6), 2.15 (2H, broad s, $\text{CH}_2(\alpha)\text{-COO}$), 11.50 (1H, s, COOH).



Conversion of 1.84 g (0.01 mol) of acid 4 to its methyl ester was effected with diazomethane in diethyl ether, in the usual way. This ester, without further purification, was dissolved in dry diethyl ether (10 ml) and reduced with lithium aluminium hydride (0.38 g, 0.01 mol) in dry diethyl ether (10 ml), affording, after the usual work-up, 1.44 g (85%) of all-*cis* (acee) 2,4,6-trimethylcyclohexanecanol (1), which was recrystallized from ethanol, m.p. 65°; IR (film): $\nu_{\max} = 3320, 1055, 1030$ cm^{-1} ; IR (KBr): $\nu_{\max} = 3270, 1055, 1030$ cm^{-1} . For ^{13}C -NMR and ^1H 360 MHz NMR data see Tables I and II, respectively.

ИЗВОД

NMR СПЕКТРОСКОПИЈА И КОНФИГУРАЦИОНА ДИФЕРЕНЦИЈАЦИЈА ДВА НА С(1) ЕПИМЕРНА 2e,4e,6e-ТРИМЕТИЛЦИКЛОХЕКСАНЕТАНОЛА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ, СВЕТИСЛАВ ГОЈКОВИЋ

Хемички институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемiju, Технологију и металургију, Београд

■

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

Хемички институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свешкозар Марковић“ у Крагујевцу

Анализом њихових ^{13}C NMR и ^1H (360 MHz) NMR спектра било је могућно да се одреди стереохемија на С(1) код два диастеремерна 2e,4e,6e-триметил-1-циклохексан-етанола, тј. *cis*-1-аксијална геометрија $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ групе (у односу на три метил-супституента) код алкохола 1 и *trans*-1-екваторијална конфигурација исте групе код епимера 2. Истовремено, потврђена је екваторијална оријентација све три метил-групе [на С(2), С(4) и С(6)] код оба епимерна алкохола 1 и 2. Описана је синтеза *cis*-алкохола 1.

(Примљено 23. јуна 1983)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, S. Gojković, S. Milosavljević, S. Konstantinović, *Glasnik Hem. društva Beograd* 48, 283 (1983)
2. F. W. Wehrli, T. Wirthlin, „Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra”, Heyden, London 1980, pp. 36-45
3. R. C. Fuson, N. Rabjohn, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 3* 557 (1955)
4. R. Adams, R. W. Hufferd, *Ibid. Coll. Vol. 1*, 341 (1941).

NEW SYNTHETIC APPROACH TO THE SESQUITERPENIC LACTONE
VERNOLEPIN. SYNTHESIS OF 6,6-ETHYLENEDITHIO-10-METHYL-
PERHYDROISOCHROMAN-3-ONE

MILUTIN STEFANOVIĆ, DRAGOSLAV JEREMIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001
Belgrade, Yugoslavia*

SLAVICA SOLUJIĆ and SLOBODAN SUKDOLAK

*Chemical Institute, Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-34001
Kragujevac, Yugoslavia*

(Received 19 July 1983)

In order to synthesize the sesquiterpenic lactone vernolepin, the possible reaction pathways are investigated. In that line, the important precursor to the desired lactone, 6,6-ethylenedithio-10-methyl-perhydroisochroman-3-one is synthesized.

From the ethanolic extract of *Vernonia hymenolepis* (Compositae), collected in Ethiopia in 1965, the elemanoid dilactone vernolepin and the isomeric vernomenin were isolated in 1968¹ (Fig. 1). Vernolepin shows physiological activity: *in vivo* it inhibits tumor growth (the Walker intramuscular carcinosarcome 256)²; *in vitro* it shows cytotoxic ability toward human cells of throat cancer. This activity and the interesting structure of these sesquiterpenes make them the subject of investigation of many synthetic chemists. Grieco³ and Danishefsky⁴ synthesized vernolepin and its isomer using the derivatives of decalin as the starting compounds.

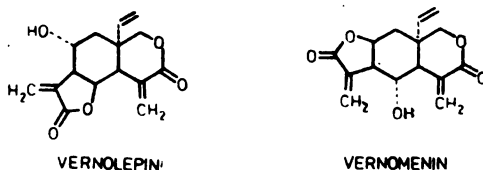


Figure 1

RESULTS AND DISCUSSION

In this paper a new synthetic pathway for obtaining the δ -lactone 6,6-ethylenedithio-10-methyl-perhydroisochroman-3-one (14) from dienone 4 is investigated (see Fig. 2). This pathway consists of nine steps with yields varying from 30 to 100%. The structures of the intermediates and of the δ -lactone were elucidated by the usual spectroscopic methods. The structures were confirmed by microanalyses of the obtained products. All the pertinent data are presented in the Experimental Section.

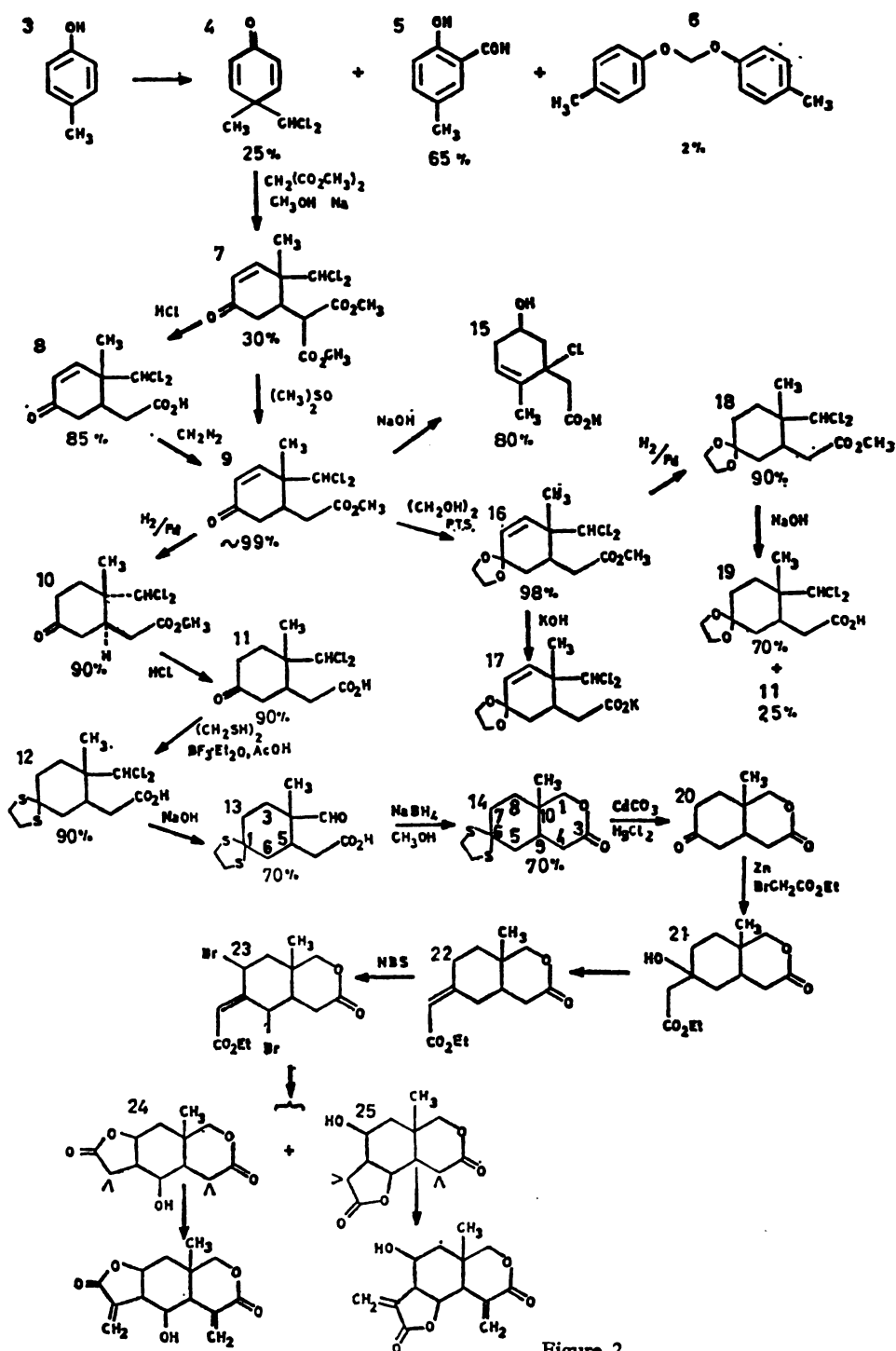


Figure 2

From the reaction mixture of *p*-cresol with chloroform and sodium hydroxide we have isolated as the main product (75–80%) the aromatic aldehyde **5**, whose structure was confirmed by spectroscopic data which agreed well with those in the literature.

Light yellow crystals of dienone **4** ($C_8H_8OCl_2$, M^+ m/z 190) were isolated (12–25%) by fractional distillation of the reaction mixture. The structure of this product was established on the basis of the obtained spectroscopic results (IR, 1H NMR, MS) which are identical with already published data^{7b}.

Crystals of di-(4-methylphenoxy)-methane **6**, ($C_{15}H_{15}O_2$, M^+ m/z 228) were isolated (1–1.5%) from the darkly coloured residue, left over after fractional distillation, by chromatography on silica gel column. This compound was not known in the literature as the product of the Reimer-Tiemann reaction, and we have determined its structure on the basis of the spectroscopic data obtained. In the IR spectrum there are bands at 3020 and 3040 cm^{-1} , as well as at 1600 and 1620 cm^{-1} , which are characteristic for the aromatic nucleus, whereas the band at 1130–1140 cm^{-1} suggests the existence of an aryl ether. In the 1H NMR spectrum of this compound there are three groups of signals: at δ 2.3 for the methyl groups bound to aromatic carbons, at δ 6.3 for a CH_2 group bound to two O-phenyl groups and at δ 7.0 for eight aromatic protons. The corresponding mass spectrum has a molecular ion M^+ at m/z 228 and the elemental analysis agrees very well with the formula $C_{15}H_{15}O_2$.

In the next step of the synthesis, 4-methyl-4-dichloromethylcyclohexa-2,5-dienone **4**, was condensed with malonic ester in the presence of sodium methoxide in methyl alcohol. The reaction was carried out under nitrogen at 30–40° and the product, white crystals of the ester 4-methyl-4-dichloromethyl-5-dicarboxymethyl-2-cyclohexenone **7** ($C_{13}H_{16}O_5Cl_2$, M^+ m/z 322), m.p. 108°, was isolated from the reaction mixture. The structure of this compound was elucidated on the basis of the corresponding spectral data which are in accordance with those in the literature⁸.

The acid catalysed hydrolysis, along with decarboxylation of compound **7**, in 50% hydrochloric acid in the course of four hours at 100°, gave prismatic crystals of the unsaturated acid 4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-2-cyclohexenone **8** ($C_{10}H_{12}O_3Cl$, M^+ m/z 250). The yield of this compound, with melting point 185°, was 85% relative to the starting ester. The spectra of this compound agree very well with those published earlier⁹.

The esterification of acid **8** with diazomethane, at room temperature in the course of two hours, gave a monoester 4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-2-cyclohexenone **9** ($C_{11}H_{14}O_3Cl_2$, M^+ m/z 246), which, when crystallized from hexane, gave crystals, m.p. 90°, in a yield of 97% relative to the acid used. Compound **9** was also obtained by decarboxylation of malonic diester **7** with dimethylsulphoxide and sodium chloride¹⁰, at boiling point of the reaction mixture in the course of 72 h. In this reaction, besides the monoester (70%), up to 30% of dienone **4** was isolated. The structure of the ester was determined on the basis of spectral data, which agree well with those in the literature⁸.

Hydrogenation of ester **9** with Pd/C in ethyl acetate, at room temperature and atmospheric pressure, gave a saturated homologue 4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-cyclohexanone (**10**) ($C_{11}H_{16}O_3Cl_2$, M^+ m/z 266). The crystals

of this compound, m.p. 90–92°, were isolated in a yield of 80–90% relative to the unsaturated ester.

In the next step, the saturated ester *10* was hydrolysed in acidic medium, at boiling point of the reaction mixture, in the course of two hours. This reaction gave prismatic crystals (from acetone) of the saturated acid 4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-cyclohexanone *11* (C₁₀H₁₄O₃Cl₂, M⁺ *m/z* 252), m.p. 180°, in a yield of 85–90%. The structure of this compound was suggested on the basis of the spectral data and elemental analysis, which agree well with those published elsewhere⁹.

The reaction of saturated acid *11* with thioethylene glycol in glacial acetic acid with catalytic amounts of boron trifluoride etherate at 50°, during two hours, gave light yellow crystals of 1,1-ethylenedithio-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxycyclohexane *12* (C₁₂H₁₈O₂S₂Cl₂, M⁺ *m/z* 328) in a yield of 90–95%. The melting point of this compound was found to be 170–172°. In this case, masking of the carboxyl function is performed through the corresponding thioketals that are stable in the basic medium, which is necessary for further reactions. The structure of compound *12* was verified by spectral data and by elemental analysis⁹.

Alkaline hydrolysis of the dichloro compound *12* at boiling point of the reaction mixture, in the course of 12 h, gave crystals of 1,1-ethylenedithio-4-methyl-carbaldehyde-5-carboxy-cyclohexane *13* (C₁₂H₁₈O₃S₂, M⁺ *m/z* 274), m.p. 138°, in a yield of 75%. The structure of this compound was established on the basis of spectral data which are in accord with those given earlier¹⁰.

At this point we would like to stress that when investigating the optimal conditions for alkaline hydrolysis of the dichloromethylene group, we tried, also the direct hydrolysis of the unsaturated ester *9*. In this way we isolated the compound 4-methyl-5-carboxy-5'-chloro-3-cyclohexenol (*15*) (C₁₁H₁₅O₃Cl, M⁺ *m/z* 204), which crystallizes from ether. The crystals, m.p. 58–60° were isolated in a yield of 75–80% relative to the ester used. The structure of this compound, which had not been described in the literature, was elucidated on the basis of the corresponding spectroscopic data. In the IR spectrum there are characteristic bands for the hydroxyl group at 3450 cm⁻¹ and for C-O vibration at 1250 cm⁻¹. The ¹H NMR spectrum (see Fig. 3) contains the following signals: at δ 1.75 (d, 3H) for the methyl group (allylic coupling with H-C₃); at δ 2.2 (s, 2H) from CH₂COOH; the hydroxyl proton gives the signal at δ 2.15; at δ 2.4–2.7 there is a complex resonance (three overlapping doublets) which originates from CH₂ groups in the vicinity of the hydroxyl group; at δ 3.75 there is another complex signal for the CH₂-CH-OH proton; multiplicity at δ 5.94 originates from the proton at C₃, whereas the acid proton gives a singlet at δ 10.3.

The corresponding mass spectrum has a molecular ion M⁺ at *m/z* 204, 206 [³⁵Cl (75%); ³⁷Cl (25%)], which suggests the presence of one chlorine atom; the important fragments are at 186, 151 and 107.

The reaction of compound *13* with sodium borohydride in methyl alcohol gave crystals of 6,6-ethylenedithio-10-methyl-perhydroisochroman-3-one *14* (C₁₂H₁₈O₂S₂, M⁺ *m/z* 248). This compound, which has melting point 183–185°, was obtained in 70% yield. The structure of this δ-lactone was determined on the basis of the analysis of the corresponding spectra, as well as by elemental analysis. This compound had not been described in the literature so far.

The IR spectrum has the lactonic carbonyl band at 1745 cm^{-1} , as well as the C-O vibration of the lactonic carbonyl band at 1250 cm^{-1} . In the ^1H NMR spectrum (see Fig. 4) the following signals appear: at δ 1.05 (s, 3H); at 1.45 δ

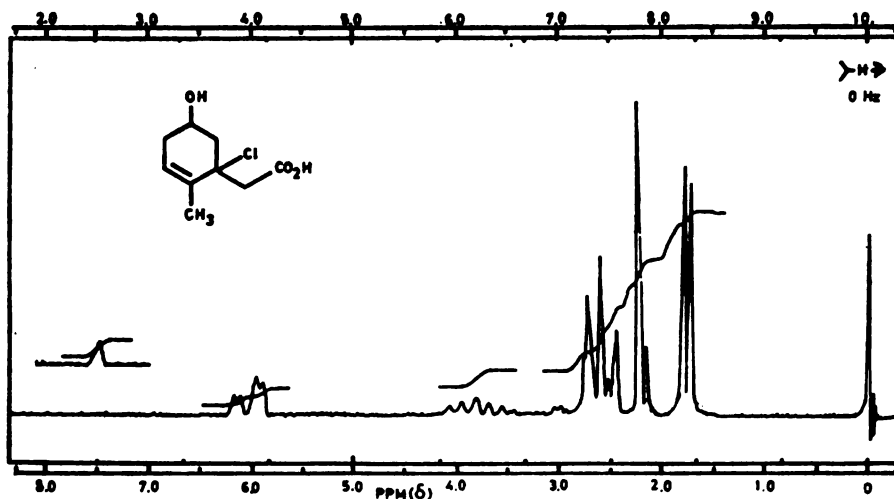


Fig. 3. ^1H NMR spectrum of 4-methyl-5-carboxy-5'-chloro-3-cyclohexenol

multiplet signal from $\text{CH}_2\text{-CH-C}$; at 2.15 another multiplet signal from $\text{CH}_2\text{-CO}$; $\text{CH}_2\text{-S}$ protons give a singlet at δ 3.3, another singlet at δ 3.95 originates from $\text{CH}_2\text{-O}$ protons.

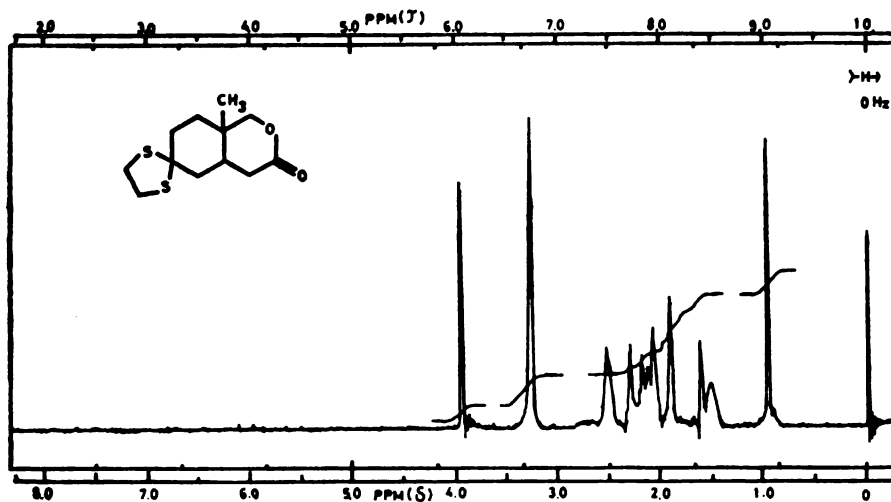


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of 6,6-ethylenedithio-10-methyl-perhydroisochroman-3-one

The corresponding mass spectrum has a molecular ion M^+ at m/z 258, and the important fragments are 198, 165, 131, 118, 93. On the basis of condensation reaction of the diester 7, as well as correlation with results published elsewhere¹¹, we presume that lactone 14 has the *cis*-configuration. The stereochemistry of this compound is going to be the subject of our further research.

Compound 14 is the possible precursor to various compounds, and the synthetic pathways to them are summarized in Fig. 2.

Besides the aforementioned reactions for obtaining the key compound 14, we performed reactions with the aim of synthesizing the unsaturated δ -lactone.

The first phase involves blocking of the keto function with ethylene glycol and *p*-toluenesulphonic acid in benzene. In this way we obtained crystals of 1,1-ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-2-cyclohexene 16 ($C_{13}H_{18}O_4Cl_2$, M^+ m/z 308), m.p. 59–63°, in a yield of 95–98%. This compound has not been described in the literature. The IR spectrum of this compound has the following important bands: at 3030 cm^{-1} the vibration of olefinic hydrogen; at 1770 cm^{-1} the ester carbonyl; at 1260 cm^{-1} vibrations of C-O bond; at 1260 cm^{-1} C=C vibration; at 1170 cm^{-1} ester C-O vibrations and at 770 cm^{-1} C-Cl vibrations.

Hydrolysis of the ketal ester 16 with potassium hydroxide in ethanol/water (1 : 1) mixture, at room temperature, in the course of 12 h, gave hygroscopic crystals of the potassium salt of the ketal acid 17 ($C_{12}H_{15}O_4ClK$, M^+ m/z 262). This compound had not been described in the literature. In the corresponding IR spectrum the following important bands appear: at 2500–3500 cm^{-1} hydroxyl group vibrations; at 1670 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} carboxylate anion vibrations; at 1120 cm^{-1} C-O vibrations and at 760 cm^{-1} C-Cl vibrations.

The low stability of the unsaturated ketal 16 makes it unsuitable for further work, and we therefore performed hydrogenation of this ketal, since it is known that saturated compounds of this type are substantially more stable⁹. This hydrogenation was carried out with Pd/C in ethyl acetate at room temperature, under atmospheric pressure, and the product obtained was the saturated homologue 1,1-ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-cyclohexane (18) ($C_{13}H_{20}O_4Cl_2$, M^+ m/z 310). The crystals of this compound had melting point 94–96°, and were obtained in a yield of 98%. The structure of this compound was determined on the basis of IR and ¹H NMR spectra which agree very well with those published elsewhere^{9,11}.

Hydrolysis of ester 17 in ethanol/water, at room temperature, in the course of 12 h, gave the saturated acid 1,1-ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-cyclohexane (19) ($C_{12}H_{18}O_4Cl_2$, M^+ m/z 296) in a yield up to 75% and keto-acid 4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-2-cyclohexanone (11) ($C_{10}H_{14}O_3Cl_2$, M^+ m/z 252), in a yield up to 12%. The structure of compound 19 was determined on the basis of the obtained spectral data which are in accordance with those in the literature¹¹.

EXPERIMENTAL

IR spectra (KBr): Perkin-Elmer spectrophotometer, Model 337. ¹H NMR spectra ($CDCl_3$): Varian spectrometers A-60-A (at 60 MHz) and FT-80 (at 80 MHz). Mass spectra: Varian-MAT CH-5 spectrometer.

4-Methyl-4-dichloromethyl-cyclohexa-2,5-dienone (4)

A solution of 108 g of *p*-cresol 3 and 1200 g (16.5%) of sodium hydroxide was heated for 1 h at 67°. Chloroform (239 g) was added in the course of half an hour. The cooled solution was extracted with ether, washed with a small amount of water and evaporated. Distillation in vacuo (5.2–7.2 mbar, 4–6 mm Hg) gave an oily product (38.4 g, 20%). Crystallization from ether-petroleum (1:1) gave the ketone 4, m.p. 46–48°. IR spectrum: 3020, 1670, 1640, 1430, 760–780 cm^{-1} ; NMR spectrum: 1.58 (s, 3H), 6.1 (s, 1H), 6.61–6.81, 7.26–7.44 (AB, q, 2H); mass spectrum m/z : 190 (M^+), 155, 107, 83, 77, 51. (Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2$, C, 50.29; H, 4.22. Found: C, 50.14, H, 4.05).

Di-(4-methylphenoxy)-methane (6)

Chromatography on silica gel (hexane:acetone = 7 : 3) afforded compound 6, m.p. 110–112° (2.2 g, 1%). IR spectrum: 3060, 1620–1660, 1220, 820 cm^{-1} ; NMR spectrum: 2.3 (s, 3H), 6.3 (s, 2H), 7.0 (s, 8H); mass spectrum m/z 228 (M^+), 136, 107, 90, 77. (Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, C, 78.92; H, 7.06. Found: C, 79.11; H, 6.87).

4-Methyl-4-dichloromethyl-5-dicarbomethoxymethyl-2-cyclohexenone (7)

A solution of 1 g (0.005 mol) of ketone 4, 0.695 g (4.9×10^{-3} mol) of dimethyl malonate and sodium methoxide (from 0.121 g of sodium) in 16 cm^3 of methanol was kept under nitrogen at room temperature for 2 h. The yellow solution was evaporated in vacuo and ether was added. The resulting suspension was filtered and the precipitate washed with ether. Crystallization of the solid residue yielded starting ketone 4. The precipitate was dissolved in a minimum amount of water, carbon dioxide was added and the mixture was extracted with chloroform. The extract was dried over anhydrous sodium sulphate and evaporated. Crystallization of the solid residue (480 mg, 30%) from ether gave keto ester 7, m.p. 108°. IR spectrum: 1760, 1740, 1700, 1200, 760–780 cm^{-1} ; NMR spectrum: 1.5 (s, 3H), 2.9 (d, 2H), 3.9 (s, 3H), 6.05 (s, 1H), 6.15–6.98 (d, 2H); mass spectrum m/z : 322 (M^+), 239, 207, 193, 179, 197. (Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2$, C, 48.32; H, 4.99. Found: C, 48.45; H, 5.09).

4-Methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-2-cyclohexenone (8)

A mixture of 1 g (3.23 mol) of ester 7 and 50 cm^3 of 50% hydrochloric acid was refluxed for 4 h. The cooled suspension was filtered, the filtrate extracted with chloroform and the extract dried and evaporated. Crystallization from acetone yielded 600 mg (85%) of the acid 8, m.p. 185°. IR spectrum: 3000–3400, 1720, 1670, 1450, 750–780 cm^{-1} ; mass spectrum m/z : 250 (M^+), 215, 179, 167, 107. (Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cl}_2$, C, 47.83; H, 4.82. Found: C, 48.06; H, 4.83).

4-Methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-2-cyclohexenone (9)

A solution of 1 g (4×10^{-3} mol) of acid 8 in 50 cm^3 of ether saturated with diazomethane, was kept at room temperature for 2 h. A few drops of acetic acid were added and the solution was washed with water, dried and evaporated. Crystallization of the residue (1.05 g, 100%), from hexane yielded the methyl ester 9, m.p. 90°. IR spectrum: 3040, 1750, 1700, 1680, 1370, 1250 cm^{-1} ; NMR spectrum: 1.3 (s, 3H), 2.4 (d, 2H), 2.55 (d, 2H), 3.0 (q, 1H), 3.7 (s, 2H), 5.9 (s, 1H), 6.15–7.1 (d, 2H); mass spectrum m/z : 264 (M^+), 229, 191, 187, 107. (Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cl}_2$, C, 49.83; H, 5.32. Found: C, 50.02; H, 5.13).

A solution of 3 g (0.374 mol) of malonic diester 7, 0.55 (0.374 mol) of sodium chloride 0.32 cm^3 (2×0.374 mol) of water and 5 cm^3 of dimethylsulphoxide, was refluxed for 70 h. The reaction mixture was poured into water, extracted with ether and dried over anhydrous CaSO_4 and evaporated. Crystallization from hexane yielded 1.68 g (70%) of ester 9, and from ether-petroleum ether dienone 4, 0.4 g (30%).

4-Methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-cyclohexanone (10)

A mixture of 1 g (9×10^{-3} mol) of the ester 9 and 100 mg of 10% palladium-charcoal in 60 cm^3 of ethyl acetate was hydrogenated at room temperature and atmospheric pressure. The mixture was filtered and the filtrate was evaporated. Crystallization from ether yielded the ester 10, m.p. 90–92° (900 mg, 90%).

4-Methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-cyclohexanone (11)

A mixture of 1 g (3×10^{-3} mol) of the ester 10 and 50 cm³ (1:1) of hydrochloric acid was refluxed for 4 h. The suspension was filtered, the filtrate extracted with chloroform and the extract dried over anh. Na₂SO₄ and evaporated. Crystallization from acetone yielded the acid 11, m.p. 178° (890 mg, 90%). IR spectrum: 3450, 3200–2700, 1740, 1700, 1250, 770–790 cm⁻¹. (Calcd. for C₁₀H₁₄O₃Cl₂, C, 47.45; H, 5.57. Found: C, 47.26; H, 5.64).

1,1-Ethylenedithio-4-dichloromethyl-5-carboxy-cyclohexane (12)

A solution of 1 g (9×10^{-3} mol) of the acid 11, of a few drops (0.2 cm³) of boron trifluoride etherate and of 0.4 cm³ of ethanedithiol in warm acetic acid was stirred for 2 h and the mixture extracted with ether. The extract was dried and evaporated under high vacuum. Crystallization of the solid residue, 1.18 g (90%), from ether gave acid 12, m.p. 172°. IR spectrum: 2500–3500, 1700–1720, 1200–1300, 850–900 cm⁻¹. (Calcd. for C₁₂H₁₈O₂S₂Cl₂, C, 43.77; H, 5.51. Found: C, 43.63; H, 5.42).

1,1-Ethylenedithio-4-methyl-4-carbaldehydo-5-carboxy-cyclohexane (13)

A solution of 1 g (2×10^{-3} mol) of the acid 12 and 1.5 g of sodium hydroxide in 60 cm³ of water was refluxed for 12 h. The solution was acidified and extracted with chloroform. The extract was dried and evaporated. Crystallization of the residual solid (500 mg, 70%) from ether gave aldehydic acid 13, m.p. 138°. IR spectrum: 3400, 1720, 1700 cm⁻¹; NMR spectrum: 1.05 (s, 3H), 1.25 (m, 2H), 1.5 (m, 2H), 2.25 (m, 8H), 8.1 (s, 1H), 9.05 (s, 1H); mass spectrum *m/z*: 274 (M⁺), 245, 189, 152, 131, 118. (Calcd. for C₁₂H₁₈O₃S₂, C, 52.53; H, 6.61; S, 23.37. Found: C, 52.23; H, 6.84; S, 20.80).

6,6-Ethylenedithio-10-methyl-perhydroisochroman-3-one (14)

To a solution of 1 g (0.004 mol) of the acid 13 in 10 cm³ of methanol, 0.2 g (6×10^{-3} mol) of sodium borohydride was added. The mixture was stirred at room temperature for 3 h. A hydrochloric acid solution (10%) and ether was added. The organic solution was separated, washed with sodium bicarbonate solution, dried over anh. Na₂SO₄ and evaporated. Crystallization from chloroform yielded 670 mg (70%) the δ-lactone, m.p. 185°. IR spectrum: 1740, 1370, 1050, 1070 cm⁻¹; NMR spectrum: 1.05 (s, 3H), 1.5 (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 2.47 (d, 2H), 3.3 (s, 2H), 3.95 (s, 2H); mass spectrum *m/z*: 258 (M⁺), 165, 144, 131, 118, 85. (Calcd. for C₁₄H₁₈O₄S₂, C, 55.78; H, 7.02. Found: C, 54.18; H, 6.77).

4-Methyl-5-carboxy-5'-chloro-3-cyclohexenol (15)

A solution of 250 mg (0.01 mol) of the ester 9 and of 120 mg (0.03 mol) of sodium hydroxide in 6 cm³ of water was refluxed for 12 h. A hydrochloric acid solution (0.1 mol/dm³) and chloroform were added. Chromatography on silica gel (hexane:ethyl acetate = 7:3) afforded compound 15. Recrystallization from ether gave 0.145 g (80%) of compound 15, m.p. 58–60°. IR spectrum: 3450, 3500–2500, 1740, 800 cm⁻¹; NMR spectrum: 1.75 (s, 3H), 2.2 (m, 2H), 2.4–2.7 (m, 2H), 3.7 (q, 1H), 5.9 (m, 1H), 10.3 (s, 1H); mass spectrum *m/z*: 204 (M⁺), 186, 151, 107. (Calcd. for C₉H₁₂O₃Cl, C, 52.82; H, 6.40. Found: C, 52.70; H, 6.76).

1,1-Ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-2-cyclohexene (16)

A solution of 1.9 g (0.071) of ester 9, 0.5 cm³ of ethylene glycol and a few crystals of *p*-toluenesulphonic acid in 25 cm³ of benzene was refluxed in the presence of a water separator for 12 h. A sodium bicarbonate solution and chloroform were added. The organic solution was separated, dried and evaporated. Crystallization from ether afforded the ketal 16 (2.13 g, 98%), m.p. 59–63°. IR spectrum: 3030, 1740, 1680, 1260, 1180, 770 cm⁻¹.

A solution of 1 g (0.03 mol) of ketal 16 and 30 cm³ of 10% potassium hydroxide in 1:1 ethanol-water was kept at room temperature for 12 h. It was acidified to pH 8 with 10% hydrochloric acid and extracted with chloroform. The extract was dried and evaporated. Crystallization from ether led to the potassium salt 17. IR spectrum: 3400, 1580, 1400, 1120, 760 cm⁻¹.

1,1-Ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxymethyl-cyclohexane (18)

A mixture of 500 mg (0.0016 mol) of ester 16 and 50 mg of 10% palladium-charcoal in 30 cm³ of ethyl acetate was hydrogenated at room temperature and atmospheric pressure. The

mixture was filtered and the filtrate was evaporated. Crystallization from ether yielded the ester *18*, m.p. 96° (500 mg, 100%). IR spectrum: 1735, 1370, 1265, 1190, 1100, 760 cm⁻¹. (Calcd. for C₁₂H₂₂O₄Cl₂, C, 50.17; H, 6.48. Found: C, 50.22; H, 6.50).

1,1-Ethylenedioxy-4-methyl-4-dichloromethyl-5-carboxy-cyclohexane (19)

A solution of 300 mg (9 × 10⁻⁴ mol) of ester *18* and of 10 cm³ of 10% potassium hydroxide in 1:1 ethanol: water was kept at room temperature for 12 h. The pH was adjusted to 8 with 10% hydrochloric acid and extracted with chloroform. The extract was dried and evaporated. Crystallization from acetone gave the acid *19* (220 mg) and the keto-acid *11* (30 mg). IR spectrum: 3450, 3200–2700, 1240, 1140, 1110, 1060, 750 cm⁻¹. (Calcd. for C₁₂H₁₈O₄Cl₂, C, 48.50; H, 6.10. Found: C, 48.29; H, 6.16).

Acknowledgements

The authors are grateful to the Regional Scientific Fund of Šumadija and Pomoravlje for supporting this work.

ИЗВОД

НОВИ СИНТЕТИЧКИ ПРИЛАЗ СЕСКВИТЕРПЕНСКОМ ЛАКТОНУ ВЕРНОЛЕПИМУ. СИНТЕЗА 6,6-ЕТИЛЕНДИТИО-10-МЕТИЛ-ПЕРХИДРОИЗОХРОМАН-3-ОН-а

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, СЛАВИЦА СОЛУЈИЋ и СЛОБОДАН СУКОДЈАК

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Универзитета у Београду и Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитета у Краљевцу

Покушај синтезе вернолепина, сесквитерпеноског лактона елементарног типа, путем који до сада није био коришћен, резултовао је у синтези синтона изохроманског типа који се може користити за даљи рад на начин предложен на слици 2.

Полазно једињење је био диенон 4 који је реакцијама естерификације, хидролизе и хидрогенације претворен у zasiћену кетокиселину 11. Иста киселина је преко тиокеталне киселине послужила за добијање тиокетал-алдехидне киселине, која редуктивном циклизацијом даје 6,6-етилендитио-10-метил-перхидроизохроман-3-он 14. Структура лактона је одређена на основу резултата спектралних анализа (IR, ¹H NMR, MS).

(Примљено 19. јула 1983)

REFERENCES

1. S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, A. T. McPhail, G. A. Sim, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3596 (1968); S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, *J. Org. Chem.* **34**, 3903 (1969)
2. S. M. Kupchan, M. A. Eahin, A. M. Thomas, *J. Med. Chem.* **14**, 1147 (1971)
3. P. A. Grieco, N. Nistizawa, S. D. Burke, N. Marinović, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1612 (1976)
4. S. Danishefsky, *9th International Symposium on the Chemistry of Natural Products*, Ottawa Canada, June 1974 (Abstract 29G)
5. H. Wynberg, *Chem. Rev.* **60**, 169 (1960)
6. A. J. Waring, *Adv. Alicyclic Chem.* **1**, 129 (1966)
7. J. Hine, J. M. van der Veen, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6446 (1959)
8. K. Auwers, F. Winternitz, *Ber.* **35**, 465 (1902) K. Auwers, G. Keil, *Ibid.* **35**, 4207 (1902)
8. H. Stetter, J. Mayer, *Chem. Ber.* **92**, 2664 (1959)
9. E. Wenkert, F. Haviv, A. Zeitlin, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 9 (1969)
10. P. A. Kropcho, J. A. Lovey, *Tetrahedron Letters* **12**, 957 (1973)
11. T. E. Stevens, E. Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5627 (1956).

MULTISTAGE ALKALINE PERMANGANATE DEGRADATION OF A TYPE I KEROGEN

MIRJANA ĐORĐEVIĆ, ANDRÉ AMBLÈS* and DRAGOMIR VITOROVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Poitiers, Poitiers, France, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 5 September 1983)

In order to obtain evidence on the relationship between kerogen structural types and the quantity and nature of their oxidation products, the products of multistage, 25-step, alkaline permanganate degradation of a type I kerogen from a sample of Green River, Colorado shale, have been studied qualitatively and quantitatively. A high yield of oxidation products was obtained (76.38% based on original kerogen): 0.86% of neutrals and bases, 24.32% of ether-soluble acids, and 51.20% of precipitated, ether-insoluble acids. The ether-soluble acids and the soluble products of further controlled permanganate degradation of precipitated acids were found to consist of saturated unbranched C₈-C₂₄ α,ω -dicarboxylic and C₁₀-C₂₄ monocarboxylic acids as major oxidation products. The yield of alkane-tricarboxylic (C₈-C₁₄) and tetracarboxylic (C₁₀-C₁₄) acids, was noticeable. Isoprenoid acids (C₁₄-C₂₀, except C₁₈) were less important but still significant components. Hence, alkaline permanganate multistage degradation of the examined type I kerogen produced saturated long-chain normal aliphatic acids as main oxidation products with subordinate proportion of alkane-polycarboxylic acids as possible oxidation products of alicyclic and/or heterocyclic structures.

In kerogen structural studies, problems arising from complexity, inhomogeneity and diversity of kerogens, as well as from formational variations, have often lead to disputatious structural interpretations¹⁻³. One of the main reasons for controversial conclusions concerning the structure of kerogens has probably been a different provenance and hence a different chemical nature of the shale samples that were investigated by different authors. Therefore, an attempt was made to define and generalize the relationship between the structural type of kerogens and the yields and the compositions of their oxidation products obtained under identical experimental conditions.

For this purpose a number of kerogens of different geographic origin and of different chemical nature, however defined on the basis of atomic H/C-O/C ratio^{4,5}, have been studied using the alkaline permanganate degradation method. An extensive and systematic study of the relationship between the kerogen structural type and the quantity and nature of the products of its multistage oxidative degradation has been undertaken.

In this paper results of investigation of a type I kerogen from the Green River shale, Colorado, USA, will be reported.

A careful, twenty-five-step alkaline permanganate degradation of the kerogen concentrate from this shale sample was carried out. The examination of

the products, obtained in a very high total yield (ca. 76% based on original organic matter), consisted in:

(a) Capillary gas chromatographic (GC) and gas chromatographic-mass spectrometric (GC-MS) analysis of the methyl esters of ether-soluble acids; and

(b) Further controlled, stepwise alkaline permanganate oxidation of precipitated, ether-insoluble acids, followed by GC-MS analysis of the ether-soluble acids thus obtained.

EXPERIMENTAL

The sample of the Green River shale, IFP no. 15409, was obtained from the Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, France. The sample originated from a mine near Rifle, Colorado, 15 m under the Mahogany ledge.

The kerogen concentrate has been prepared by treatment of the powdered shale with hydrochloric acid (1:3) at 70°C, followed by a 50 h Soxhlet extraction of the washed and dried residue with an azeotropic mixture of benzene and methanol. The kerogen concentrate contained 48.96% ash and 49.61% kerogen, consisting of 77.39% carbon, 10.26% hydrogen, 3.10% nitrogen and 9.25% O + S (by difference). The atomic H/C and O/C ratios were 1.59 and 0.09, respectively, corresponding to type I kerogen.

The kerogen concentrate (5.3090 g, containing 2.6338 g kerogen) was oxidized in 25 steps with 0.5 g KMnO_4 per step in 100 cm^3 of 1% KOH, according to the degradation scheme as described by Amblys *et al.*² Prior to addition of each new 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°.

At the end of each oxidation stage, established by disappearance of the violet and green colours, the remaining solids involving the residual kerogen concentrate and MnO_2 were separated by centrifugation and washed thoroughly with 0.5% KOH to remove all oxidation products.

Following every five steps, the MnO_2 was removed by treatment of the solid residue with an excess of a solution of oxalic acid and thorough rinsing with distilled water. The last oxidation mixture was treated in a similar way. The washed final solid residue was dried at 80° and analyzed for organic matter.

The first two portions of permanganate were reduced in relatively short period of time. The reduction periods showed a gradual increasing trend (Fig. 1) up to the final oxidation step. However, at regular five-step intervals, the reduction periods of the steps following the removal of MnO_2 were shorter compared to the preceding degradation steps. Since oxalic acid had been quantitatively removed, this was probably the result of increased reactivity of purified kerogen concentrate.

The last, twenty-fifth portion of reagent was not fully reduced even after 30 h, indicating final oxidation of the kerogen.

The products from each five steps were collected and five fractions of products (marked 1-1 to 1-5) were thus obtained. These five fractions were separately worked up according to the scheme described earlier^{2,3}.

Three types of products were obtained from each of the five fractions: neutrals and bases, ether-soluble acids, and precipitated, ether-insoluble acids.

Investigation of soluble acids

The soluble acids were methylated with ethereal diazomethane. The esters were analyzed by capillary GC, and identified by GC-MS.

The GC separations were performed in a gas chromatograph Packard Model 427, using a 25 m fused silica WCOT CP Sil 5 (0.16 μm) capillary column, coupled to an integrator-cal-

culator Spectra Physics „System 1”. The temperature of the column was programmed from 70° (10 min isothermally) to 600° (5 min isothermally) at 2° min⁻¹.

The GC-MS analyses were carried out with a system consisting of a gas chromatograph Perkin-Elmer Sigma 3 coupled to a mass spectrometer Kratos MS 25. The GC column was also temperature-programmed from 70 to 300° at 2° min⁻¹, and a He (carrier gas) flow rate of 1 cm³ min⁻¹. The mass spectra were recorded for all the separated significant peaks.

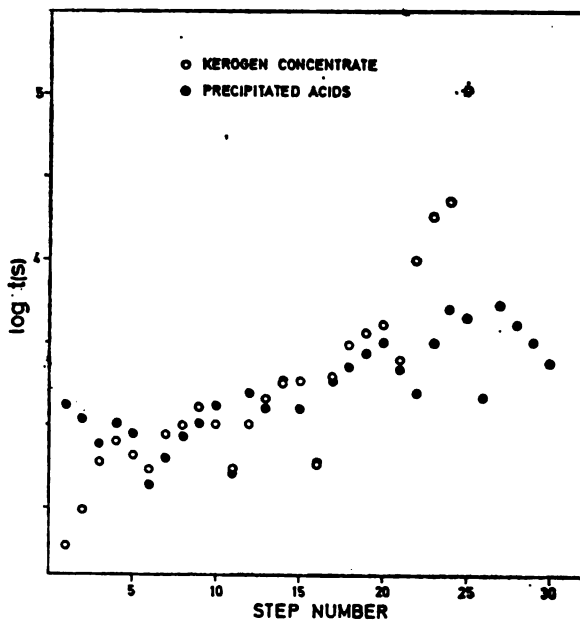


Fig. 1. Duration of single degradation steps ($\log t(s)$ = \log time in seconds).

In most cases identifications of individual components were accompanied by comparison of the mass spectra obtained with available mass spectra of authentic compounds.

Further oxidation of precipitated acids

The precipitated acids from the five fractions (1.3486 g) were combined by dissolving in 1% KOH at 75°. The acids were reprecipitated by acidification with hydrochloric acid (1:1). The yield of combined precipitated acids was 1.2490 g (92.61%). These acids consisted of 70.29% carbon, 9.37% hydrogen, 4.55% nitrogen, and 15.79% oxygen (by difference).

An aliquot of 1.0010 g was oxidized in 30 steps with small amounts (0.5 g) of KMnO_4 per step in 100 cm³ of 1% KOH. Prior to addition of each new portion of permanganate (0.5 g in 10 cm³ of aqueous solution), the acids were dissolved in the alkali solution, which was heated to the reaction temperature of 75°.

The reaction mixture obtained after reduction of each portion of the reagent was worked up according to the scheme shown in Fig. 2. The precipitated acids thus obtained were always further oxidized, in the next step, with a new portion of permanganate. The MnO_2 was reduced following each 5 steps.

The reduction periods gradually increased towards the final steps. However, they periodically dropped, probably as consequence of periodic removal of MnO_2 (Fig. 1). The reduction periods were very similar to those of the kerogen concentrate, indicating a similarity in the general type of structure of these two substrates.

The precipitated acids obtained in the last step (the oxidation not being complete) were washed and dried at 80°.

The soluble acids from each five steps were combined into six fractions (1P-1 to 1P-6). The acids were methylated with ethereal diazomethane and analyzed by capillary GC. For GC-MS analysis the methyl esters were combined into two fractions, marked 1P-1-3 and 1P-4-6 (1-15th and 16-30th steps, respectively).

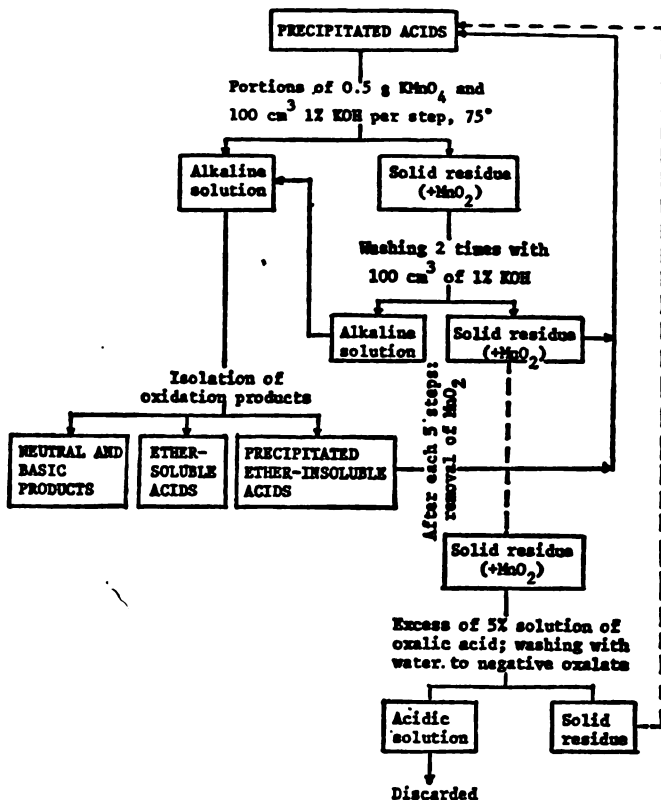


Fig. 2. Isolation of oxidation products from the precipitated acids.

RESULTS

Degradation of the kerogen concentrate

The rate of permanganate oxidation, based on one gram of kerogen, is presented in Fig. 3a. Twenty-five steps were necessary for complete degradation of the kerogen and a total amount of almost 12.5 g KMnO_4 was consumed (4.74 g per gram of kerogen). Approximately 23 h were needed for the twenty-four steps. As already mentioned, in the twenty-fifth step, which lasted 30 h, the KMnO_4 was not fully reduced.

The yields of products in the five oxidation stages are shown in Fig. 4.

The total yields of neutrals and bases, ether-soluble acids, and precipitated acids were 0.86%, 24.32%, and 51.20%, respectively, relative to the original organic matter, the total yield being 76.38%. The participation of neutrals and bases, ether-soluble acids, and precipitated acids in the total degradation products

was 1.13%, 31.84%, and 67.03%, respectively. The ratio of insoluble VS soluble acids was 2.1.

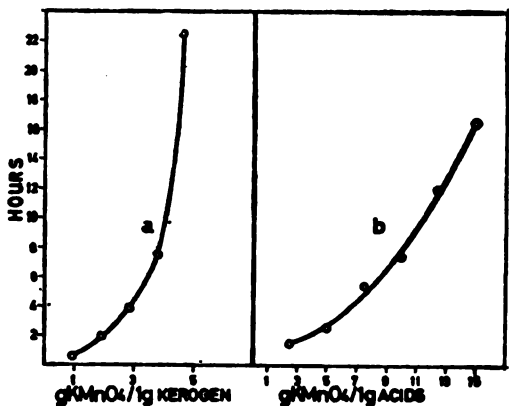


Fig. 3. Rate of permanganate oxidation, based on one gram of kerogen (a) and precipitated acids (b).

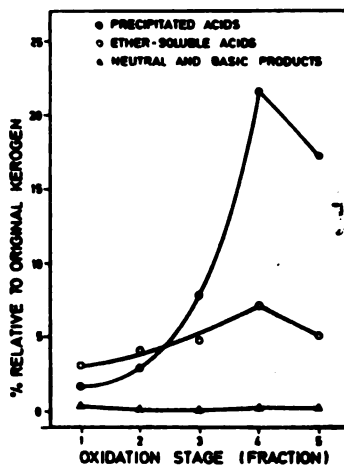


Fig. 4. Yields of products in various oxidation stages.

The solid residue in the final step (2.2164 g) did not contain organic matter.

A blank experiment was carried out for 48 h, with total amounts of reagents corresponding to five steps. Only 2.2 mg of ether-soluble acids were obtained. GC analysis of these acids in the form of their methyl esters revealed a number of minor components.

Ether-soluble acids

One of the gas chromatograms of the ether-soluble acids in the form of their methyl esters is given as example in Fig. 5.

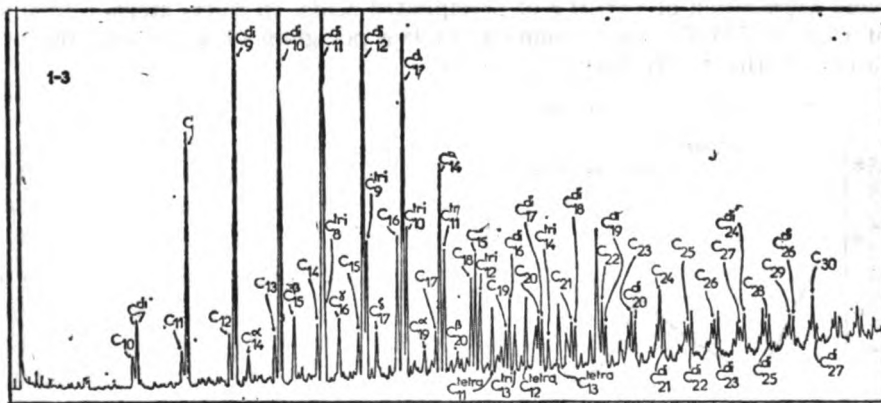


Fig. 5. Gas chromatogram of ether-soluble acids 1-3, in the form of methyl esters (stage 3). C_x^{di} denotes saturated normal α,ω -dicarboxylic acids, $C_x^{\alpha-\beta}$ isoprenoid acids, C_x^{tri} alkane-tricarboxylic, and C_x^{tetra} alkane-tetracarboxylic acids.

The GC-MS analysis of the various fractions revealed the presence of saturated normal α, ω -dicarboxylic acids (C_6 - C_{27}), isoprenoid acids C_{14} - C_{20} (except C_{18}), alkane-tricarboxylic acids C_8 - C_{14} , and alkane-tetracarboxylic acids C_{10} - C_{14} (Table I).

TABLE I. Ether-soluble acids obtained by oxidation of type I kerogen from Green River (Colorado) shale

Fraction	<i>n</i> -Monocarboxylic	α, ω -Dicarboxylic	Isoprenoid	Alkane-tricarboxylic	Alkane-tetracarboxylic
From kerogen					
1-1	C_{11} - C_{18}	C_6 - C_{28}	C_{15}^{β} ; C_{16}^{γ} ; C_{19}^{α}	C_8 - C_{14}	C_{10} - C_{13}
1-2	C_{10} - C_{23}	C_7 - C_{19}	C_{14}^{α} - C_{17}^{β}	C_8 - C_{13}	C_{10} - C_{13}
1-3	C_{10} - C_{30}	C_7 - C_{27}	C_{14}^{α} - C_{17}^{β} ; C_{19}^{α} ; C_{20}^{β}	C_8 - C_{14}	C_{11} - C_{13}
1-4	C_{10} - C_{30}	C_7 - C_{27}	C_{14}^{α} - C_{17}^{β} ; C_{19}^{α} ; C_{20}^{β}	C_8 - C_{14}	C_{11} - C_{14}
1-5	C_{10} - C_{23}	C_7 - C_{18}	C_{14}^{α} - C_{17}^{β} ; C_{19}^{α} ; C_{20}^{β}	C_{10} ; C_{11}	C_{13}
From precipitated acids					
1P-1-3	C_{10} - C_{24}	C_7 - C_{24}	C_{14}^{α} - C_{17}^{β}	C_{11}	C_{11} - C_{13}
1P-4-6	C_{10} - C_{18}	C_7 - C_{18}	—	C_8 - C_{11}	—

There was no marked difference in the compositions of the ether-soluble acids from the five oxidation stages.

Oxidation products from precipitated acids

The rate of permanganate oxidation of precipitated acids, based on one gram of the acids, is shown in Fig. 3b. Thirty steps were not sufficient for complete degradation of 1.0010 g of precipitated acids. In thirty steps, a total amount of 15 g of $KMnO_4$ was consumed (14.98 g per gram of acids) and the total duration of the thirty steps was 17 h.

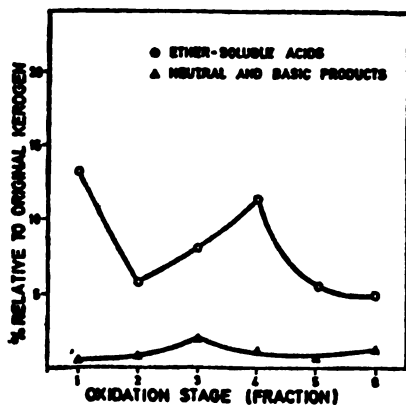


Fig. 6. Yields of products obtained in various stages by oxidation of precipitated acids.

The yields of the products obtained in the 30-step degradation of the precipitated acids are shown in Fig. 6. The total yields of neutrals and bases and ether-soluble acids were 11.22% and 96.56%, respectively, relative to the original precipitated acids. The yield of precipitated acids in the thirtieth step was 0.0527 g (5.26%). The gas chromatogram of one of the fractions is shown as example in Fig. 7.

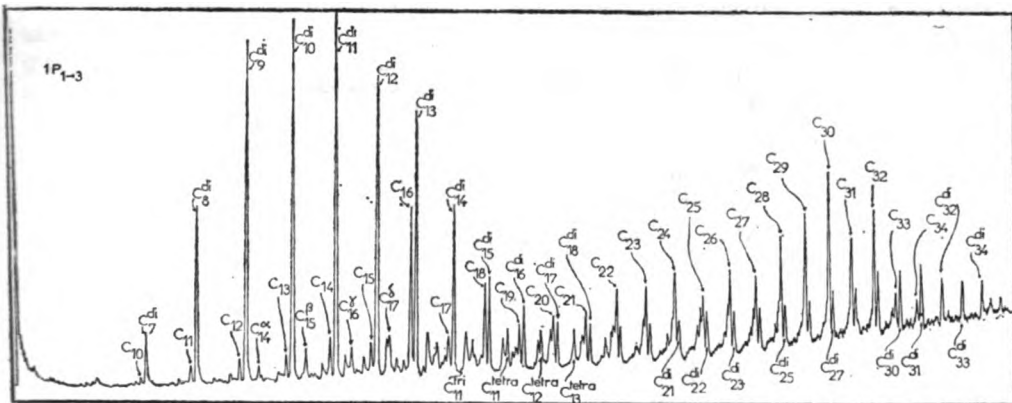


Fig. 7. Gas chromatogram of ether-soluble acids 1P-1-3, obtained by oxidation of precipitated acids (stages 1-3), in the form of methyl esters. Denotations are the same as in Fig. 5.

The GC-MS analyses of the two fractions of ether-soluble acids revealed the presence of saturated normal C₁₀-C₃₄ monocarboxylic acids, saturated normal C₇-C₃₄ α , ω -dicarboxylic acids, C₁₄-C₁₇ isoprenoid acids, C₈-C₁₁ alkane-tricarboxylic, and C₁₁-C₁₃ alkane-tetracarboxylic acids (Table I).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The main purpose of this paper was to obtain evidence on the relationship between a kerogen of type I and the nature and yield of the products of its oxidative degradation. The choice of experimental conditions, aimed at obtaining high yields of oxidation products with retained kerogen structural characteristics, was based on recent kerogen degradation experience^{2,3}. The same experimental conditions are planned to be used in studies of kerogens of other structural types.

A twenty-five-step alkaline permanganate degradation of the Green River shale type I kerogen, described in this paper, resulted in very high yield of oxidation products, 76.38% based on the original organic matter. The ratio of precipitated (ether-insoluble) VS ether-soluble acids was 2.1.

Somewhat lower total yield of oxidation products (76.38% VS 81.55%) and a lower ratio of precipitated VS ether-soluble acids (2.1 VS 5.8), compared to the degradation of the kerogen concentrate of another sample of Green River shale³, is probably a consequence of a higher KMnO₄ to kerogen ratio used in

this paper (2.6338 g VS 4.9530 g of initial kerogen, respectively), and hence a smaller number of oxidation steps (25 VS 39, respectively).

The major components in the fraction of ether-soluble acids (24.32% yield) were found to be the saturated unbranched α, ω -dicarboxylic acids (C_6 - C_{27}). Among them, the most abundant were the acids in the range C_7 - C_{18} . The relative abundance of individual members in this range of dicarboxylic acids is shown in Fig. 8. In all five fractions the most abundant component was the C_{10} saturated normal α, ω -dicarboxylic acid.

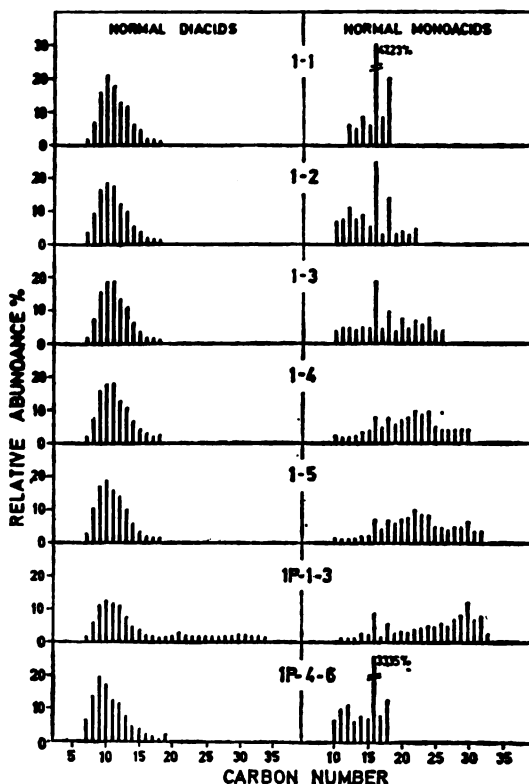


Fig. 8. Distribution of saturated normal α, ω -dicarboxylic and monocarboxylic acids in various stages of oxidation of kerogen and precipitated acids.

The relative participation of α, ω -dicarboxylic acids in the total mixture of ether-soluble acids in the five oxidation stages gradually decreased from approximately 70% to *ca.* 35%, and the proportion of normal monocarboxylic acids increased from *ca.* 10% up to more than 55%. The total yield of these two classes of acids was very high and remained fairly constant through the five oxidation stages (70–80%).

The range of obtained saturated normal monocarboxylic acids changed significantly, as illustrated in Fig. 8. The C_{16} maximum in the first three stages moved to a maximum in the range C_{22} - C_{24} with the fourth and fifth fractions.

The yield of alkane tri- and tetracarboxylic acids was noticeable, particularly in the first three oxidation stages. Their range did not change substantially except in the fifth fraction which contained very small amounts of this type of oxidation products. Isoprenoid acids, in a relatively constant C₁₄-C₂₀ range, were less important but still significant components.

Keto-acids and aromatic acids were not identified in the fraction of ether-soluble acids.

The evidence obtained from ether-soluble acids, i.e. predominance of saturated unbranched α, ω -dicarboxylic acids of high molecular mass ($>C_7$), together with smaller but significant yields of saturated normal monocarboxylic acids ($>C_{10}$) and isoprenoid acids, suggested a predominantly open-chain, cross-linked and branched aliphatic structure. However, the presence of the alkane-tri- and -tetracarboxylic acids in the oxidation products indicated that alicyclic and/or heterocyclic rings were probably also involved in the long-chain aliphatic structure.

Oxidation products of the precipitated acids were also obtained in very high total yield in the form of ether-soluble acids (96.56%, based on original precipitated acids). Again, saturated unbranched α, ω -dicarboxylic (C₇-C₃₄) and saturated normal monocarboxylic (C₁₀-C₃₄) acids were found to be the major oxidation products, particularly the dicarboxylic acids. Isoprenoid acids and alkane-polycarboxylic acids were also present but in much smaller range and quantity. Hence the major constituents of the degradation products of the precipitated acids were shown to be similar to the ether-soluble degradation products of the kerogen concentrate.

Therefore, taking into account the high yields of oxidation products and their prevailing saturated long-chain aliphatic structure, a predominantly open-chain, cross-linked and branched aliphatic structure is suggested for the type I kerogen from the examined Green River shale sample. Smaller participation of alkane-tri- and alkane-tetracarboxylic acids, indicated a relatively limited presence of alicyclic and/or heterocyclic rings in the long-chain aliphatic structure of this kerogen.

This structural interpretation, based on kerogen oxidative degradation products, corroborates the definition of the chemical nature of type I kerogen based on atomic H/C-O/C ratio^{4,5}, outlining a substantially aliphatic structure with low content of polyaromatic nuclei and heteroatomic bonds.

The general findings in the degradation of the type I Green River shale kerogen, observed in this paper, were similar to those described earlier^{2,3}, obtained in the study of the kerogen from another sample of Green River shale, which, however, according to H/C-O/C ratio could also have been classified as type I kerogen. Similar ranges and yields of the main degradation products were obtained from both shale samples. Nevertheless, some differences were observed. For example, keto-acids, aromatic acids and branched dicarboxylic acids were absent in the oxidation products obtained in this work. The observed differences, however, may be a consequence of somewhat different experimental conditions used in the two studies.

The fact that ¹³C NMR studies of the Green River shale samples have indicated the presence of a significant amount of aromatic carbon^{6,7} suggests that aqueous solutions, remaining after extraction of oxidation products, should be searched for aromatic acids or any other kerogen oxidation products which might have been soluble in water.

In conclusion, experiments with kerogen of type I suggest that saturated high molecular mass open-chain acids are the main oxidation products, obtained in very high yields upon controlled oxidative degradation. Alkane-tri- and alkane-tetracarboxylic acids, as possible oxidation products of isolated alicyclic and/or heterocyclic structure, are obtained in much smaller yields. Variations in the yields of some other minor oxidation products, such as branched dicarboxylic acids and keto-acids, may be expected, particularly when different experimental conditions are used.

Acknowledgements. The authors are grateful to Professor J. C. Jacquesy, Department of Chemistry, University of Poitiers, France, for his interest in this work, as well as to Dr. B. Durand, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, France, who kindly provided the shale sample used in this experiment. The technical assistance of Mrs. J. Joffre, University of Poitiers, is greatly appreciated. This work was supported in part by the Research Fund of the S.R. Serbia (Yugoslavia).

ИЗВОД

ВИШЕСТЕПЕНА ДЕГРАДАЦИЈА КЕРОГЕНА ТИПА I ПОМОЋУ АЛКАЛНОГ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА

МИРЈАНА ЂОРЂЕВИЋ, ANDRÉ AMBLÈS* и ДРАГОМИР ВИТОРОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и ИХТМ, Београд, и *Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Поашијеу, Француска*

У оквиру проучавања односа између структурног типа керогена и количине и природе њихових оксидационих производа, испитивани су, квалитативно и квантитативно, производи вишестепене (25 ступњева) деградације алкалним перманганатом керогена типа I из једног узорка Green River-шкриљца из Колорада. Добивен је висок принос деградационих производа (76,38% рачунато на полазну количину керогена): 0,86% неутралних и базних производа, 24,32% киселина растворних у етру и 51,20% сталожених киселина, нерастворних у етру. Нађено је да смесе киселина растворних у етру, као и растворни производи добивени даљом контролисаном деградацијом сталожених киселина, садрже, као главне оксидационе производе, zasiћене нормалне C_6-C_{24} α,ω -дикарбонске киселине и $C_{10}-C_{34}$ монокарбонске киселине. Запажен је био и принос алкан-трикарбонских (C_8-C_{14}) и алкан-тетракарбонских ($C_{10}-C_{14}$) киселина. Изопреноидне киселине ($C_{14}-C_{20}$, изузев C_{18}) добивене су у мањој количини. Према томе, при вишестепеној деградацији испитиваног керогена типа I помоћу алкалног раствора перманганата добивене су zasiћене нормалне алифатичне киселине дугог низа као главни оксидациони производ, са мањим количинама алкан-поликарбонских киселина као могућних оксидационих производа алицикличких и хетероцикличких структура.

(Примљено 5. септембра 1983)

REFERENCES

1. D. Vitorović, in „Kerogen, Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks” B. Durand, ed., Editions Technip, Paris 1980, p. 301
2. A. Ambès, M. V. Đuričić, D. Vitorović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 275 (1981)
3. A. Ambès, M. V. Đuričić, Lj. Đorđević, D. Vitorović, in „Advances in Organic Geochemistry 1981”, M. Bjorøy et al., eds., John Wiley, Chichester 1983, p. 554
4. B. P. Tissot, D. H. Welte, „Petroleum Formation and Occurrence”, Springer-Verlag, Berlin 1978, p. 142
5. B. Durand, J. C. Monin, in „Kerogen, Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks”, B. Durand, ed., Editions Technip, Paris 1980, p. 113
6. D. Vitorović, D. Vučelić, M. J. Gašić, N. Juranić, S. Macura, *Org. Geochem.* **1**, 89 (1978)
7. D. Vučelić, N. Juranić, D. Vitorović, *Fuel* **58**, 759 (1979).

APPLICATION OF CHEMICAL METHODS FOR SELECTIVE PARTIAL
HYDROLYSIS OF PHEASANT (*PHASIANUS COLCHICUS* L.)
HEMOGLOBIN

BOJANA I. GRUJIĆ-INJAC, BILJANA V. VUCELIĆ and NATALIJA M. KRUSČIĆ

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 6 September 1983)

The rate of hydrolysis of the aspartyl-proline peptide bond, as well as of the methionyl bond of pheasant hemoglobin was investigated. Two series of experiments were performed: in the first one the rate of the Asp-Pro peptide bond hydrolysis was controlled by N-terminal Pro determination and the Pro-peptide isolation; in the second one the rate of the methionyl-peptide bond cleavage by cyanogen bromide was controlled by homoserine lactone determination. It was established that the Asp-Pro bond is being slowly hydrolysed with HCOOH at room temperature, regardless of the presence of GuaHCl. Even after 12 h it was not possible to identify Pro as the N-terminal amino acid. Hydrolysis, carried out at 42°C, was much faster and reached a maximum (70 or 84%) after 72 h. Reliable results were obtained through the cyanogen bromide cleavage of the methionyl peptide bond, performed with a 50-fold molar excess of BrCN over the methionine present, in 70% HCOOH, at room temperature, for 4 h (yield 84%). Due to the low temperature and short reaction time, no Asp-Pro bond hydrolysis was detected. After a series of experiments with the separated, native and carboxymethylated chains as well as with the whole globin, a fast method was worked out for quantitative separation, purification and identification of each of the eight cyanogen bromide peptides. In that manner a method for rapid isolation of the overlap peptides which can be applied to other bird hemoglobins was introduced.

The isolation of overlap peptides, used for sequence check and smaller fragments ordering over the protein molecule, is an important step in determining the primary structure of proteins. For that purpose, methods which provide longer fragments (20—50 amino acids) are particularly suitable. These fragments are the result of the cleavage of the peptide bond formed from rare amino acids such as: tryptophan, tyrosine, histidine¹⁻⁴, methionine⁵⁻⁹ etc. The same can be achieved by a limited acid hydrolysis¹⁰⁻¹² or by the application of proteolytic enzymes.

In order to obtain pheasant hemoglobin overlap peptides — in view of the fact that it contains 6 Met^{14,15} — we decided to apply cyanogen bromide cleavage⁵. Since the conditions for cyanogen bromide cleavage differ from protein to protein, the methods applied to the separation and purification of the produced peptides depend on their sequence. As the aim of this investigation was to find the most suitable conditions for selective quantitative cyanogen bromide cleavage of pheasant hemoglobin and the shortest possible procedure for the obtained peptides separation and purification, and since cyanogen bromide cleavage is always performed in strong acidic media in which hydrolysis of the sensitive Asp-Pro bond is possible, we have also studied the conditions of this bond cleavage.

RESULTS AND DISCUSSION

Three genetic components of the hemoglobin and their α - and β -chains were obtained from the blood of adult pheasants (*Phasianus colchicus* L.) according to the methods previously described^{14,15}. In order to protect SH-groups, aliquots of the isolated α_I , α_{II} and β -chains were carboxymethylated.¹⁵

All avian and mammalian hemoglobins investigated thus far at position 94–95 in α -chains and at position 99–100 in β -chains, contain the Asp-Pro sequence which can be hydrolysed in 80% formic acid^{10–12}. As cyanogen bromide cleavage takes place under the same conditions, the rate of the hydrolysis of the Asp-Pro bond (of both native and carboxymethylated chains) was the first to be studied. It was achieved by dissolving the proteins in 70% formic acid, adding 6 mol/dm³ GuaHCl to the number of samples and leaving the solutions in closed vessels for 96 hours at 25° in one case, and at 42° in the other. Every 12 hours the reaction course was controlled by N-terminal proline determination (according to the Dansyl method) in an aliquot of the reaction mixture. Chromatography of the aliquot on Sephadex G-50 was also performed. After 12 h no N-terminal proline was detected at 25°. Positive results were obtained from 24 h onwards. It was determined by quantitative Pro-peptide separation that the Asp-Pro bond hydrolysis developed a little faster in the presence of GuaHCl. After 96 h 38%, i.e. 44% of Asp-Pro bonds was hydrolysed (Fig. 1).

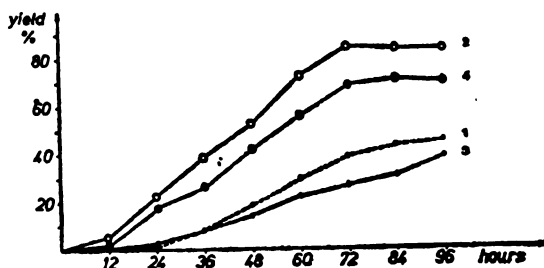


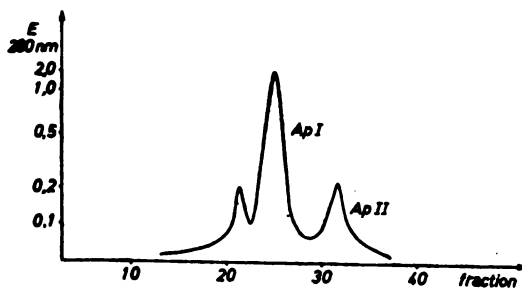
Fig. 1. Yield of the cleavage at 25 and 42° of the Asp-Pro bond in the β -chain of pheasant Hb, calculated after the analysis of the aliquot of the separated peptides. 70% Formic acid in 6 mol/dm³ GuaHCl at 25° (1) and at 42° (2); 70% Formic acid at 25° (3) and at 42° (4).

The hydrolysis of the Asp-Pro bond at 42° was much faster. After 12 h the presence of the N-terminal proline was detected. After 72 h the maximum of Pro-peptide was achieved: 70%, i.e. 84% (Fig. 1). Analogous results were obtained for the α_I as well as for the β -chain, testing both native and carboxymethylated forms. On the basis of the results obtained we concluded that the reaction time of cyanogen bromide cleavage should be shortened below 12 h, if possible, in order to avoid Asp-Pro bond hydrolysis. On the other hand, in order to isolate the C-terminal Pro-peptide, which turned out to be especially suitable for the β -chains sequencing, satisfactory results can be obtained only when the chain is incubated with 70% HCOOH in 6 mol/dm³ GuaHCl and then chromatographed on Sephadex G-50 under condition given in Fig. 2.

The conditions most commonly used for cyanogen bromide cleavage are: 70% HCOOH or 0.1 mol/dm³ HCl (rarely 70%, or anh. CF₃COOH), temperature 20–30°, reaction time 20–24 h and excess of BrCN (30–300 mol). As hydrolysis of the Asp-Pro bond is possible under these conditions, an attempt was made to find conditions which would provide as good yields of cyanogen bromide pep-

tides as possible in the shortest possible reaction time. Investigations were made with native α_1 -chain (which contains 4 methionines) and β -chain (which contains 1 methionine). The concentration of the solution was 20 mg of protein per ml 70% HCOOH and 50-fold molar excess of BrCN over the methionine present.

Fig. 2. Separation of the Asp-Pro bond hydrolysis products of the β -chain of pheasant Hb on a Sephadex G-50 column (1.5 \times 162 cm); eluted with 10% HCOOH in 8 mol/dm³ urea; flow rate 5 ml/15 min.



The incubation was performed in a closed vessel, in the dark, at room temperature (22–24°) for 24 h. The course of the cyanogen bromide cleavage was traced by homoserine lactone determination in aliquots taken each hour at the beginning, and every 5 h later. Before sample application, in order to facilitate calculation, all the homoserine was converted into homoserine lactone by applying the Ambler method^{16,17}. As the obtained results showed that in both cases the cyanogen bromide cleavage was completed in 3–4 h, subsequent incubations were performed in 4 h, which enabled us to avoid Asp-Pro bond hydrolysis. In the case of native globin, 0.02% β -mercaptoethanol was added into the reaction mixture in order to avoid oxidation of sulphhydryl groups and the aggregation of the obtained peptides (Fig. 3).

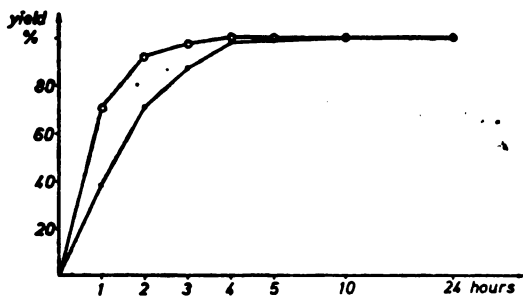


Fig. 3. Yields of the homoserine lactone calculated after the cyanogen bromide cleavage of α_1 (●) and β -chain (○) of pheasant Hb

As the main purpose of our experiments was to isolate and purify all cyanogen bromide peptides in the most economic way, the whole globin (without previous separation of genetic components, α and β -chains) was used as the starting material. The peptide mixture obtained after cyanogen bromide cleavage under the given conditions, which was expected to contain 8 peptides according to the amino acid analysis, was chromatographed on Sephadex G-50 and 5 fractions were identified. These fractions were heterogeneous and, according to the N-terminal amino acid analysis, contained at least 2 to 4 peptides (Fig. 4). That was why all the obtained fractions were rechromatographed. The purity of the obtained

fractions was controlled by Baglioni paper chromatography, high voltage electrophoresis, N-terminal amino acid determination, and amino acid analysis. For the purpose of identification, the following methods were utilized: spot test for histidine, tyrosine, arginine and tryptophan; manual Edman N-terminal sequence determination and comparison with tryptic peptide sequences.

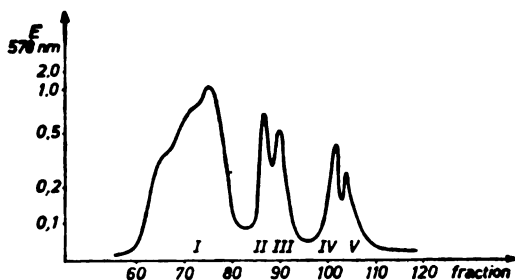
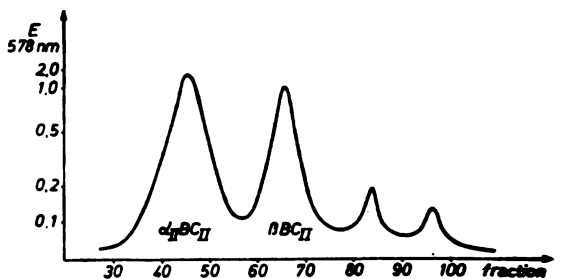


Fig. 4. Separation of the cyanogen bromide peptides of the native globine from pheasant Hb, on the Sephadex G 50 column (2.5×78 cm + 1.5×180 cm); eluted with 6 mol/dm³ AcOH in the presence of 0.02% β -mercaptoethanol; the flow rate was 3.9 ml/20 min; extinction recorded at 578 nm after alkaline hydrolysis.

By rechromatography of the fraction I on Sephadex G-50 with 6 mol/dm³ GuaHCl, two large peptides, $\alpha_{II}BC_{II}$ and βBC_{II} , were obtained (Fig. 5). Rechromatography of the fraction II on SP-Sephadex yielded medium size peptides:

Fig. 5. Rechromatography of the fraction I on a Sephadex G-50 column (1.5×170 cm); eluted with 6 mol/dm³ GuaHCl in 6 mol/dm³ AcOH in the presence of 0.02% β -mercaptoethanol; the flow rate was 2 ml/20 min; extinction recorded at 578 nm after alkaline hydrolysis.



βBC_I and $\alpha_I BC_{II}$ (Fig. 6).

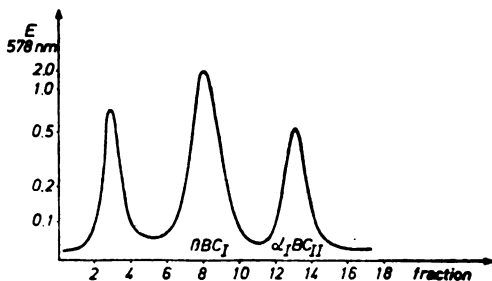


Fig. 6. Rechromatography of the fraction II on a SP-Sephadex C-25 column (0.9×21 cm); eluted with gradient 0.5–1 mol/dm³ pyridine-formate buffers pH 5.0–6.0; the flow rate was 4.8 ml/10 min; extinction recorded at 578 nm after alkaline hydrolysis

The four small peptides left, $\alpha_I BC_I$, $\alpha_I BC_{III}$, $\alpha_I BC_{IV}$ and $\alpha_{II} BC_I$, were isolated by preparative paper chromatography of fraction V. The yield of all the peptides was satisfactory (about 80%) with the exception of $\alpha_I BC_{III}$ (about 50%),

due to the previously reported stability of the Met-Ser bond¹⁷. The isolated cyanogen bromide peptides were identified on the basis of the data given in Tables I and II. As the purity of the isolated peptides is 90–98%, they are suitable for sequencing.

TABLE I. Amino acid composition of the purified cyanogen bromide peptides of pheasant haemoglobin

	α_1 BC _I		α_1 BC _{II}		α_1 BC _{III}		α_1 BC _{IV}		α_{II} BC _I		α_{II} BC _{II}		β BC _I		β BC _{II}	
	Analysis	Sequence	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S
Lys	3.2	3	3.5	4	1.3	1	2.6	3	2.6	3	8.5	9	2.4	2	8.6	9
His	0.9	1	1.8	2	1.8	2	0.8	1	1.2	1	8.2	9	1.2	1	5.5	6
Arg	1.0	1	1.3	1	1.2	1	0.9	1	1.3	1	2.4	2	2.1	2	2.7	3
Trp	0.8	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	3	0.7	1
Cys	—	—	—	—	0.9	1	—	—	—	—	1.5	2	0.9	1	1.3	2
Asp	2.5	2	6.4	6	4.2	4	2.4	2	3.1	3	8.6	8	4.6	4	9.5	10
Thr	—	—	2.8	3	—	—	1.2	1	1.1	1	7.1	8	2.8	3	4.1	3
Ser	0.8	1	3.6	4	2.8	3	1.7	2	0.8	1	6.6	6	3.8	4	4.9	4
Glu	8.6	8	3.5	3	3.4	3	2.4	2	4.1	4	5.8	5	5.6	5	6.2	6
Pro	—	—	2.7	3	1.0	1	1.2	1	—	—	4.2	5	3.2	3	2.8	3
Gly	1.2	1	4.8	4	—	—	1.3	1	2.9	3	6.8	6	4.6	5	5.0	3
Ala	5.7	6	3.6	4	2.4	2	4.9	5	6.0	6	12.2	11	7.4	7	9.2	9
Val	0.8	1	3.5	3	4.5	5	2.8	3	2.5	2	9.7	11	3.6	4	7.1	8
Met	1.2	1	1.0	1	1.0	1	—	—	0.7	1	—	—	0.9	1	—	—
Ile	0.4	1	0.8	1	0.8	1	—	—	1.7	2	5.4	6	2.6	3	3.6	4
Leu	2.5	3	3.8	4	5.5	6	2.3	2	1.9	2	13.1	13	6.6	7	10.1	11
Tyr	—	—	2.0	2	1.1	1	1.7	2	0.9	1	2.6	3	1.1	1	0.8	1
Phe	1.1	1	2.9	3	1.1	1	1.8	2	1.2	1	6.3	6	3.1	3	4.9	5
Sum	31.0	31	48.0	48	33.0	33	28.0	28	32.0	32	109.0	109	59.0	59	87.0	87

TABLE II. Characteristics of the cyanogen bromide peptides of pheasant hemoglobin

BrCN peptides	N-terminal amino acid	His	Tyr	Arg	Trp	N-terminal sequence	Overlapped tryptic peptides	Position in protein
α_1 BC _I	Leu	+	—	+	+	-Leu-Asn-Ala-	T ₃ -T ₄	α_1 2-31
α_1 BC _{II}	Phe	+	+	+	—	-Phe-Thr-Ala-	T ₈ -T ₁₀	α_1 32-79
α_1 BC _{III}	Ser	+	+	+	—	-Ser-Glu-Leu-	T ₁₀ -T ₁₂	α_1 80-112
α_1 BC _{IV}	Gly	+	+	+	—	-Gly-Lys-Asp-	T ₁₂ -T ₁₄	α_1 113-141
α_{II} BC _I	Val	+	+	+	—	-Val-Leu-Ser-	T ₁ -T ₃	α_{II} 1-31
α_{II} BC _{II}	Phe	+	+	+	—	-Phe-Ile-Thr-	T ₄ -T ₁₄	α_{II} 32-141
β BC _I	Val	+	+	+	+	-Val-His-Trp-	T ₁ -T ₆	β 1-58
β BC _{II}	Val	+	+	+	+	-Val-Arg-Ala-	T ₆ -T ₁₅	β 59-146

On the basis of the experiments performed, we may claim that a fast and economical procedure is being introduced which can be utilized for obtaining overlap peptides and is applicable to homologous hemoglobins of birds.

MATERIALS AND METHODS

Isolation of hemoglobin from blood of adult pheasant (*Phasianus colchicus* L.), α - and β -chains separation and carboxymethylation were performed according to the methods previously described^{14,15}.

Asp-Pro cleavage: 200 mg of protein was dissolved in 100 ml of 70% HCOOH, or 70% HCOOH/6 mol/dm³ GuaHCl. The cleavage was performed in a thermostated closed vessel at 25° or at 42°, for 96 h. Every 12 h 1 ml of the reaction mixture was used for N-terminal amino acid determination, according to the Dansyl method^{14,15}, and 10 ml of the mixture were fractionated on a Sephadex G-50 column (1.5 × 170 cm) with 10% HCOOH in 8 mol/dm³ urea.

BrCN cleavage: 200 mg of native globin was dissolved in 10 ml of 70% HCOOH containing 0.02% β-mercaptoethanol, and BrCN in a 50-fold excess was then added. The cleavage was performed in a closed vessel, in the dark, at room temperature, for 24 h. The course of the cleavage was traced by homoserine lactone determination in aliquots taken each hour during the first 5 hours, and later, after 10 and 24 h. For that purpose, 1 ml of the reaction mixture was diluted with 10 ml of water, concentrated in the rotavapour and freeze-dried. After addition of CF₃COOH, the solution was left at 20° for 1 h, diluted with water and lyophilized. After dissolving in the buffer, it was applied on a short column of the Beckman Unichrom amino acid analyser.

Alkaline hydrolysis: to 50–200 μl of each fraction 1 ml of 2.5 mol/dm³ NaOH was added. The solution was hydrolysed at 100–105°. The cooled hydrolysate was neutralized with 1 ml of 30% CH₃COOH, and 1 ml of the ninhydrin reagent (6 g of ninhydrin + 2 g of hydrindantin + 750 ml of Cellosolve + 250 ml of 4 mol/dm³ sodium acetate buffer, pH 5.5) was then added. After heating at 100°, during 15 min, the extinction was recorded at 578 nm.

Paper chromatography: For analytical purposes ascending chromatography on Whatman N° 1 paper (16 × 18 cm) with the system: *n*-butanol – acetic acid – water (40 : 10 : 50) was applied. The chromatogram was developed with 0.1% ninhydrin in ethanol at 100°. Spot tests were performed: according to the Frank method for histidine²⁰, Ascher method for tyrosine²¹, Gottlieb method for arginine²², and Kleinschmidt and coworkers method for tryptophan²³. Preparative chromatography was performed on Whatman N° 3 paper (15 × 30 cm) using the same eluent and reagents.

High voltage electrophoresis: 0.01–0.1 nmol of peptide mixture was applied on Whatman N° 1 paper (36 × 36 cm) in shape of the line 1.5 cm long. Conditions used were: pyridine acetate buffer pH 5.4, 3000 V, 60 mA, 2 h. After drying at 80° the same reagent applied for the chromatogram development was used.

N-terminal amino acid determination, *N*-terminal sequence determination and amino acid analysis were performed according to the previously reported methods^{14,15}.

*

Acknowledgements. We wish to express our sincere thanks to Prof. Dr. G. Braunitzer and Dr. J. Godovac-Zimmermann, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried bei München F. R. Germany, for helpful discussions. We would like to thank Mr. P. Kostić for the amino acid analysis. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ПРИМЕНА ХЕМИЈСКИХ МЕТОДА ЗА СЕЛЕКТИВНУ ПАРЦИЈАЛНУ ХИДРОЛИЗУ ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА (*Phasianus colchicus* L.)

БОЈАНА И. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ, БИЉАНА В. ВУЧЕЛИЋ и НАТАЛИЈА М. КРУШЧИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду, б. бр. 550, 11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

За одређивање примарне структуре протеина од изузетног је значаја добивање такзованих преклопних пептида ради провере секвенце и распореда мањих фрагмената унутар протеинског молекула. У ту сврху посебно су погодне методе помоћу којих се добивају већи фрагменти (20–50 аминокиселина). Такви фрагменти добивају се раскидањем пептидне везе коју граде мање заступљене протеинске аминокиселине (Trp, Tyr, His, Met), као и ограничена хидролиза помоћу киселина или протеолитичких ензима. Ради добивања преклопних пептида хемоглобина фазана одлучили смо се за бромцијанидно разлагање¹⁴, с обзиром да Hb фазана садржи укупно 6 Met^{14,15}. Услови под којима се ради бромцијанидно разлагање варирају од протеина до протеина, а методе за одвајање и пречишћавање добивених фрагмената зависе у многоме од њихове секвенце. Циљ овог рада је био да се

нају најповољнији услови за селективно квантитативно бромцијанидно разлагање хемоглобина фазана и што краћи пут за одвајање и пречишћавање добивених пептида. Како се бромцијанидно разлагање увек ради у киселој средини може доћи и до хидролизе осетљиве Asp-Pro везе, па су проучени и услови под којима се Asp-Pro веза разлаже код Hb-фазана. Брзина хидролизе Asp-Pro везе праћена је одређивањем N-терминалног Pro и изоловањем Pro-пептида. Утврђено је да се Asp-Pro веза споро хидролизује на собној температури, тако да се ни после 12 часова није могао доказати Pro као N-терминална аминокиселина. Хидролиза на 42° је знатно бржа и достиже свој максимум после 72 часа (сл. 1). Одвајање тако добивених пептида с успехом је извршено на Sephadex-y G-50 са 10% мрављом киселином у 8 mol/dm³ карбамиду (сл. 2). Брзина раскидања метионил-пептидне везе помоћу бромцијанида праћена је одређивањем хомосеринлактона у реакционој смеси. Добри резултати добивени су радећи у 70% мрављој киселини са 50-струким вишком ВгCN на собној температури у току 4 часа (принос 84%) (сл. 3). С обзиром на краткоћу времена и ниску температуру, при раду није запажена хидролиза Asp-Pro везе. После низа огледа са одвојеним, нативним и карбоксиметиллованим низовима, као и укупним хемоглобином, разрађена је метода за брзо и квантитативно одвајање свих осам бромцијанидних пептида чија је чистоћа проверена и извршена идентификација. Као полазни материјал употребљен је укупан хемоглобин фазана (без одвајања компонената и низова). После бромцијанидног разлагања смеса добивених фрагмената одвајана је на Sephadex-y G-50 (сл. 4), а поједине фракције су рехроматографисане на Sephadex-y G-50 у дисоцијационој средини 6 mol/dm³ GuaHCl (сл. 5), SP-Sephadex-y (сл. 6) и препаративном хроматографијом на хартији. Чистоћа добивених фракција проверена је хроматографијом на хартији, високонапонском електрофорезом, одређивањем N-терминалних аминокиселина и аминокиселинском анализом. За идентификацију, поред тога, послужиле су и спот-реакције за His, Tyr, Arg и Trp, одређивање N-терминалне секвенце мануелном Edman-овом методом и поређење са секвенцама трипсијских пептида (табл. I и II). На описани начин дата је брза и економична метода за добивање преклопних пептида која се може применити, с обзиром на хомологију, и на друге хемоглобине птица.

(Примљено 6. септембра 1983)

REFERENCES

1. A. Patchornik, W. B. Lawson, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4748 (1958)
2. L. K. Ramachandran, B. Witkop, *Ibid.* **81**, 4028 (1959)
3. T. Spande, B. Witkop, Y. Degani, A. Patchornik in *Adv. Protein Chem.*, Vol 24, ed. C. B. Anfinsen, J. T. Edsall, F. M. Richards, Acad. Press, New York, 1970 pp. 158—204
4. G. S. Omen, A. Fontana, C. B. Anfinsen, *J. Biol. Chem.* **245**, 1895 (1970)
5. W. B. Lawson, E. Gross, C. M. Foltz, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1509 (1961)
6. E. Gross, B. Witkop, *J. Biol. Chem.* **237**, 1856 (1962)
7. T. Spande, B. Witkop, Y. Degani, A. Patchornik in *Adv. Protein Chem.*, Vol 24, Acad. Press, New York, 1970 pp. 205—224
8. C. B. Kasper in „*Protein Sequence Determination*”, Ed. S. B. Needleman, Springer Verlag, Berlin 1970, pp. 137—141
9. A. S. Inglis, P. Edman, *Anal. Biochem.* **37**, 73 (1970)
10. D. Piszkiwicz, M. London, E. L. Smith, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **40**, 1173 (1970)
11. T. Spande, B. Witkop, Y. Degani, A. Patchornik in „*Advances in Protein Chemistry*”, Eds. C. B. Anfinsen, J. T. Edsall, F. M. Richards, Academic Press, New York, 1970 pp. 131—141
12. J. Jauregui-Adell, J. Marti, *Anal. Biochem.* **60**, 468 (1975)
13. P. J. G. Butler, J. I. Harris, B. S. Hartly, R. Leberman, *Biochem. J.* **112**, 679 (1969)
14. B. Grujić-Injac, G. Grubor-Lajšić, J. Ursić-Janković, S. Branković, B. Vucelić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 231 (1981)

15. B. Grujić-Injac, J. Ursić-Janković, J. Godovac, I. Gržetić, N. Antonijević, *Ibid.* **46**, 633 (1981)
16. R. P. Ambler, L. H. Brown, *Biochem. J.* **104**, 784 (1967)
17. R. P. Ambler, *Ibid.* **86**, 32 (1965)
18. W. A. Schroeder, J. B. Shelton, *Arch. Biophys. Bioch.* **130**, 553 (1969)
19. B. S. Hartley, *Biochem. J.* **119**, 805 (1970)
20. H. Frank, H. Peterssen, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **229**, 1 (1955)
21. R. Ascher, C. Crocker, *Bioch. Biophys. Acta* **9**, 704 (1952)
22. A. J. Gottlieb, A. A. Itano, *J. Biophys. Biochem. Res. Comm.* **12**, 405 (1963)
23. T. Kleinschmidt, G. Braunitzer, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **357**, 1805 (1976).

ABSOLUTE CONFIGURATION OF OPTICAL ISOMERS OF *cis,cis,cis*-
-BIS(AMINOCARBOXYLATO)DINITROCOBALTATE(III)
COMPLEXES

SLAVKO M. NEŠIĆ

Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, YU-11000 Belgrade

PETAR N. RADIVOJŠA and MILENKO B. ČELAP

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 12 September 1983)

The absolute configuration of the *cis,cis,cis*-bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) ion containing glycine, S-alanine, S-valine and S-leucine, respectively, has been studied. On the basis of the stereoselective effects noticed during the synthesis of these complexes and by means of their molecular models, as well as by the analysis of their CD spectra, the Λ absolute configuration was tentatively assigned to all isolated $(-)$ _{see}-*cis,cis,cis*-diastereomers, as well as to the $(+)$ _{see}-enantiomer with coordinated glycine.

In our previously published paper¹ the synthesis and geometrical isomerism of the *cis,cis,cis*-bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) complexes containing glycinato (gly), S-alaninato (S-ala), S-valinato (S-val) and S-leucinato (S-leu) ligands, respectively, have been described. Continuing our investigations, in this work we undertook the task of determining the absolute configuration of the obtained optically active *cis,cis,cis*-isomers.

EXPERIMENTAL

The optically active *cis,cis,cis*-bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) isomers were prepared according to our previously described procedures¹.

Chromatography of the investigated isomers was carried out in the way described in our previously published paper¹, and the intensity measurement of the developed spots was done on a Beckmann Analytrol Model RB densitometer.

CD spectra were measured on a Roussel-Jouan Dichrograph, Model CD 185. The measurements were carried out with aqueous solutions having a concentration of 0.01 g/10 cm³.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to study the absolute configuration of the *cis,cis,cis*-bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) isomers we investigated first the stereoselectivity of the reactions which were used for their preparation in our previously published paper¹. Such effect is expected because of the fact that these isomers contain op-

tically active aminocarboxylato ligands (except for the case of inactive glycine). As can be seen from the following results, a stereoselectivity has been found. Namely, it was established by means of quantitative paper chromatography that in the course of the reactions between sodium hexanitrocobaltate(III) and S-alanine, S-valine, and S-leucine, respectively, two diastereomeric products in the reaction solution exist. But the amount of one diastereomer is about twice that of the other. Moreover, the diastereomers which are present in the solution in a smaller amount are during attempted isolation isomerized to the most stable *cis*(NO₂), *trans*(N)-isomer. On the basis of all aforesaid one can conclude that one out of two diastereomers of the *cis,cis,cis*-isomer of the bis(aminocarboxylato)-dinitrocobaltate(III) ion has an energetically more favourable absolute configuration.

In order to find out which one is this, we have studied the corresponding structural models. On the basis of this study we deduce the following conclusions:

1. There exists in both diastereomers one alkyl group directed toward the voluminous nitro group (Fig. 1). These groups are close in both diastereomers. Consequently, it is not probable that these interactions are the reason for the established reaction stereoselectivities;

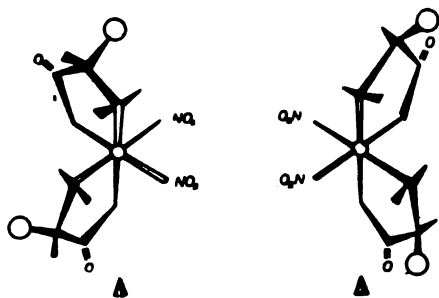


Fig. 1. Molecular models of the *cis,cis,cis*-bis(S-aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) isomers.

2. In the diastereomer of Λ absolute configuration the alkyl group connected with the second aminocarboxylato chelate is directed toward the relatively small carboxylic oxygen belonging to the first chelate. Contrary to this, the same group in the Δ diastereomer is directed toward the more bulky amino-group. Because of that, one would expect that the steric interaction between the alkyl group and oxygen is smaller in comparison to the interaction between the same group and the amino group. On the basis of this, we tentatively assigned the Λ absolute configuration to the diastereomers which predominate in the reaction solution, and the Δ configuration to the other diastereomers which are formed in smaller yield.

This assumption is supported by the facts obtained by comparing the CD spectra of the isolated diastereomers with the CD spectrum of the analogous *cis,cis,cis*(C,N,O)- Δ - $(+)$ ₅₀₀^{CD}[Co(CN)₂gly₂]⁻ complex^{2*}. As can be seen in Fig. 2, all the isolated diastereomers show in the region of the first spin allowed d-d

* „The rule for using Cotton effects to compare configurations might be stated as: if, in analogous compounds, corresponding electronic transitions show Cotton effects of the same sign, the compounds have the same optical configuration. Analogous compounds for this purpose are taken as those with the same symmetry properties, the same electronic configurations, and the same relative electronic energy levels”³.

transition of the cobalt(III) ion a positive CD peak, which is near to the position of the absorption maximum, with a smaller peak of opposite sign at longer wavelength. This implies a splitting of triply degenerate ${}^1T_{1g}$ electronic state. Contrary to this, in the CD spectrum of the *cis,cis,cis*(C,N,O)- Δ - $(+)$ $_{500}^{CD}$ -[Co(CN) $_2$ gly] $_2$ $^-$ complex² the high energy CD peak has negative sign, and the Cotton peak at the

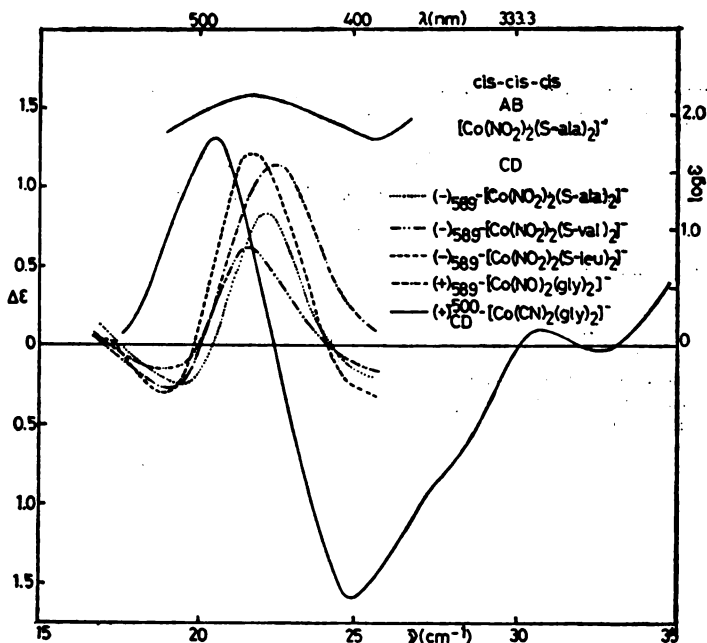


Fig. 2. Electronic absorption and CD spectra of the *cis,cis,cis*-bis(amino-carboxylato)dinitrocobaltate(III) isomers and CD spectrum of the dicyanodiglycinatocobaltate(III) ion².

lower frequency exhibits positive sign. This means that this complex has opposite absolute configuration to that of the isolated *cis,cis,cis*- $(-)$ $_{589}$ -[Co(NO $_2$) $_2$ Am $_2$] $^-$ diastereomers*, which is in agreement with our assumption that the isolated diastereomers have Λ absolute configuration.

Finally, the tentative absolute configuration of the enantiomers of the *cis,cis,cis*-diglycinatodinitrocobaltate(III) ion was assigned by comparing their CD spectra with the ones described above. Namely, there is no stereoselective effect during the preparation of this complex, due to the absence of glycine optical activity. As can be seen in Fig. 2, the glycine complex enantiomer which rotates the plane of polarized sodium light to the right exhibits a positive Cotton effect of the dominant peak (in the region of higher energy), similarly to the above described diastereomers which predominate in the reaction solution. On the basis of this, we tentatively assigned the Λ configuration to this enantiomer, and the Δ configuration to the opposite one.

* AmH = Amino acid

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, and to Dr. Gunner Borch (The Technical University of Denmark) for the CD spectra.

ИЗВОД

АПСОЛУТНА КОНФИГУРАЦИЈА ОПТИЧКИХ ИЗОМЕРА *cis, cis, cis*-БИ С(АМИНО-КАРБОКСИЛАТО)-ДИНИТРО-КОБАЛТАТ(III)-КОМПЛЕКСА

СЛАВКО М. НЕШИЋ

Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду

ПЕТАР Н. РАДИВОЈША и МИЛЕНКО Б. ВЕЛАП

Хемички институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду

Испитивана је апсолутна конфигурација *cis-cis-cis*-бис-(амино-карбоксилато)-динитро-кобалтат(III)-јона који садржи глицин, S-аланин, S-валин, односно S-леуцин. На основу стереоселективних ефеката уочених у току синтезе тих комплекса и помоћу молекуларних модела, као и анализом њихових CD спектра, претпостављено је да сви добивени (-) *cis-cis-cis*-дијастереомери, као и (+) *cis-cis-cis*-енантиомер са координисаним глицином, имају Δ апсолутну конфигурацију.

(Примљено 12. септембра 1983)

REFERENCES

1. M. B. Čelap, S. M. Nešić, M. J. Malinar, T. J. Janjić, P. N. Radivojša, *Glasnik Hem. društva Beograd* **30**, 559 (1974)
2. S. Fujinami, M. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **54**, 2939 (1981)
3. R. D. Gillard, *Prog. Inorg. Chem.* **7**, 244 (1966).

MONOTERPENOIDS IN *SATUREJA HORVATII* ŠILJIĆ AND *SATUREJA*
SUBSPICATA BARTL. ex VIS. SUBSP. *SUBSPICATA*

MIROSLAV J. GAŠIĆ and RADOSAV PALIĆ*

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and *Faculty of Science, Kosovo University, YU-38000 Priština, Yugoslavia

(Received 5 October 1983)

The yields and monoterpene composition of the essential oils obtained from *Satureja horvatii* Šilić and *Satureja subspicata* Bartl. ex Vis. subsp. *subspicata* were investigated. It was found that the former can be represented as a *p*-cymol — thymol — carvacrol — bornyl acetate chemotype while the latter is a carvacrol — terpinen-4-ol chemotype.

Thorough chemotaxonomic investigations require establishing a number of determinants; those on the chemical composition of essential oils frequently offer important information for such and related studies. In this respect, plants of several genera of the *Labiatae* family were the subject of extensive investigations for the purpose of recognizing the general pattern of the monoterpene composition and also of establishing infraspecific variations¹⁻⁵. Although plants of the *Satureja* genus are widely distributed in Yugoslavia where they are represented by nine species, five subspecies and seven varieties⁶, only the composition and yields of the domestic *S. montana*, subsp. *montana*, and *S. kitaibelii* Wierzb. ex Heuff. were investigated in greater detail⁷⁻⁹. As a continuation of these studies, the yield and composition of the essential oils obtained from *S. horvatii* Šilić and *S. subspicata*, subsp. *subspicata* were examined in this work. The former represents an endemic species, fairly abundant in coastal and mountain areas of Montenegro and Herzegovina, while the latter is found in southern Dalmatia and northern Albania⁶.

EXPERIMENTAL

Plants were collected in full blossom (leaves and flowers only), and air-dried in shade for 10 days. After having been ground, the plant material was steam-distilled for 2.5 h according to the Clevenger method. The obtained essential oil was dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and stored at +4° for further investigation.

Gas chromatographic analyses were carried out on a Varian Aerograph, series 1400, with a flame ionization detector. Column: 3m × 2mm, 25% Carbowax 20 M on Chromosorb W, 80/100 mesh, N₂ carrier gas, temp. program 80—240° at 2°/min., inj. temp. 260°. Authentic samples were coinjected for identification of individual components.

RESULTS AND DISCUSSION

The data presented in Table I show that the yield of oil from *S. horvatii* Šilić is much higher than that obtained from *S. subspicata* Bartl. ex Vis., subsp.

TABLE I. Yields of essential oil from *S. horvatii* Šilić and *S. subspicata* Bartl. ex Vis. subsp. *subspicata*

Species	Location	Collection time	%
<i>S. horvatii</i> Šilić	Orjen	19 Sep. 1980	0.53
<i>S. subspicata</i> Bartl. ex Vis. subsp. <i>subspicata</i>	Mostar	19 Sep. 1980	0.19

subspicata, and also higher than that found for *S. kitaibelii* Wierzb. ex Heuff⁹. On the other hand, oil yields from both species under investigation are generally lower than those reported for *S. hortensis* and also for most populations of *S. montana*, subsp. *montana*^{8,8,10}.

TABLE II. Monoterpenoids in *S. horvatii* Šilić and *S. subspicata* Bartl. ex Vis. subsp. *subspicata*

Components %	<i>S. horvatii</i> Šilić	<i>S. subspicata</i> Bartl. ex Vis. subsp. <i>subspicata</i>
1. α -pinene	0.33	0.10
2. camphene	0.19	0.02
3. β -pinene	—	0.04
4. Δ^8 -carene	0.62	—
5. myrcene	—	0.41
6. <i>p</i> -cineole	0.28	0.03
7. limonene	0.14	0.75
8. 1,8-cineole	0.07	1.77
9. ocimene	0.03	—
10. γ -terpinene	0.60	2.01
11. <i>p</i> -cymene	27.58	0.67
12. menthone	0.11	0.38
13. linalool	0.26	0.41
14. linalyl acetate	—	0.29
15. camphor	0.34	—
16. bornyl acetate	10.34	0.43
17. terpinen-4-ol	1.34	18.51
18. α -terpineol	4.64	7.30
19. geranyl acetate	—	1.69
20. geraniol	0.34	—
21. thymol	27.43	0.51
22. carvacrol	17.75	58.12

The composition of the oil samples from the *Satureja* L. species under investigation is presented in Table II. By GLC analysis, 39 components were recorded in *S. horvatii* Šilić, the 19 identified representing 92% of the total oil sample. In the oil sample of the other species, 33 components were recorded, with the 18 identified components representing 93%. As can be seen, *S. horvatii* Šilić corresponds to a *p*-cymol — thymol — carvacrol chemotype, also characterized by an unusually high content of bornyl acetate, while *S. subspicata* Bartl. ex Vis. subsp. *subspicata* is a carvacrol — terpinen-4-ol chemotype.

Consequently, neither of the two species corresponds to *S. montana*, subsp. *montana* chemotypes which are found to be clearly differentiated, either as phenolic or terpene alcohol chemotypes⁸. It should be noted that some authors consider *S. subspicata* only to be a variety of the polymorphic *S. montana* L.¹¹; our results, however, are not in agreement with this suggestion, although definite

conclusions require comparative studies on seasonal variations of the monoterpene fraction composition in various *Satureja* species.

ИЗВОД

МОНОТЕРПЕНОИДИ У ЕТАРСКОМ УЉУ *SATUREJA HORVATII* ŠILIĆ И
SATUREJA SUBSPICATA BARTL. ex VIS. SUBSP. *SUBSPICATA*

МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ И РАДОСЛАВ ПАЛИЋ*

Хемијски институт Природно-математичкој факултету у Београду и *Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета Косова, Приштина

Испитиван је састав монотерпеноидне фракције и принос етарског уља *Satureja horvatii* Šilić и *Satureja subspicata* Bartl. ex Vis. subsp. *subspicata*. У првој врсти је помоћу гасне хроматографије, од 39 регистрованих компонената, идентификовано 19 (92%), док је у другој врсти, од 33 идентификовано 18 компонената (93%). За *S. horvatii* Šilić утврђено је да представља *p*-цимол-тимол-карвакрол-борнил ацетатни хемотип, док хемотип *S. subspicata* Bartl. ex Vis. карактерише висок садржај карвакрола и терпинен-4-ола.

(Примљено 5. октобра 1983)

REFERENCES

1. L. S. Gill, B. M. Lawrence, J. K. Morton, *Bot. J. Linn. Soc.* **67**, 213 (1973)
2. W. A. Emgoden, H. Lewis, *Brittonia* **19**, 152 (1967)
3. R. San Martin, R. Gragner, T. Adzet, J. Passet, G. Teulade-Arbousset, *Plant. Med. Phytotr.* **7**, 95 (1973)
4. R. Gragner, J. Passet, *Phytochemistry* **12**, 1683 (1973)
5. D. E. Lincoln, J. H. Langenheim, *Biochem. Syst. Ecol.* **9**, 153 (1981)
6. Č. Šilić, Monographie der Gattungen *Satureja* L., *Chalamintha* Miller, *Micromeria* Benth., *Acinos* Müller und *Clinopodium* L. in: „*Flora Jugoslaviens*“, Svjetlost, Sarajevo 1979
7. B. Šrepel, D. Vitaić, J. Bešić, *Acta Pharm. Jugoslav.* **4**, 167 (1974)
8. R. Palić, Č. Šilić, M. J. Gašić, *Ibid.*, to be published
9. R. Palić, S. Kapor, M. J. Gašić, in „*Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects*“, N. Margaris, A. Coedam, D. Vokow (eds.), Martinus Nijhoff Publishers, 1982, p. 197
10. E. Gildemeister, F. Hoffmann, „*Die ätherische Öle*“, Band VII, Akademie Verlag, Berlin, 1961 pp. 160–166 and references therein: E. F. Hegger, *Pharmaz. Ind.* **7**, 370 (1967); U. Aslani, *Bul. Shencave Natur. Univ. Shetetrov, Tiranes* **27**, 43 (1973); A. Mastnak-Regan, *Pharmac. Glasnik* **9**, 81 (1953)
11. P. W. Bau, M. F. Getliffe, M. G. Tutin, *Flora Europaea, Cambridge* **3**, 104 (1972).

INTRAMOLECULAR CYCLIZATION VERSUS β -FRAGMENTATION IN THE LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF CYCLOALKANE- METHANOLS*

ZIVORAD ČEKOVIĆ, BRANISLAV MUŠICKI, JOVAN BOŠNJAK and MIHAILO LJ.
MIHAILOVIĆ**

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

(Received 14 October 1983)

In the lead tetraacetate oxidation of cycloalkane-methanols (containing 5–15 ring carbons) intramolecular formation of *n*-oxabicyclo[(*n*-3).2.1]alkanes (where *n* is the number of ring carbons in the starting alcohols) and β -fragmentation are two main competing reactions, whereby the ratio of the bicyclic ethers and β -fragmentation products (olefins and acetates) depends on ring size, steric and conformational factors and transannular interactions. Cycloalkanemethanols containing medium-sized rings (C₈–C₁₁) have been found to undergo exclusively or in large predominance the β -fragmentation reaction.

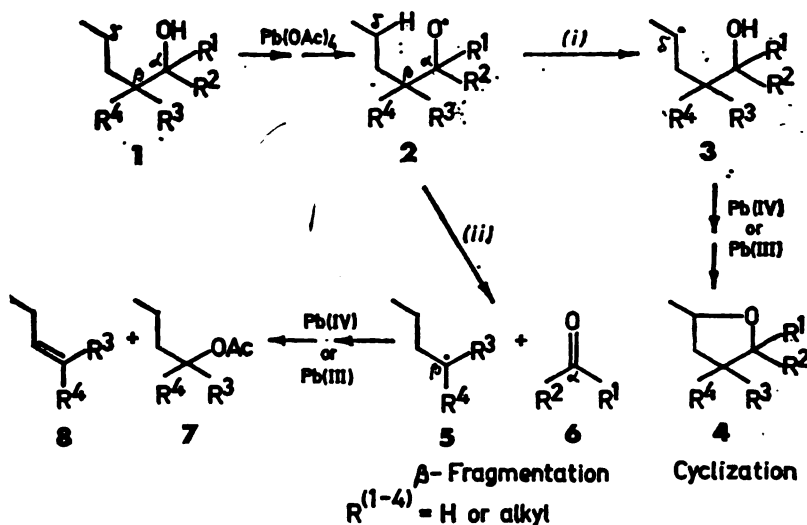
Primary aliphatic alcohols with hydrogen containing δ -carbon and alkyl-substituted at the β -carbon atom undergo δ -functionalization (usually in major part by intramolecular tetrahydrofuran ring closure) and β -fragmentation, when treated with lead tetraacetate (LTA) in a non-polar solvent (preferably benzene²⁻⁴, the ratio of these two competing reactions in alcohols with a secondary δ -carbon (i.e. δ -methylene group) and tertiary β -carbon (i.e. one β -alkyl substituent) being about 78–80 : 22–20. Similarly, in cyclohexane-⁵, bicycloalkane-^{6,7} and polycycloalkanemethanols^{7a,8,9} with a suitably oriented primary hydroxymethyl group, permitting intramolecular 1,5-hydrogen abstraction from a δ -methylene group (and δ -methyl or δ -methine group, too) in the intermediate alkoxy radicals, δ -functionalization, i.e. 5-membered cyclic ether formation, is also usually favoured over β -fragmentation (even when the β -carbon is quaternary^{9b}).

From the mechanistic course of these two reactions, observed in the LTA oxidation of alcohols **1**, and shown in Scheme 1, it can be seen that both processes involve as key intermediate the common alkoxy radical species **2**, which can subsequently undergo either (i) intramolecular 1,5-hydrogen abstraction and/or (ii) homolytic scission of the C(α)-C(β) bond^{2,4,10}. In the first case (i) δ -hydroxyalkyl radicals **3** are generated, which, upon one-electron oxidation, cyclize to tetrahydrofuran-type products **4**, whereas in the second case (ii) the alkyl radical fragments **5**, formed along with carbonyl fragments **6**, also undergo predominantly (in the presence of Pb(IV) and Pb(III) containing species) one-electron oxidation,

* Part 48 in the series „Reactions with lead tetraacetate”. For Part 47 see reference 1.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

the resulting carbocation intermediates being finally converted, in major part, to alkyl acetates **7** and/or olefins **8** (Scheme 1). (It should be noted that other fragmentation products, derived from the carbon radical **5**, such as saturated^{9a}, dimeric^{2,11} and cyclic compounds^{7a,8b,12}, and phenyl derivatives⁵, have been detected too, but generally in minor amounts^{2,5}.)



Scheme 1

The relative ease of cyclic ether formation (*i*) and β -fragmentation (*ii*) depends, for (*i*), on the fulfilment of structural and stereochemical requirements necessary for intramolecular δ -hydrogen abstraction by the alkoxy radical **2**^{4,10}, and for (*ii*), on the energy factors governing the β -cleavage reaction, such as the stability of the fragments (**5** and **6**) formed, relief of steric compression, decrease of unfavourable interactions, entropy effects, etc.^{2-4,13}.

In the present work we have studied the LTA oxidations of unsubstituted cycloalkanemethanols (**9**) in which the hydroxymethyl group is attached to common, medium and large carbocyclic rings, in order to establish the relative distribution of bicyclic ether products (**12**) and β -fragmentation products (**14** and **15**), and thus, to determine the influence of various factors, such as ring size, conformation, steric (transannular) interactions, etc., on the ease of intramolecular cyclization and β -fragmentation in these systems. The results, i.e. products (**12**, and **14** and **15**) and yields, obtained in these reactions (when the LTA oxidations were performed with a 1 : 1 molar ratio of reactants in refluxing benzene for 4–18 hours, i.e. until disappearance of tetravalent lead), are given in Table I, while the reaction pathways leading to products (bicyclic ethers **12**, and fragmentation acetates **14** and olefins **15**) are presented in Scheme 2.

As can be seen from this Scheme, the first important intermediate species in the LTA oxidation of cycloalkanemethanols **9** ($n = 5-15$), under non-polar conditions, are the corresponding cycloalkanemethoxy radicals **10**, which, when possessing rings of common size (C_5 and C_6 ; $n = 5$ and 6), with the exception

TABLE I. Distribution of intramolecular cyclization products and β -fragmentation products in the oxidation of cycloalkanemethanols with lead tetraacetate (see Scheme 2)^{a)}

Cycloalkane-methanol 9 (Scheme 2)	<i>n</i>	Cyclization (%)		β -Fragmentation (%) ^{b)}		Ratio 12/14 + 15
		Bicyclic ether 12	Cycloalkyl acetate 14	Cycloalkene ^{c)} 15	Total 14+15	
Cyclopentane	5	0	24	6	30	0:100
Cyclohexane ^{d)}	6	≈ 1	10	≈ 1	11	8.5:91.5
Cycloheptane	7	17 ^{e)}	27	3	30	36:64
Cyclooctane	8	≈ 1	39	7 ^{f)}	46	2:98
Cyclononane	9	0	45	6 ^{g)}	51	0:100
Cyclodecane	10	0	18	49 ^{g)}	67	0:100
Cycloundecane	11	5 ^{h)}	12	22 ^{g)}	34	13:87
Cyclododecane	12	20 ^{h)}	12	18 ^{g)}	30	40:60
Cyclopentadecane	15	60 ^{h)}	12	8 ^{g)}	20	75:25

a) In addition to the products of ether ring closure (**12**) and β -fragmentation (**14** + **15**), other compounds isolated were: starting alcohol (10–20%), its acetate (up to 12%) and the corresponding aldehyde (up to 6%).

b) β -Fragmentation afforded usually, in addition to **14** and **15**, small amounts (1-ca. 3%) of the corresponding cycloalkane and phenylcycloalkane.

c) Low boiling point olefins were introduced, during the reaction, into a CCl_4 solution of Br_2 , and the resulting dibromocycloalkane isolated.

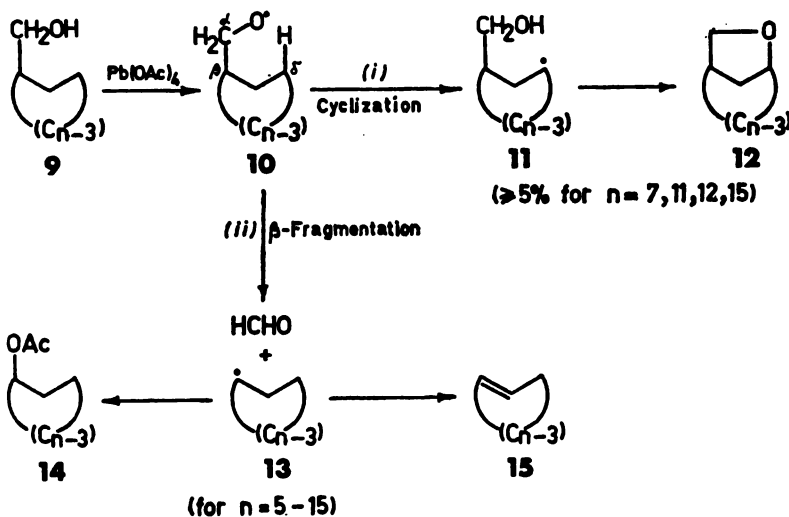
d) Taken from reference 12.

e) In the reaction of cycloheptanemethanol (**9**, $n = 7$) with the silver oxide - bromine reagent¹⁴, the *cis* bicyclic ether **12** ($n = 7$) was obtained in 34% yield, and the starting alcohol was recovered in 37% yield.

f) *Z*-Olefin.

g) Mixture of *Z* and *E* isomers (in a *Z/E* ratio of ca. 1:2.8 for $n = 12$, and 1:3.7 for $n = 15$).

h) Of unknown *cis-trans* stereochemistry.



Scheme 2

of C_7 ($n = 7$), and of medium size (C_8, C_9, C_{10}, C_{11} ; $n = 8-11$), undergo exclusively or in large predominance the β -scission reaction, to give, *via* the cycloalkyl radical fragments **13**, the fragmentation cycloalkyl acetates **14** and cycloalkenes **15** (Table I). However, when the carbocyclic ring in the starting alcohol **9** is seven-membered ($n = 7$) or of large size ($n = 12$ and 15), the intermediate cycloalkanemethoxy radicals **10** undergo both competing reactions (Scheme 2), i.e. intramolecular 1,5-hydrogen abstraction (*i*) leading, *via* the δ -hydroxymethyl-cycloalkyl radicals **11**, to the bicyclic ethers **12**, and β -fragmentation (*ii*) to the cycloalkyl radicals **13** with final formation of the corresponding acetates **14** and olefins **15**, whereby in the first two cases ($n = 7$ and 12) β -scission (*ii*) is favoured over intramolecular cyclization (*i*), whereas with cyclopentadecanemethanol (**9**, $n = 15$) internal ether ring closure (*i*) is considerably preferred (see Table I).

Since the intramolecular hydrogen abstraction step (*i*) with formation of δ -hydroxymethyl-cycloalkyl radicals **11** (Scheme 2) depends on the internuclear distance between the carbon (δ) attacked and the attacking radicalic oxygen and on the orientation of the $C(\delta)$ -H bond, the conformations of the carbocyclic rings and their size have a predominant influence on the ether ring closure reaction¹⁰. On the other hand, by homolytic $C(\alpha)$ - $C(\beta)$ bond cleavage (*ii*) in the LTA oxidation of cycloalkanemethanols **9**, a radical center is developed on the ring β -carbon atom (**13**), whereby the ease of the β -fragmentation reaction is therefore only dependent on ring size, i.e. energy features (stability) of the cycloalkyl radicals **13**, while the carbonyl fragment in all cases is the same (formaldehyde). Therefore, as can be seen, both processes (*i* and *ii*) involve the formation of radical centers (**11** and **13**, respectively) on the ring carbon atoms by $sp^3 \rightarrow sp^2$ radicalic conversion.

However, in spite of the radical course of the two reactions (*i*) and (*ii*) in their initial (and rate-determining) stages, the relative yields of β -fragmentation products **14** and **15** (as reflected also, in part, by the ratios of bicyclic ethers **12** to acetates **14** + olefins **15**), obtained in the LTA oxidation of cycloalkanemethanols **9** (Table I), are in good correlation with the rates of solvolytic reactions of the corresponding cycloalkyl tosylates, involving carbenium ion species on the cycloalkane ring (Figure 1)¹⁵⁻¹⁷.

In solvolytic and related reactions involving $sp^3 \rightarrow sp^2$ (ionic) interconversion on a ring carbon atom, it was found that steric energy changes involve various interactions, such as compression of van der Waals radii, the distortion of bond angles and bond opposition forces, all together known as Brown's *I*-strain^{15,17,*}, accompanying the heterolytic breaking of a bond to a ring carbon atom. In each common, medium and large ring different *I*-strains exist, and, more general, different rates of $sp^3 \rightarrow sp^2$ (ionic) conversion, as well as different stability of the corresponding carbenium ionic intermediate species (Figure 1)¹⁵⁻¹⁷.

By applying the *I*-strain concept to the homolytic LTA β -fragmentation reaction of cycloalkanemethanols **9**, it was found that here also, similarly to solvolytic reactions of cycloalkyl tosylates, this strain, as a function of ring size, appears to be a dominant factor controlling reactivity. Because of the largest *I*-strain in medium-sized rings, considerably higher yields of β -fragmentation products (**14** + **15**) were observed in the LTA reaction of cyclooctane-, cyclononane- and cyclo-

* *I*-strain = internal strain.

decanemethanol (i.e. 46, 51 and 67%, respectively) than in the LTA oxidation of cycloalkanemethanols containing a common ring (30% for cyclopentane, 11% for cyclohexane, and 30% for cycloheptane) or a large ring (30% for cyclododecane and 20% for cyclotetradecane) (Table I, Fig. 1). These values are in

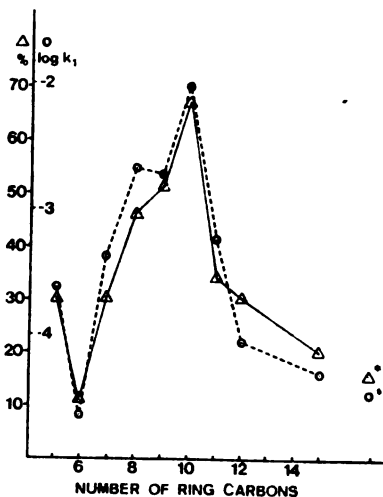


Fig. 1. The effect of ring size on the β -fragmentation of cycloalkanemethanols (Δ) in the lead tetraacetate reaction (Δ , yields in %, taken from Table I), and on the rate of acetolysis of cycloalkyl tosylates (O, relative rates, taken from refs 15 and 16). (* 2-Methyl-1-nonanol (18); \neq 4-heptyl tosylate).

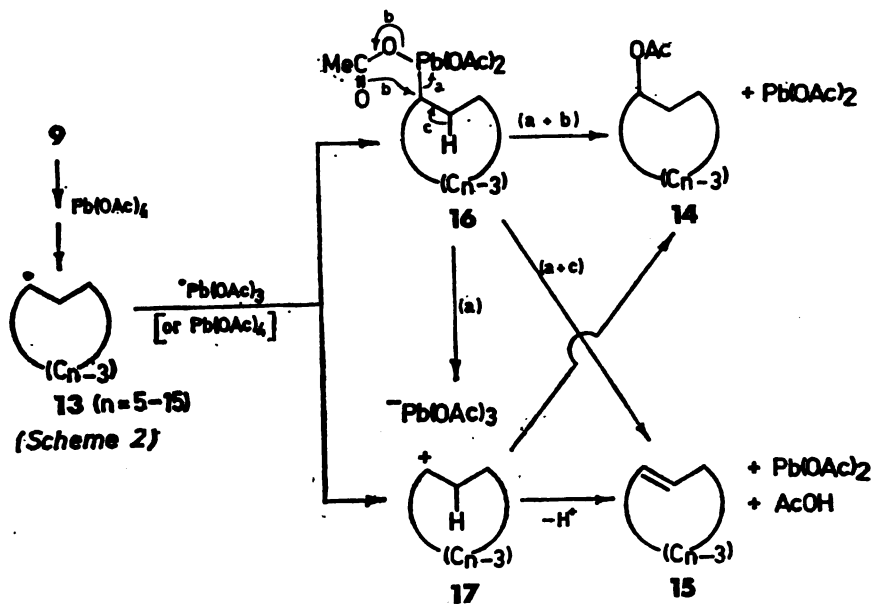
general agreement with the relative acetolysis rates for cycloalkyl tosylates, which were found to be (with respect to cyclohexyl tosylate solvolysis rate taken as 1) 191 for C_8 , 172 for C_9 , 380 for C_{10} , 14 for C_5 , (1 for C_6), 25.3 for C_7 , 3.2 for C_{12} , and 2.2 for C_{15} (Figure 1)^{15,16}. In both reactions the cycloundecane ring (C_{11}) appears to exhibit less *I*-strain than other medium size rings, since the LTA oxidation of the corresponding C_{11} -methanol **9** ($n = 11$) gave only 34% of fragmentation products (**14** + **15**), and the acetolysis rate of cycloundecyl tosylate was about 7.5 times slower (relative rate 49) than that of the 10-membered ring tosylate^{15,16}.

Therefore, it follows that the $sp^3 \rightarrow sp^2$ interconversion on a ring carbon atom has a similar effect on reactivity, i.e. change of *I*-strain factors, whether this conversion is radicalic (C_{sp^3} = carbon radical) or ionic (C_{sp^3} = carbocation), and that in both cases (homolytic — LTA β -fragmentation, present study; heterolytic — solvolysis, previous investigations¹⁵⁻¹⁷) alike arguments can be used to explain^{15,16} the difference in reactivity, i.e. the results obtained, in the series: carbocyclic rings from C_5 to C_{15} .

It should be noted that the fragmentation acetates **14** and olefins **15** are (in major part) not formed directly from the alkyl radical fragments **13** (see Scheme 2), but, as shown in Scheme 3, upon formal one-electron oxidation, *via* pathways proceeding by ligand transfer and/or electron-transfer processes and involving probably organo-lead intermediates **16** and/or carbenium ion species **17**. As can be seen from Table I, cycloalkyl acetates **14** were the major β -fragmentation products in all cases except in the LTA oxidation of cyclododecane-, cycloundecane- and cyclododecanemethanol **9** ($n = 10, 11$ and 12 , respectively), when the corresponding cycloalkenes **15** were predominant. This was particularly true in the case of cyclododecanemethanol **9** ($n = 10$), which underwent β -fragmentation to

give a high ratio of cyclodecane to cyclodecyl acetate ($15/14 = 73 : 27$), probably as the result of considerably more *I*-strain relief (including transannular interactions) in the sequence $9 \rightarrow 13 \rightarrow 15$ ($C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2} \rightarrow C_{sp^2} = C_{sp^2}$, at the ring C-atoms) than in the process $9 \rightarrow 13 \rightarrow 14$, the latter requiring the less favourable double interconversion: $C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2} \rightarrow C_{sp^3}$ at the ring C-atom.

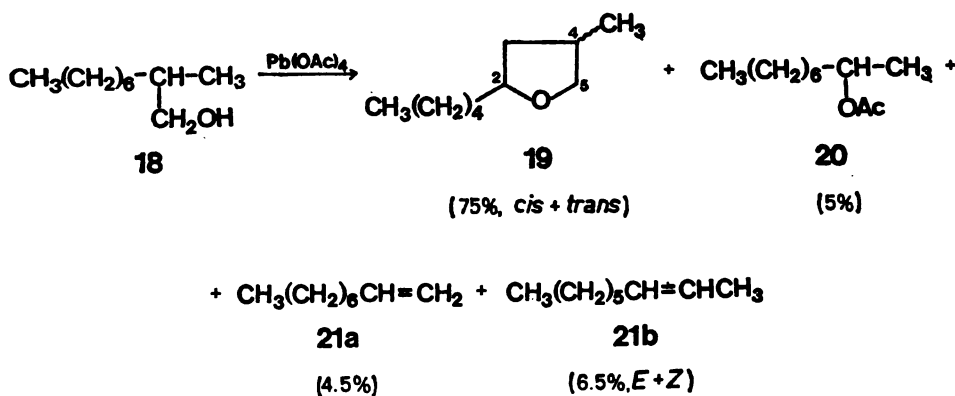
As to the competing LTA intramolecular cyclization reaction, i.e. δ -hydrogen abstraction by the cycloalkanemethoxy radicals **10**, followed by ether ring closure (pathway *i*, Scheme 2), it can be seen from Table I that in the case of cycloalkanemethanols **9** containing a cyclopentane ($n = 5$), cyclohexane ($n = 6$) or medium ring ($n = 8-11$), this reaction (*i*) is completely or nearly completely suppressed. This is due, either because the optimal distance of 2.4–2.7 Å^{4,10} between the hydroxylic oxygen and δ -carbon for 1,5-hydrogen transfer in radical **10** cannot be attained (cyclopentane ring), or that such a distance can be achieved only in conformation(s) with the energetically unfavourable „axial” or „intra-



Scheme 3

annular” hydroxymethyl group, this increasing the *I*-strain in the molecules. (It should be noted that this position of the hydroxymethyl group is not a prerequisite for the LTA β -fragmentation reaction in the same cycloalkanemethanols **9**)¹². However, in the case of cycloalkanemethanols **9** containing a cycloheptane ring ($n = 7$) or large ring ($n = 12$ and 15), the LTA oxidation afforded the bicyclic ethers **12** in 17, 20 and 60% yield, respectively (Table I). In the 7-membered ring the barrier to pseudorotation in the preferred skew or twist chair confor-

ation is only about 9.2 kJ/mol¹⁸, so that the hydroxymethyl group in cycloheptanemethanol (**9**, $n = 7$) can relatively easily attain a „pseudoaxial” position permitting β -hydrogen abstraction and ether ring closure. In the stable conformations of the 12-membered ring (e.g. the „square” conformation¹⁸) and particularly 15-membered ring¹⁸ in cyclododecanemethanol (**9**, $n = 12$) and cyclopentadecanemethanol (**9**, $n = 15$), respectively, the hydroxymethyl group can be located in a relatively comfortable „equatorial” position and still be part of a *gauche*-butane type segment, allowing intramolecular cyclization. In general, because of considerably reduced β -strain, it appears that cyclododecanemethanol (**9**, $n = 12$), to a lesser extent, and particularly larger ring cycloalkanemethanols **9** ($n > 12$), such as cyclopentadecanemethanol (**9**, $n = 15$), behave towards LTA similarly to open-chain β -alkyl substituted aliphatic alcohols^{2,3}, such as 2-methyl-1-nonanol (**18**), which,



Scheme 4

when treated with lead tetraacetate in refluxing benzene, afforded (Scheme 4) the cyclization product 2-pentyl-4-methyltetrahydrofuran (**19**, probably *cis-trans* mixture) in 75% yield, and the fragmentation products 2-nonyl acetate (**20**) in 5% yield and 1-nonene (**21a**) and 2-nonene (**21b**, *E-Z* mixture) in about 11% yield (4.5 + 6.5%), the ratio of cyclization to β -fragmentation being about 83 : 7.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund and to the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support.

They also wish to thank Svetislav Gojković, B. Sc., for his valuable help in the synthesis and oxidation of cyclopentadecanemethanol.

EXPERIMENTAL*

Gas chromatography (GC): Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistor detector) for preparative separations; the columns consisted of Carbowax 20M, XE 60, OV 225, OV 101 or TCEP, adsorbed on Chromosorb P or Chromosorb W (3–20%); carrier gas H₂ or Ar. *IR*

* Spectral measurements (IR, ¹H-NMR, mass) were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis of the Chemistry Department at the Faculty of Science (directed by Prof. D. Jeremić).

spectra: Perkin-Elmer Spectrophotometer, Model 337; $^1\text{H-NMR spectra}$: Varian Spectrometers A-60A (at 60 MHz, in CCl_4) and FT-80 A (at 80 MHz, in CDCl_3). *Mass spectra*: Varian-Atlas MAT CH-5 spectrometer. *Fractional distillations*: semimicro and micro Vigreux columns.

Starting alcohols

The cycloalkanemethanols used as substrates were either commercial products (cyclopentane-, cyclohexane-, cycloheptane-, cycloundecane- and cyclododecanemethanol), or prepared by one of the following methods: (a) cycloheptanone (+ dimethylloxosulfonium methylide, Me_2SO)¹⁹ \rightarrow methylenecycloheptane oxide \rightarrow (+ $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 1:4, Et_3O)²⁰ \rightarrow mixture of primary alcohol (major product) and tertiary alcohol \rightarrow (separation by fractional distillation) \rightarrow cycloheptanemethanol (**9**, $n = 7$); (b) cyclooctanone (+ dimethylloxosulfonium methylide, Me_2SO)¹⁹ \rightarrow methylenecyclooctane oxide \rightarrow (+ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Et_3O)¹⁹ \rightarrow cyclooctanecarboxaldehyde \rightarrow (+ Ag_2O , H_2O)²¹ \rightarrow cyclooctanecarboxylic acid \rightarrow (+ LiAlH_4 , Et_3O) \rightarrow cyclooctanemethanol (**9**, $n = 8$); (c) cyclodecanone (+ Br_2 , CCl_4 , day-light) \rightarrow 2-bromocyclodecanone \rightarrow (+ NaOMe , MeOH - Favoraki rearrangement)²² \rightarrow cyclononanecarboxylic acid²² \rightarrow (+ LiAlH_4 , Et_3O) \rightarrow cyclononanemethanol (**9**, $n = 9$); (d) chlorocyclodecane (+ Mg , Et_3O) \rightarrow Grignard reagent \rightarrow (+ CO_2 , Et_3O)²³ \rightarrow cyclodecanecarboxylic acid²³ \rightarrow (+ LiAlH_4 , Et_3O) \rightarrow cyclodecanemethanol (**9**, $n = 10$); (e) cyclohexadecanone (+ Br_2 , $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_3\text{O}$)²⁴ \rightarrow 2,16-dibromocyclohexadecanone \rightarrow (+ NaOMe , C_6H_6)²⁴ \rightarrow 1-cyclopentadecene-1-carboxylic acid methyl ester \rightarrow (+ H_2/PtO_2 , EtOH) \rightarrow cyclopentadecanecarboxylic acid methyl ester \rightarrow (LiAlH_4 , Et_3O) \rightarrow cyclopentadecanemethanol (**9**, $n = 15$); (f) 2-nonanone (+ $\text{NaCN}/\text{H}_2\text{SO}_4$) \rightarrow corresponding cyanohydrin \rightarrow (+ POCl_3 , benzene-pyridine 1:1) \rightarrow 2-methyl-2-nonenitrile (and 2-methylenonanenitrile) \rightarrow (+ NaOH , H_2O /ethylene glycol) \rightarrow 2-methyl-2-nonenic acid (and 2-methylenonenanoic acid) \rightarrow (+ CH_3N_3 , Et_3O) \rightarrow corresponding methyl esters \rightarrow (+ H_2/PtO_2 , EtOAc) \rightarrow 2-methylnonanoic acid methyl ester \rightarrow (+ LiAlH_4 , Et_3O) \rightarrow 2-methyl-1-nonanol (**18**).

All starting alcohols (i.e. substrates) had correct spectral characteristics.

Oxidations of cycloalkanemethanols with lead tetraacetate

Cycloalkanemethanols (**9**) were oxidized by means of lead tetraacetate in refluxing benzene as previously described⁴. The separation and isolation of the oxidation products was carried out by gas chromatography or column chromatography, and their identification and characterization was effected by IR, $^1\text{H-NMR}$ and mass spectroscopy and by comparison with authentic compounds synthesized independently. (All the fragmentation cycloalkyl acetates **14** and the acetates of the starting cycloalkanemethanols were prepared from the corresponding alcohols and acetic anhydride in pyridine; the fragmentation cycloalkenes **15** were either of commercial origin, received as gift or prepared according to reported procedures²⁵, whereby their IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra were discussed earlier²⁵.)

Bicyclic ether products 12. — 6-Oxabicyclo(3.2.1)octane (*cis*-**12**, $n = 6$), obtained in about 1% yield in the previously described LTA oxidation of cyclohexanemethanol (**9**, $n = 6$)¹², had spectral (IR, $^1\text{H-NMR}$) characteristics reported elsewhere²⁶.

7-Oxabicyclo(4.2.1)nonane (*cis*-**12**, $n = 7$) was produced from cycloheptanemethanol (**9**, $n = 7$) in 17% yield; IR (film): ν_{max} 1070 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: δ 1.15–2.35 (11H, complex *m* with a max. *s* at 1.51), 3.65 (2H at C-8) *m*, 4.30 (1H at C-6, broad *d*) ppm; Mass: m/z 126 (M). In the reaction of cycloheptanemethanol (**9**, $n = 7$) with the silver oxide/bromine reagent, carried out by the procedure described previously¹⁴, the bicyclic ether **12** ($n = 7$) was obtained in 30% yield.

11-Oxabicyclo(8.2.1)tridecane (**12**, $n = 11$) was formed in 5% yield from cycloundecanemethanol (**9**, $n = 11$); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.15–2.20 (17H, complex *m* with a maximum *s* at 1.50), 3.35 (1H at C-12, *m*), 3.9–4.3, *m* with superimposed *t* ($J \approx 7.5$ Hz) at 4.04 (2H, one at C-10 and one at C-12) ppm; Mass: m/z 182 (M). (Unknown *cis-trans* stereochemistry.)

12-Oxabicyclo(9.2.1)tetradecane (**12**, $n = 12$), of unknown *cis-trans* stereochemistry, was obtained from cyclododecanemethanol (**9**, $n = 12$) in 20% yield; IR (CCl_4): ν_{max} 1045; $^1\text{H-NMR}$: δ 1.2–1.9 (21H, complex *m* with a maximum *s* at 1.44), 3.23 (1H at C-13, *t*, $J \approx 8$ Hz), 3.8–4.25, *m* with a superimposed *t* ($J \approx 8$ Hz) at 3.95 (2H, one at C-11 and one at C-13) ppm; Mass: m/z 196 (M), 178, 165, 152, 135.

15-Oxabicyclo(12.2.1)heptadecane (**12**, $n = 15$), of unknown *cis-trans* stereochemistry, was produced from cyclopentadecanemethanol (**9**, $n = 15$) in 60% yield; IR (film): ν_{max} 1050–

1070 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): δ complex m with a maximum centered at 1.35 (2H), 3.23 (1H at C-16, t , $J \approx 7.5$ Hz), 3.8-4.25, m with superimposed t ($J \approx 7.5$ Hz) at 3.95 (2H, one at C-14 and one at C-16).

2-Pentyl-4-methyltetrahydrofuran (19, probably *cis-trans* mixture) was obtained in 75% yield from the LTA oxidation of 2-methyl-1-nonanol (18); IR (film): ν_{max} 1053, 1020 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): δ 0.85-2.5 (17H, complex m), 3.35 (1H at C-5, m), 3.95 (2H, one at C-2 and one at C-5, m).

ИЗВОД

ИНТРАМОЛЕКУЛСКА ЦИКЛИЗАЦИЈА И β -ФРАГМЕНТАЦИЈА ПРИ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТНОЈ ОКСИДАЦИЈИ ЦИКЛОАЛКАН-МЕТАНОЛА

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ, БРАНИСЛАВ МУШИЦКИ, ЈОВАН БОШЊАК и
МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

Хемички институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

При олово-тетраацетатној оксидацији циклоалкан-метанола (са 5-15 угљеникових атома у прстену) врше се две главне конкурентне реакције: интрамолекуларско стварање n -омсабицикло[($n-3$).2.1]алкана и β -фрагментација, при чему однос бицикличних етара према β -фрагментационим производима (олефинима и ацетатима) зависи од величине прстена, стерних и конформационих фактора и трансануларних интеракција. Нађено је да се код циклоалкан-метанола који садрже средње прстенове (C_8 - C_{11}) врши искључиво или у великом вишку β -фрагментациона реакција.

(Примљено 14. октобра 1983)

REFERENCES

1. Lj. Lorenc, M. Dabović, M. Lj. Mihailović, G. Pavlović, *Glasnik Hem. društva Beograd* in press
2. M. Lj. Mihailović, M. Jakovljević, V. Trifunović, R. Vukov, Ž. Čeković, *Tetrahedron* **24**, 6959 (1968)
3. M. Lj. Mihailović, M. Jakovljević, Ž. Čeković, *Ibid.* **25**, 2269 (1969)
4. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and references therein
5. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1015 (1974), and references therein
6. K. Kitahonoki, A. Matsuura, *Tetrahedron Letters*, 2263 (1964)
7. (a) J. Lhomme, G. Ourisson, *Chem. Commun.* 436 (1967); (b) J. Lhomme, G. Ourisson, *Tetrahedron* **24**, 3201 (1968)
8. For alcohols with a δ -methylene group and tertiary β -carbon: (a) S. G. Patnekar, S. C. Bhat-tacharyya, *Ibid.* **23**, 919 (1967); (b) J. Lhomme, G. Ourisson, *Ibid.* **24**, 3177 (1968); (c) G. Wolff, G. Ourisson, *Ibid.* **25**, 4903 (1969); (d) J. Burkhard, J. Janků S. Landa. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **39**, 1072 (1974)
9. (a) For alcohols with a δ -methyl group and tertiary β -carbon: G. Cainelli, B. Kamber, J. Keller, M. Lj. Mihailović, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **44**, 518 (1961); (b) For alcohols with a quaternary β -carbon and δ -methylene and δ -methine groups: D. Hauser, K. Heusler, J. Kalvoda, K. Schaffner, O. Jeger, *Ibid.* **47**, 1961 (1964)
10. K. Heusler, J. Kalvoda, *Angew. Chem.* **76**, 518 (1964); *Angew. Chem. Internat. Engl. Ed.* **3**, 525 (1964)

11. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, V. Andrejević, R. Matić, D. Jeremić, *Tetrahedron* **24**, 4947 (1968)
12. M. Lj. Mihailović, A. Milovanović, S. Konstantinović, J. Janković, Ž. Čeković, R. E. Partch, *Ibid.* **25**, 3205 (1969)
13. (a) M. Lj. Mihailović, R. Matić, S. Orbović, Ž. Čeković, *Glasknik Hem. društva Beograd* **38**, 363 (1971); (b) M. Lj. Mihailović, M. Stefanović, Lj. Lorenc, M. Gašić, *Tetrahedron Letters*, 1867 (1964); M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Gašić, M. Rogić, A. Melera, M. Stefanović, *Tetrahedron* **22**, 2345 (1966); (c) H. Wehrli, M. S. Heller, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **44**, 2162 (1961); (d) M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Ibid.* **52**, 146 (1969); (e) M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Ibid.* **59**, 475 (1976)
14. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, *Chem. Commun.* 981 (1969)
15. H. C. Brown, G. Ham, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2735 (1956); H. C. Brown, K. Ichikawa, *Tetrahedron* **1**, 221 (1957)
16. R. Heck, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1541 (1955); H. J. Urech, V. Prelog, *Ibid.* **40**, 477 (1957)
17. H.-J. Schneider, F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1424 (1980); P. Müller, J. Blanc, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1759 (1980)
18. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, „*Conformational Analysis*“, Wiley-Interscience, New York – London, 1965, pp. 206–221
19. E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1353 (1965)
20. E. L. Eliel, D. W. Delmonte, *Ibid.* **80**, 1744 (1958)
21. E. Campaigne, W. M. LeSuer, *Org. Syn. Coll. Vol.* **4**, 919 (1963)
22. K. Schenker, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **36**, 896 (1953)
23. L. Ruzicka, P. Barman, V. Prelog, *Ibid.* **34**, 401 (1951)
24. L.-F. Tietze, Th. Eicher, „*Reaktionen und Synthesen*“, G. Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 1981, p. 248
25. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, J. Janković, J. Milovanović, *Glasknik Hem. društva Beograd* **43**, 83 (1978)
26. J. Bošnjak, V. Andrejević, Ž. Čeković, M. Lj. Mihailović, *Tetrahedron* **28**, 6031 (1972).

STRUCTURAL STUDIES OF POLYSACCHARIDES FROM EDIBLE
MUSHROOMS. I. A GLUCAN FROM *AGARICUS BISPORUS* (L)
SING. S-56

MIRJANA HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, JELENA MILJKOVIĆ-STOJANOVIĆ,
VERA PAVIĆ and MIROSLAV VRVIĆ

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 14 October 1983)

The fruit bodies of the edible mushroom *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56 were investigated for polysaccharide content and structure. The trichloroacetic acid extract was found to contain three polysaccharides: a neutral glucan, an acidic glucan and a heteroglycan composed principally of D-glucose and D-galactose. The investigation of the neutral glucan has shown it to be a branched α -D-glucan composed of (1 \rightarrow 6)- and (1 \rightarrow 3)-linked D-glucopyranose units, the first of them being in preponderance. The branching units are joined through O-1, O-3 and O-6.

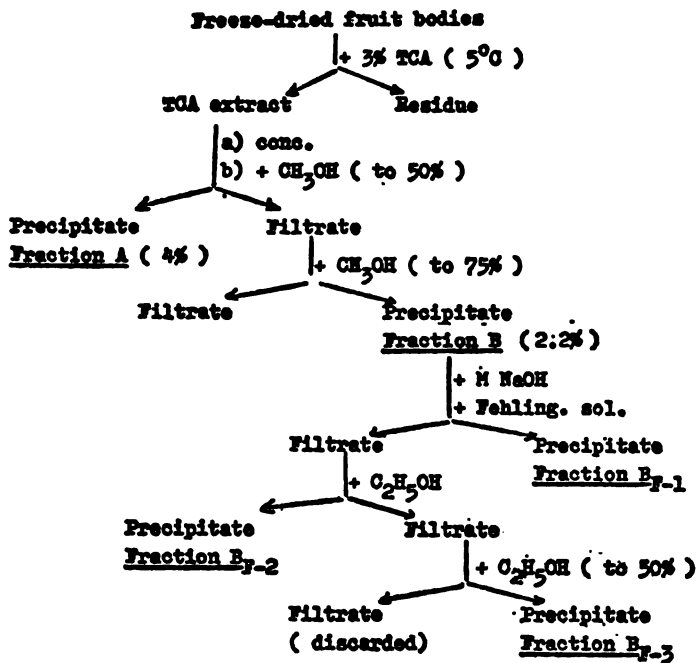
There are numerous informations on polysaccharides of higher fungi of *Basidiomycetes* group, largely with reference to the skeletal polysaccharides. The common feature of all members of *Agaricales* investigated is the presence of α - and β -D-glucans primarily with (1 \rightarrow 3)- or (1 \rightarrow 3)- and (1 \rightarrow 6)-linkages¹⁻¹⁰. However, there have been only a few reports on the structure of *A. bisporus* polysaccharides, one of them dealing with the hyphal chemistry and architecture¹¹ and the two other reporting the structure of an alkali-soluble wall glucan^{12,13}. The present paper reports the isolation of a glucan from the fruit bodies of *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56 and the result of the structural study on it.

The polysaccharide material was extracted from the freeze-dried fruit bodies of *A. bisporus* (L) Sing. S-56 with trichloroacetic acid followed by fractional precipitation with methanol. Two fractions were obtained. Fraction A, precipitated at a 50% concentration of methanol, was found to contain only D-glucose. Fraction B, precipitated at 75% concentration of methanol, gave D-glucose, D-galactose and some acidic component on acid hydrolysis. Fractional precipitation of copper complexes of B yielded three subfractions (B_{F-1}, B_{F-2} and B_{F-3}), the first two being heteroglycans and the third an acidic glucan (see Scheme I)

The crude polysaccharide fraction A had a high optical rotation, $[\alpha]_D^{20} + 130.5^\circ$ (sodium hydroxide) suggesting the presence of α -D-linkages. This was confirmed by the i.r. spectrum which displayed absorption bands at 930, 850 and 770 cm^{-1} characteristic for equatorial C₁-H i.e. α -D-linkages. The crude fraction A was methylated by the Hakomori procedure¹⁴ to give a fully methylated product (no hydroxyl absorption bands in the i.r. spectrum), the large part of which was chloroform-insoluble, whereas the smaller one could be extracted from the reaction

mixture with ether only. The chloroform-soluble fraction had $[\alpha]_D^{21} + 114.2^\circ$ (chloroform) and the ether extractable material had $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ (chloroform), indicating the polysaccharide fraction A to be probably a mixture of two components. The major component with higher optical rotation was further investigated.

GENERAL SCHEME OF ISOLATION AND FRACTIONATION OF POLYSACCHARIDES FROM Agaricus bisporus fruit bodies



Scheme I

On acid hydrolysis of this product, 2,4-di-, 2,3,4-tri-, 2,4,6-tri and 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose were detected by g.l.c., in a molar ratio of 1:8:1:1. The presence of these four methyl ethers was confirmed by paper and thin-layer chromatography, although 2,4,6-tri- and 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucose overlapped partially in some solvent mixtures. The structural features indicated by the presence of these methylated D-glucose compounds are shown in Table I.

The glucan thus contained a mixture of (1 → 6)- and (1 → 3)- linked D-glucopyranose residues with branching through the position O-6 of (1 → 3)-linked units or through O-3 of (1 → 6)-linked units or both. As 2,4-di-O-methyl-D-glucose was the only di-O-methyl-D-glucose detected by g.l.c, p.c. and t.l.c., the presence of other branch points was thus excluded. Equimolar quantities of 2,3,4,6-tetra- and 2,4-di-O-methyl-D-glucose from the polysaccharide that was essentially fully methylated were detected in proportions that indicated a branch point for every eleven D-glucose residues.

benzene-acetone (1 : 1) and (F) 1-butanol — acetic acid — ethyl ether — water (9 : 6 : 3 : 1). Sugars were detected with *p*-anisidine hydrochloride¹⁸, silver nitrate-sodium hydroxide¹⁷ and 50% sulphuric acid (t.l.c.). Sugar determinations were made by using gas liquid chromatography (g.l.c.) of alditol acetates¹⁸ and partially methylated alditol acetates¹⁹. G.l.c. was performed on a Varian Model 1200 instrument, using 3% OV-225 on HP Chromosorb W at 170 and 200°. The retention times of partially methylated alditol acetates are relative to that of 1,5-di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucitol. Optical rotations were determined at room temperature (20–22°) with a Perkin-Elmer 141 MC polarimeter and i.r. spectra with a Perkin-Elmer Model 421 spectrophotometer.

Isolation of the glucan. The freeze-dried fruit bodies of *Agaricus bisporus* (L.) Sing. S-56 (38 g) (produced in Kolubara, Junkovac, Serbia; mycelial material purchased from Somycel, France) were dipped in 3% trichloroacetic acid (570 ml) and the mixture kept at 5° overnight and filtered. The filtrate was concentrated to about one half of the original volume (rotatory evaporator, below 35°) and the polysaccharide precipitated with an equal volume of methanol. The precipitate was separated by centrifugation, washed successively with methanol and ether and air dried; yield 1.53 g (Fraction A). The filtrate, after separation of A was treated with an equal volume of methanol i.e. to a final 75% concentration of methanol, when fraction B precipitated; yield 0.83 g. On hydrolysis fraction B gave rise to D-glucose, D-galactose and some acidic component (probably uronic acid) whereas D-glucose was the sole component in the hydrolyzate of A (p.c., solvent A). Fraction B was dissolved in M sodium hydroxide and treated with Fehling solution followed by gradual precipitation with ethanol. Three subfractions were obtained, B_{F-1} which separated as insoluble copper complex, B_{F-2} which was precipitated at 30% concentration of ethanol, and B_{F-3} which separated in 50% ethanol. B_{F-1} and B_{F-2} on acid hydrolysis gave D-glucose, D-galactose and some uronic acid (p.c., solvents A and C), whereas the subfraction B_{F-3} was found to be composed of D-glucose and some slow moving component, probably uronic acid.

Fraction A was dissolved in water (1% conc.) and mixed with an equal volume of 2% solution of cetyltrimethylammonium bromide („Cetavlon[®]”). Since only slight opalescence appeared, the crude fraction A was used for further investigation.

Methylation analysis. The polysaccharide (400 mg) was dissolved in dimethyl sulphoxide (40 ml) and treated with methylsulphinyl carbanion solution prepared by dissolving sodium hydride (1.45 g) in dimethyl sulphoxide (25 ml)¹⁴. The mixture was stirred under nitrogen 3 h at room temperature, and methyl iodide (3 ml) was then added. The mixture was then stirred 3 h, diluted with water, and extracted successively with chloroform and ether. The extracts were evaporated to dryness and the procedure of methylation repeated with each extract separately. The chloroform extractable fraction, A₁, had $[\alpha]_D^{21} + 114.2^\circ$ (c 0.28, chloroform), and the fraction A₂, obtained by extraction with ether, had $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ (c 0.18, chloroform). Both methylated products displayed no hydroxyl absorption in their i.r. spectra.

The methylated product A₁ was treated for 1 h with 90% formic acid at 100°. After evaporating formic acid under reduced pressure, hydrolysis was continued in sulphuric acid (0.25 mol/dm³) at 100° overnight. After neutralization (barium carbonate) the hydrolysate was deionized and concentrated to a syrup. A part of the hydrolysate was then examined by p.c. and t.l.c. in solvents B and D and E, respectively. For g.l.c. the mixture of methylated sugars (1 mg) was reduced in water solution with sodium borohydride (10 mg) for 2 h, deionized with Dow[®] X 50 (H⁺) and concentrated in the presence of methanol¹⁸. The partially methylated alditols were then acetylated with a mixture of acetic anhydride and pyridine (1 : 1) for 10 min. The acetylated product was then diluted with water and extracted with chloroform and subjected to g.l.c. The results are summarized in Table I.

Periodate oxidation. The dried polysaccharide fraction A (120 mg) was oxidized with 0.1 mol/dm³ sodium periodate (100 ml) at room temperature in the dark. Aliquots were removed at intervals for estimation of periodate and formic acid¹⁵. The oxidation was completed after two days, and the periodate consumption was calculated from analytical data by extrapolation to zero time. The polysaccharide consumed 1.37 mol of periodate with concomitant release of 0.58 mol of formic acid per hexose residue. The oxidized polysaccharide was then degraded by the Smith procedure²¹. The solution of polyalcohol was evaporated to dryness, hydrolysed with sulphuric acid (1 mol/dm³, 8 h, 100°) and neutralized with barium carbonate. The precipitated salts were removed by centrifugation and the solution was then evaporated to dryness. One part was examined by p.c. (solvent C) and the other by g.l.c. of derived alditol acetates¹⁸. The presence of glycerol, glucose and a smaller quantity of erythritol was detected.

Acknowledgments. The authors thank the Serbian Research Fund and Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support, and the staff of the Laboratory for Instrumental Analysis of the Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, for the g.l.c. analysis and measurements of i.r. spectra.

We appreciate the technical assistance of Miss Dragana Lazarević.

ИЗВОД

СТРУКТУРНЕ СТУДИЈЕ ПОЛИСАХАРИДА ИЗ ЈЕСТИВИХ ГЉИВА. I. Глукан из *Agaricus bisporus*-а (L) Sing. S-56

МИРЈАНА ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ, ЈЕЛЕНА МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ,
ВЕРА ПАВИЋ И МИРОСЛАВ ВРВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду, б. бр. 550, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитиван је састав и структура полисахарида из плодница јестиве гљиве *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56. Екстракцијом помоћу трихлорсирћетне киселине изолована је смеша полисахарида из које су фракционисањем добивена три полисахарида: неутрални глукан, кисели глукан и хетерогликан претежно састављен од D-глукозе и D-галактозе. Испитивањем структуре неутралног глукана утврђено је да је то рачvasti α -D-глукан код кога су глюкозни остаци повезани (1 \rightarrow 6)- и (1 \rightarrow 3)- гликозидним везама. Моларни однос ових типова глуконских јединица је 8 : 1. Рачвање полисахарида се врши преко положаја O-3 (1 \rightarrow 6)-везаних D-глюкопиранозних остатака или преко положаја O-6 глюкопиранозних јединица са (1 \rightarrow 3)-гликозидним везама.

(Примљено 14. октобра 1983)

REFERENCES

1. D. R. Kreger, *Biochim. Biophys. Acta* **13**, 1 (1954)
2. R. N. Frazer, B. Lindberg, *Carbohydr. Res.* **4**, 12 (1967)
3. J. S. D. Bacon, D. Jones, V. C. Farmer, D. W. Webley, *Biochim. Biophys. Acta* **158**, 313 (1968)
4. D. J. Siehr, *Can. J. Biochem.* **54**, 130 (1976)
5. J. H. Sietsma, J. G. H. Wessels, *Biochim. Biophys. Acta* **486**, 225 (1977)
6. S. J. Angyal, V. J. Bender, B. J. Ralf, *Ibid.* **362**, 175 (1974)
7. C. B. Bottom, D. J. Siehr, *Carbohydr. Res.* **77**, 169 (1979)
8. M. Shida, T. Mase, Y. Sasakawa, K. Matsuda, *J. Agr. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 454 (1971)
9. G. Chihara, Y. Maeda, J. Hamuro, T. Sasaki, F. Fukuoka, *Nature* **222**, 687 (1969)
10. G. Chihara, J. Hamuro, Y. Y. Maeda, Y. Arai, F. Fukuoka, *Cancer Res.* **30**, 2770 (1970)
11. G. O. Michalenko, H. R. Hohl, D. Rast, *J. Gen. Mikrobiol.* **92**, 251 (1976)
12. A. Temeriusz, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **24** (8) 619 (1976); [*C. A.* **80**, 52711c (1977)]
13. A. Temeriusz, *Rocz. Chem.* **50**(2), 2071 (1976); [*C. A.* **80**, 103070c (1977)]
14. S. Hakomori, *J. Biochem. (Tokyo)* **55**, 205, (1964)
15. F. Smith, R. Montgomery, *Methods Biochem. Anal.* **3**, 184 (1956)
16. L. Hough, J. K. N. Jones, W. H. Wadman, *J. Chem. Soc.* 1702 (1950)
17. W. E. Trevelyan, D. P. Procter, J. G. Harrison, *Nature* **166**, 444 (1950)
18. J. H. Sloneker, *Methods Carbohydr. Chem.* **5**, 20 (1972)
19. H. O. Bouveng, H. Kiessling, B. Lindberg, J. E. McKay, *Acta Chem. Scand.* **16**, 615 (1962)
20. H. Bjöndal, B. Lindberg, S. Svensson, *Ibid.* **21**, 1801 (1967)
21. M. Abdel-Akher, J. K. Hamilton, R. Montgomery, F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4970 (1952)

CARBONYLATION PRODUCTS OF ACETATO-BRIDGED
 METHOXY-PALLADIUM ADDUCT OF 1,5-CYCLOOCTADIENE

CURTIS B. ANDERSON

Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106, USA

and

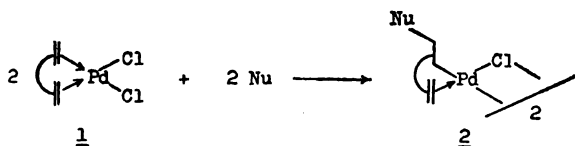
RADE MARKOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
 YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 8 September 1983)

The carbonylation of di- μ -acetatobis(2-methoxycyclooct-5-enyl) dipalladium(II) (3-OAc) in methanol has been investigated under mild experimental conditions. The mechanistic implications of stereospecific formation of methyl *trans*-8-methoxy-4-cyclooctenecarboxylate (4), as a major product, confirm that the methoxy group has an *exo* and palladium *endo* configuration in the starting organometallic adduct. Substantial amounts of primary oxidation products, such as 4-cyclooctenone (5) and 2,5-cyclooctadienyl methyl ether (6), arising from β -elimination of hydrido-palladium acetate (HPdOAc), were identified. A minor amount of unsaturated carbonylated product, methyl 4-cyclooctenecarboxylate (7) was also found, which is the result of readdition of palladium(II)hydride species to 1,5-cyclooctadiene (formed by the deoxypalladation-reverse reaction of oxypalladation), followed by carbon monoxide insertion.

In recent years, there has been a large number of studies related to the carbonylation of some σ -palladium(II) complexes 2¹⁻⁵, formed by the reaction of diene-palladium(II) π -complexes 1 with various nucleophiles (Nu), as is repre-

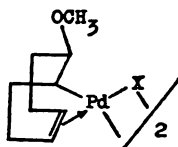


= chelating dienes such as 1,5-cyclooctadiene, norbornadiene, dicyclopentadiene, 1,5-hexadiene

Nu = ⁻OR ⁶, ⁻CH(COOR)₂ ⁷, RCO⁻CHCOR' ⁸, ⁻OAc ⁹, ⁻N₃ ¹⁰, ⁻OH ¹¹,
 primary amines ¹²

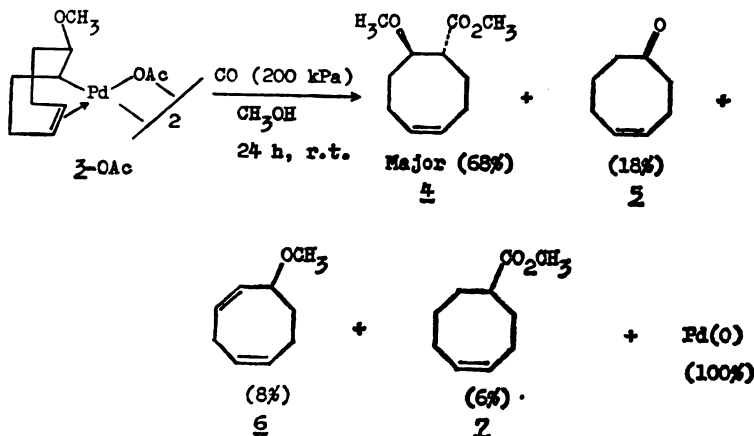
sented by the general equation given above. Although the insertion of carbon monoxide into the carbon-palladium σ -bond is well known^{13,14} we were especially interested to study this reaction, because little attention has been devoted so far to a critical examination of competing reaction path involving σ -palladium complexes 2.

In addition, the stoichiometric carbonylations are of special interest with respect to the carbonylation reactions of chelating dienes, catalyzed by palladium(II) salts. Therefore, we investigated the carbonylation of di- μ -acetatobis(2-methoxycyclooct-5-enyl)dipalladium(II) (3-OAc) in methanol, in order to get better insight concerning the possible intermediates and individual steps of catalytic carbonylation of dienes such as 1,5-cyclooctadiene, 1,5-hexadiene, norbornadiene and dicyclopentadiene¹⁵. The σ -bonded palladium(II) complex 3-OAc was pre-



3-X (X = OAc, Cl)

pared from 1,5-cyclooctadiene-palladium chloride π -complex and silver acetate in absolute methanol as a solvent⁹. The starting π -complex^{6,16} is easily obtained by treatment of the corresponding diene with disodium tetrachloropalladate¹⁷ in acetone or alcohol. The methoxy adduct 3-OAc was subsequently allowed to react with carbon monoxide in methanol at room temperature. Contrary to the high CO pressures usually employed^{1,2}, here the carbonylation was carried out at only 200 kPa. The slightly yellowish solution turned black nearly immediately (1–2 min) upon introduction of carbon monoxide, but the reaction was conducted for prolonged period of time (24 h). On the basis of measured palladium metal that was recovered (100%), the reaction goes to completion. The reaction mixture which was analyzed by gas chromatography, consisted of four components 4–7, which were separated by preparative gas chromatography.

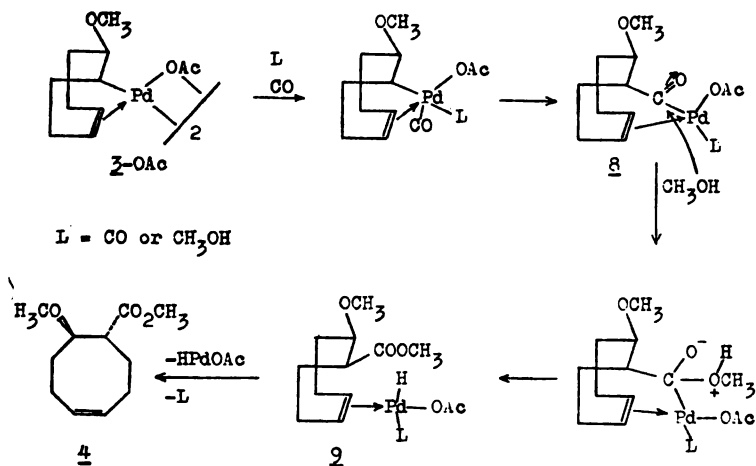


The structures of the major compound 4* and other compounds 5–7 were determined by ir, ¹H nmr and mass spectroscopy. In addition to that, retention

* The carbonylation of the methoxy palladium adduct 3-Cl gives under drastic experimental conditions the β -methoxy ester 4 as a single product in methanol⁴ (4000 kPa, 85 h, r. t.), and 1,5-cyclooctadiene, its palladium chloride π -complex and organic product 4 in benzene¹ (5000 kPa, 60°).

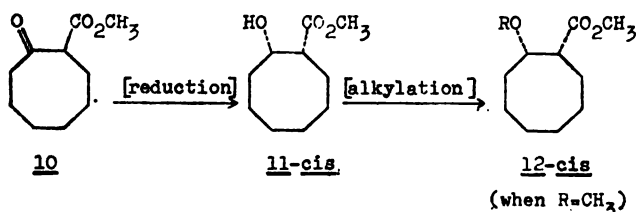
times and spectra of collected gc peaks were compared with authentic samples that were synthesized in independent ways. The total yield of organic material (4-7) calculated by means of a calibrated internal standard was 90%, whereas the relative yields of four products were 68, 18, 8 and 6%, respectively.

Bearing in mind the well documented fact that in the complex 3-OAc, or in similar Pd(II) or Pt(II) complexes^{9,18} the methoxy group is *trans* to the metal, with the metal being *endo* and the substituent *exo*, the formation of product 4 can be rationalized as follows (Scheme 1). The palladium adduct 3-OAc forms



Scheme 1

an acyl palladium intermediate 8 via a penta coordinate palladium carbonyl complex¹⁸. Nucleophilic attack by methanol on carbonyl group of the acyl palladium complex 8 gives rise to an intermediate 9, which decomposes to the unstable hydridopalladium acetate and organic product 4, with presumably *trans* stereochemistry. In order to prove the stereochemistry of 4, one should synthesize specifically methyl *cis*-8-methoxy-4-cyclooctenecarboxylate (*4-cis*) by another route, and compare the gc retention time and spectrochemical data of *4-cis* with relevant data of the compound 4 obtained in the carbonylation reaction. We decided however to prepare the corresponding saturated β -methoxy ester *12-cis* instead, because it is easier. Thus, the readily available 2-carbomethoxycyclooctanone (10) was chosen as a starting substrate, due to its expected ease of conversion into the *cis*- β -methoxy ester *12-cis* stereospecifically, by selective reduction of the ketone functionality, followed by alkylation of the β -hydroxy ester *11-cis* (Scheme 2).



Scheme 2

Accordingly, β -keto ester **10**, prepared in 90% yield by addition of cyclooctanone into the suspension of sodium hydride and dimethyl carbonate in benzene¹⁹, was subjected to low pressure hydrogenation with platinum oxide at 200–300 kPa and room temperature. The gc analysis showed the presence of three components and one of these, according to retention time was the starting material. Spectrochemical analysis of the two remaining products clearly proved the formation of the *cis*-(78%) and *trans*-(12%) β -hydroxy derivatives **11-cis** and **11-trans**. With respect to the stereochemical outcome of the reaction, close inspection of models shows that the preferential *cis* addition of hydrogens to carbonyl group should take place from the less hindered side, which is the side away from the carbomethoxy group (Fig. 1). The side of the bulky ester functionality is much more sterically hindered. Nevertheless, such an unfavorable reaction pathway results in a 12% yield of methyl *trans*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (**11-trans**). For subsequent

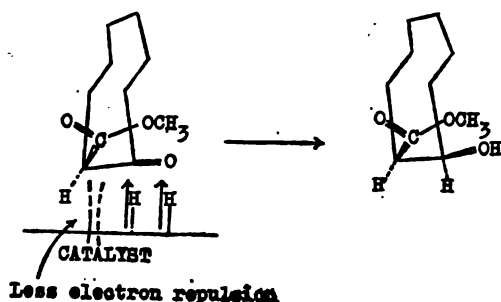
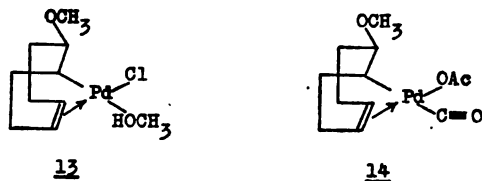


Figure 1

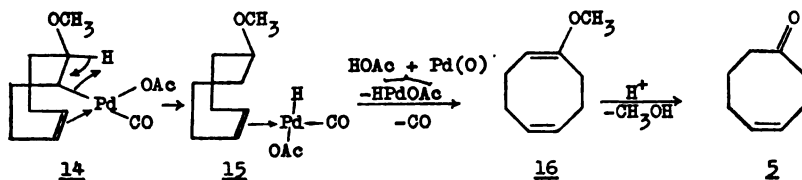
transformation of the mixture of *cis*- and *trans*- β -hydroxy esters **11** to the methoxy derivatives **12**, trimethyloxonium tetrafluoroborate²⁰ was the reagent of choice. A mixture of *cis*-(83%) and *trans*-(14%) methoxy derivatives **12-cis** and **12-trans** was formed, accompanied by 3% of the unreacted *cis*- β -hydroxy ester **11-cis**. Having synthesized the desired methyl *cis*-2-methoxycyclooctanecarboxylate (**12-cis**), we have unambiguously showed on the basis of respective retention times, ir and nmr spectra that the isolated product **4**, after reduction of the double bond, gives rise to methyl *trans*-2-methoxycyclooctanecarboxylate (**12-trans**).

In addition to the *trans*- β -methoxy ester **4** as a main product from the carbonylation of the acetato-bridged methoxy-palladium adduct of 1,5-cyclooctadiene 3-OAc, the organic mixture consisted of 4-cyclooctenone (**5**), 2,5-cyclooctadienyl methyl ether (**6**) and methyl 4-cyclooctenecarboxylate (**7**). 4-Cyclooctenone (18%) was identified by its reduction to saturated cyclooctanone and subsequent spectral and gc data comparisons with those obtained for the standard sample of the known saturated ketone. The structure of ether **6** (8%) was determined in the same way as the structures of other organic products. Thus, 2,5-cyclooctadienyl methyl ether (**6**), isolated from the carbonylation mixture, was identical in all respects with the standard sample synthesized according to the method developed by Cope²¹. Anderson *et al.*²² who reported compounds **5** and **6** among the products of methanolysis of dichloro(1,5-cyclooctadiene)palladium(II) and its methoxy-palladium adduct 3-Cl, showed that in the case of di- μ -chlorobis(2-methoxy-cyclooct-5-enyl)dipalladium(II) (3-Cl), the reacting species is not the binuclear adduct itself,

but a methanol coordinated palladium intermediate **13**. An interesting difference between the experimental conditions of the methanolysis reaction and the conditions of the carbonylation is that the former takes place in refluxing methanol

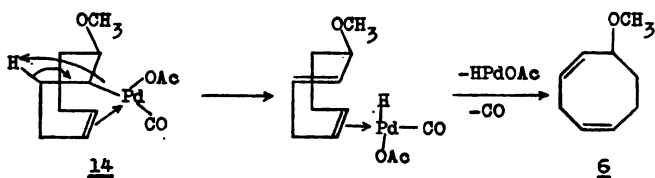


(ca. 68°) and the latter at room temperature (ca. 25°). One can conclude then, that carbon monoxide catalyzes the oxidation of the organic ligand on palladium, perhaps via a palladium carbonyl intermediate like **14**. Consequently, the CO ligand might be expected to stabilize palladium in the zerovalent state relative to the divalent state, because of its ability to back bond, and thus reduce the activation energy for heterolysis of the carbon-palladium σ -bond. Hence, the mechanism for the formation of ketone **5** is envisioned as a result of *cis* β -elimination to give, via intermediate **15**, first 1,5-cyclooctadienyl methyl ether (**16**) and hydridopalladium acetate (Scheme 3). Reaction of vinyl ether **16** with traces of acid, generated through the decomposition of hydridopalladium species, gives 4-cyclooctenone (**5**).



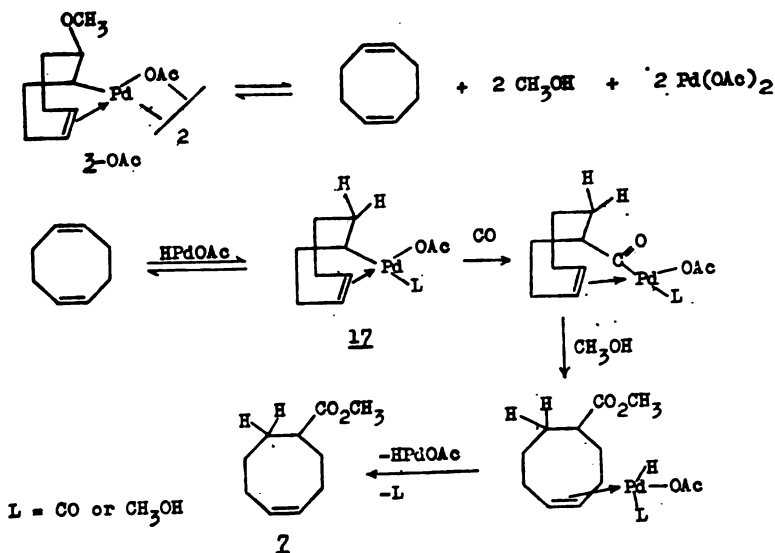
Scheme 3

Similarly, a *cis* β -elimination of HPdOAc from the same precursor **14** is proposed as a main step in the formation of 2,5-cyclooctadienyl methyl ether (**6**) (Scheme 4).



Scheme 4

The last product of the carbonylation of the methoxy palladium adduct 3-OAc to be discussed is methyl 4-cyclooctenecarboxylate (**7**). This compound was identified by its spectral properties²³ and hydrogenation to the saturated ester, whose structure was confirmed by comparison of its spectral properties and its gc retention time with the respective data of an authentic sample. The mechanistic pattern leading to the unsaturated ester **7** (Scheme 5) is postulated to occur via 1,5-cyclooctadiene, formed by deoxymetalation of 3-OAc. In the next step 1,5-cyclooctadiene



Scheme 5

reacts with a hydridopalladium(II) species, which is a product of the carbonylation and oxidation reactions just discussed. The adduct **17** then undergoes carbonylation as already described, yielding the final product **7**.

EXPERIMENTAL

¹H nmr spectra were recorded on Varian T-60 and Varian XL-100 spectrometers; chemical shifts are given in δ ppm values, the internal standard being Me₄Si; the abbreviations for multiplicity employed are s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet and m = multiplet. Infrared spectra (ir) were obtained on a Perkin-Elmer Model 283 spectrometer. Mass spectra were obtained on an AEI MS-902 spectrometer. Gas chromatography (gc) was carried out on a Loenco model 15 C-E and Hewlett-Packard model 775. Gc columns used for analytical and preparative analysis were packed with 10% and 20% Carbowax 4000 on Chromosorb W 60/80 mesh, non-acid washed. For higher temperatures Carbowax 20 M on Chromosorb W 60/80 mesh, non-acid washed was used.

Preparation of palladium(II) complexes. Dichloro(1,5-cyclooctadiene)palladium(II) was prepared by the published method of Chatt⁸. Di-μ-acetatobis(2-methoxycyclooct-5-enyl)dipalladium(II) (3-OAc) was prepared by the method of Anderson and Burreson⁹. Disodium tetrachloropalladate was prepared by the procedure described by Kauffman *et al.*¹⁷

Stoichiometric carbonylation of di-μ-acetatobis(2-methoxycyclooct-5-enyl)dipalladium(II) (3-OAc). The δ-palladium complex 3-OAc (1.0704 g, 1.7 mmol) was completely dissolved in 170 ml of absolute methanol in a 250 ml hydrogenation bottle. The bottle was connected with a Parr hydrogenation apparatus and filled with carbon monoxide from a ballast tank. The carbon monoxide was CP grade - 99.5% pure. The solution was flushed a few times with nitrogen and evacuated. Then, with constant shaking, carbon monoxide was introduced under pressure (200 kPa) at room temperature. The rapid precipitation of palladium black occurred (after few minutes), but the reaction was continued for 24 h. The methanol solution was filtered, and the metal residue washed with dry ether. The measured amount of palladium (0.38 g) indicated quantitative decomposition of the starting δ-palladium adduct (3-OAc). After the work-up, the yellowish reaction mixture was analyzed by gas chromatography using a 3 m × 0.64 cm column of 10% Carbowax 4000 on non-acid washed 60/80 mesh Chromosorb W operated at 120° and 68 kPa. Gc analysis indicated the presence of four compo-

nents 4–7 with following retention times: 105, 22, 11.5 and 38 min respectively. The organic mixture was then separated by preparative gc using the same column. The total yield of the organic material calculated by means of an internal standard was 90%.

The major product (68%) was identified as methyl *trans*-8-methoxy-4-cyclooctenecarboxylate¹ (4): ¹H nmr (CDCl₃): δ 5.57 (m, 2H, HC = CH), 3.57 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.5 (m, 1H, CHOCH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 2.8 (m, 1H, HCCO₂CH₃), 2.2 (broad m, 4H, allylic), 1.7 (broad m, 4H, ring methylene protons); Ir (neat): 1735, 3020 cm⁻¹; Mass spectrum: *m/e* 198 M⁺.

Three other products separated by gc were identified as 4-cyclooctenone²⁸ (5) (18%): ¹H nmr (CDCl₃): δ 5.62 (m, 2H, HC = CH), 2.45 (m, 4H, CH₂COCH₃), 2.1 (m, 4H, allylic), 1.6 (m, 2H); Ir (neat): 3020, 2904, 1705, 1465 and 750 cm⁻¹; 2,5-cyclooctadienyl methyl ether²⁹(6) (8%): ¹H nmr (CDCl₃): δ 4.95–5.6 (broad m, 4H, olefinic), 3.2 (s, 3H, OCH₃), 3.6 (m, 1H, CHOCH₃), 1.8–2 (m, 2H), 1.2–1.7 (m, 4H); Ir (neat): 3030, 1090, 1210, 790 and 740 cm⁻¹; and methyl 4-cyclooctenecarboxylate²⁹ (7) (6%): ¹H nmr (CDCl₃): δ 5.5. (m, 2H, HC = CH), 3.6 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.6 (m, 1H, CHCO₂CH₃), 1.3–2.2 (m, 10H); Ir (neat): 3030, 2935, 1730, 1164 and 730 cm⁻¹.

*Catalytic hydrogenation of 2-carbomethoxycyclooctanone*¹⁹ (10) with Adams catalyst to form methyl *cis*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-*cis*). Dissolved in 3 ml of absolute methanol, 1.26g (6.8 mmol) of 2-carbomethoxycyclooctanone (10) was hydrogenated catalytically in the presence of platinum oxide (45 mg) at room temperature at an initial pressure of 200–300 kPa using a Parr hydrogenation apparatus. After 15 h, 15 mg of fresh catalyst was added, and hydrogenation continued for 2–3 h. The mixture was filtered by suction to remove the catalyst, and after evaporation of the solvent the residue was analyzed by gas chromatography on a 3 m \times 0.64 cm column of 10% Carbowax 4000 on non-acid washed 60/80 mesh Chromosorb W operated at 140° and 68 kPa. In addition to 10% of unreacted β -keto ester 10 (retention time 60 min), two other compounds were isolated (retention times 110 and 145 min) by preparative gas chromatography and analyzed afterwards. The major compound (78%; retention time 110 min) was identified as methyl *cis*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-*cis*): ¹H nmr (CCl₄): δ 4 (m, 1H, HCOH), 3.75 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.83 (s, 1H, CHOH), 2.6 (m, 1H, HOCCHCO₂CH₃), 1.4–2.2 (m, 10H); Ir (neat): 3200–3600, 1740, 1115 and 1040 cm⁻¹. The structure of the compound with the longest retention time (145 min) was established as the corresponding methyl *trans*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-*trans*): ¹H nmr (CCl₄): δ 4 (m, 1H, HCOH), 3.7 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.63 (m, 1H, HOCCHCO₂CH₃), 2.5 (m, 1H, CHOH), 1.4–2 (m, 10H); Ir (neat): 3200–3600, 1740, 1120, 1040 cm⁻¹.

*Alkylation of the 6:1 mixture of methyl cis- and trans-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-cis and 11-trans) with trimethyloxonium tetrafluoroborate*²⁰. The mixture (6:1) of methyl *cis*- and *trans*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-*cis* and 11-*trans*) (1.6302 g, 8.7 mmol) was treated at room temperature with 1.47 g (10 mmol) of trimethyloxonium tetrafluoroborate in 15 ml of methylene chloride under nitrogen atmosphere for 24 h. Then, 25 ml of water was added to the reaction mixture, followed by 5% aqueous solution of sodium bicarbonate to make the solution neutral. The organic layer was separated, and the aqueous layer extracted three times with 10 ml portions of methylene chloride. The combined methylene chloride solution was washed two times with 10 ml portions of water, dried with magnesium sulfate and then filtered. The solvent was removed by simple distillation, and the residue analyzed by gc (3 m \times 0.64 cm column of 10% Carbowax 4000 on non-acid washed 60/80 mesh Chromosorb W operated at 140° and 150 kPa). The mixture showed the presence of two components in the nearly same ratio (6:1), as that for the starting materials with retention times 30 and 38–9 min respectively. The third component (3%) having the same retention time as methyl *cis*-2-hydroxycyclooctanecarboxylate (11-*cis*) was found too. The major compound isolated by preparative gas chromatography (83% retention time 30 min) was identified as methyl *cis*-methoxycyclooctanecarboxylate (12-*cis*): ¹H nmr (CCl₄): δ 3.58 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.62 (m, 1H, HCOCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 2.6 (m, 1H, HCCO₂CH₃), 1.35–1.8 (m, 8H); Ir (neat): 2950, 1745, 1090 cm⁻¹. The minor component (14%; retention time 38–9 min) isolated also by preparative gc was identified as methyl *trans*-2-methoxycyclooctanecarboxylate (12-*trans*): ¹H nmr (CCl₄): δ 3.36 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.59 (m, 1H, HCOCH₃), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 2.58 (m, 1H, HCCO₂CH₃), 1.2–1.8 (m, 8H); Ir (neat): 2970, 1740, 1085 cm⁻¹.

ИЗВОД

ПРОИЗВОДИ КАРБОНИЛОВАЊА АЦЕТАТО-ПРЕМОШЋЕНОГ
МЕТОКСИ-ПАЛАДИЈУМ АДУКТА 1,5-ЦИКЛОКАТАДИЕНА

CURTIS B. ANDERSON

*Хемијски институт Универзитета у Калифорнији, Санија Барбара,
Санија Барбара, Калифорнија 93106, САД*

и

РАДЕ МАРКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду

Карбониловање ди- μ -ацетатобис(2-метоксициклоокт-5-енил)дипаладијума (II) (3-ОAc) у метанолу је проучавано под ближим експерименталним условима. Механистичке импликације стереоспецифичног грађења метил-*транс*-8-метокси-4-циклооктенкарбоксилата (4), као главног производа, потврђују да метокси-група има *exo* и паладијум(II) *endo* конфигурацију у полазном органометалном адукту. Идентификоване су знатне количине примарних оксидационих производа, као што су 4-циклооктен (5) и 2,5-циклооктаденилметилетар (6) који настају β -елиминацијом хидридопаладијумацетата (HPdOAc), а такође је нађена и мања количина незасићеног карбонилованог производа, метил-4-циклооктенкарбоксилата (7), који настаје као резултат реакције хидрида палидијума(II) на 1,5-циклооктадиен (награђен деоксипаладовањем-повратном реакцијом оксипаладовања), праћене уметањем угљенмоноксида.

(Примљено 8. септембра 1983)

REFERENCES

1. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Kiji, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 141 (1966)
2. J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5841 (1976)
3. G. Carturan, M. Graziani, R. Ros, U. Belluco, *J. Chem. Soc. Dalton*, 262 (1972)
4. L. F. Hines, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 485 (1972)
5. J. K. Stille, D. E. James, *J. Organometal. Chem.* **108**, 401 (1976)
6. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 3413 (1957)
7. J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3275 (1965)
8. B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Subramanian, *J. Chem. Soc. A*, 1993 (1968)
9. C. B. Anderson, B. J. Burreson, *J. Organometal. Chem.* **7**, 181 (1967)
10. M. Tada, Y. Kuroda, T. Sato, *Tetrahedron Letters*, 2871 (1969)
11. D. A. White, *J. Chem. Soc. A*, 145 (1971)
12. G. Paiaro, A. De Renzi, R. Palumbo, *Chem. Commun.*, 1150 (1967); R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3874 (1969)
13. F. Calderazzo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 299 (1977)
14. J. P. Bibler, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **5**, 889 (1966)
15. R. Marković, *Ph. D. Thesis*, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara 1981
16. B. J. Burreson, *Ph. D. Thesis*, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara 1969
17. G. B. Kauffman, J. Hwa-San Tsai, *Inorg. Synth.* **8**, 234 (1966)
18. J. K. Stille, R. A. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5135 (1966); F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **60**, 816 (1969)
19. P. Krapcho, J. Diamanti, C. Layen, R. Bingham, *Org. Synthesis* **47**, 21 (1967)
20. H. Meerwein, *Ibid.* **46**, 113, 120 (1966)
21. A. C. Cope, P. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1643 (1959)
22. C. B. Anderson, B. J. Burreson, J. T. Michalowski, *J. Org. Chem.* **41**, 1990 (1976)
23. G. Stork, H. K. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5129 (1956).

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 Хемиског друштва Београд публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоймость 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

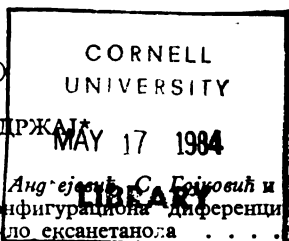
Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ. A. DESPIĆ. M. DRAGOJEVIĆ. 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

R. ADŽIĆ. M. BOGOSAVLJEVIĆ. Z. ČEKOVIĆ. M. ČELAP. I. DRAGANIĆ. D. DRAŽIĆ. B. ĐORĐEVIĆ
S. ĐORĐEVIĆ. F. GAÁL. I. GUTMAN S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ. LJ. LORENC. U. MIOČ. A. MUK. M.
MUŠKATIROVIĆ. S. NIKETIĆ. V. REKALIĆ. M. RISTIĆ. M. ROGULIĆ. A. STOJILJKOVIĆ. V. ŠE-
PANOVIĆ M. TENC-POPOVIĆ. A. TOLIĆ. V. VAJGAND. A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ



M. Љ. Михаиловић, С. Милосављевић, В. Анђејевић, С. Гојковић и С. Константиновић: NMR спектроскопија и конфигурациона диференцијација два на C(1) епимерна 2e,4e,6e-триметициклоексанетанола	641
M. Стефановић, Д. Јерemiћ, С. Солујић и С. Сукдолак: Нови синтетички прилаз сесквитерпенском лактону вернолепину. Синтеза 6,6-етилендиетно-10-метил-перхидроизохроман-3-он-а	645
M. Ђорђевић, А. Амблès и Д. Вићоровић: Вишестепена деградација керогена типа I помоћу алкалног раствора перманганата	655
Б. И. Грујић-Ињац, Б. В. Вучелић и Н. М. Крушић: Примена хемијских метода за селективну парцијалну хидролизу хемоглобина фазана (<i>Phasianus colchicus</i> L.)	665
С. М. Нешић, П. Н. Рађивојша и М. Б. Ђелай: Апсолутна конфигурација оптичких изомера <i>cis,cis,cis</i> -бис(амино-карбоксилато)-динитро-кобалтат(III)-комплекса	673
M. Ј. Гашић и Р. Палић: Монотерпеноиди у старском уљу <i>Satureja horvatii</i> Šilić и <i>Satureja subspicata</i> Bartl. ex Vis. subsp. <i>subspicata</i>	677
Ж. Чековић, Б. Мушички, Ј. Бошњак и М. Љ. Михаиловић: Интрамолекуларна циклизација и β-фрагментација при олово-тетраацетатној оксидацији циклоалкан-метанола	681
M. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић, В. Павић и М. Врвић: Структурне студије полисахарида из јестивих гљива. I. Глукан из <i>Agaricus bisporus</i> -а (L) Sing. S-56	691
С. В. Anderson и Р. Марковић: Производи карбониловања ацетато-премошћеног метокси-паладијум адукта 1,5-циклооктадиена	697

* Сви чланци на страном језику

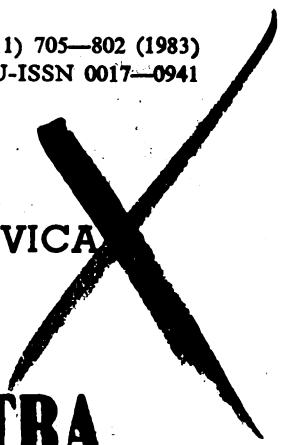
CONTENTS

M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, V. Andrejević, S. Gojković and S. Konstantinović: NMR spectroscopy and configurational differentiation of the two at C(1) epimeric 2e, 4e, 6e-trimethylcyclohexaneethanols	641
M. Stefanović, D. Jeremić, S. Solujić and S. Sukdolak: New synthetic approach to the sesquiterpenic lactone vernolepin. Synthesis of 6,6-ethylenedio-10-methylperhydroisochroman-3-one	645
M. Đorđević, A. Ambès and D. Vitorović: Multistage alkaline permanganate degradation of a type I kerogen	655
B. I. Grujić-Injac, B. V. Vucelić and N. M. Krušić: Application of chemical methods for selective partial hydrolysis of pheasant (<i>Phasianus colchicus</i> L.) hemoglobin	665
S. M. Nešić, P. N. Rađivojša and M. B. Ćelap: Absolute configuration of optical isomers of <i>cis,cis,cis</i> -bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) complexes	673
M. J. Gašić and R. Palić: Monoterpenoids in <i>Satureja horvatii</i> Šilić and <i>Satureja subspicata</i> Bartl. ex Vis. subsp. <i>subspicata</i>	677
Ž. Čeković, B. Mušički, J. Bošnjak and M. Lj. Mihailović: Intramolecular cyclization versus β-fragmentation in the lead tetraacetate oxidation of cycloalkaneethanols	681
M. Hranisavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović, V. Pavić and M. Vrvic: Structural studies of polysaccharides from edible mushrooms. I. A glucan from <i>Agaricus bisporus</i> (L) Sing. S-56	691
C. V. Anderson and R. Marković: Carbonylation products of acetato-bridged methoxy-palladium adduct of 1,5-cyclooctadiene	697

Sci

Srpsko hemijsko društvo.

GHDBAX 48 (11) 705-802 (1983)
YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

СВЕСКА 11 NO



PHYSICAL SCIENCE

MAY 25 1984

LIBRARY

БЕОГРАД

1983

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва, Хемijsког друштва Војводине и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетa у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког 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.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дина.; за остале, изво и предузећа и установе цена износи 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

Р. АЦИЋ М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕВЦАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

REGIOSELECTIVE CHLORINATION OF LONG-CHAIN ALIPHATIC ESTERS BY PHENYLIODINE DICHLORIDE

ŽIVORAD ČEKVIĆ* and TANJA SRNIĆ

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

(Received 2 September 1983)

The regioselective chlorination of aliphatic esters possessing a long alkoxy or acyl unbranched chain by means of phenyliodine dichloride was achieved under irradiation conditions. In nonpolar media the most favourable chlorination is in the region from C₇ to C₁₁ (70% of the chlorinated products) for the C₁₈ alkyl chain with total conversion of starting esters of up to 58%. Similar width of the chlorination region was also obtained in the reaction of methyl *n*-hexadecanoate and *n*-tetradecanoate with the same chlorination reagent. However, by using benzene — ethyl acetate (10:1) as a solvent, chlorination predominantly takes place at C₂ and C₃ positions.

The regioselective functionalization of nonactivated carbon atoms, involving a free radical as intermediary species, is controlled by stereochemical and conformational factors¹⁻³. High regioselective intramolecular functionalization was achieved in conditions when geometrical and structural factors permit approaching of the radicalic centre to only one proactivated carbon atom on the optimal distance of about 0.25 nm which is necessary for hydrogen migration⁴⁻⁶. Several reactions of this type involving alkoxy or nitrogen radicals, in which the most favourable site for functionalization is the carbon atom at the δ -position, were systematically investigated⁴⁻⁹.

The concept of directed approaching of the highly energetical radicalic species to the nonactivated C—H bond is not dependent on the number of atoms existing between two centres involved but is only dependent on the distance of the radicalic centre from the proactivated carbon atom⁸. So, directed functionalization of the remote nonactivated carbon atoms involving ten- or larger-membered cyclic transition states were achieved¹ (and refs. cited therein). Pioneering work in the remotely directed functionalization was done by Breslow^{1,10-12}. By attaching benzophenone or phenyliodine dichloride moiety as an ester on the C_{3 α} position of the steroid skeleton intramolecular regioselective functionalization of the remote nonactivated C₉ or C₁₄ carbon atoms was achieved¹. The distance between 3 α oxygen and a certain hydrogen atom in α -position (9 or 14) was precisely determined by molecular models and by selection of appropriate number of atoms to bypass the benzophenone structure on the 3 α oxygen, the carbonyl group of the benzophenonic structure can be directed to certain remote hydrogen atom thus permitting

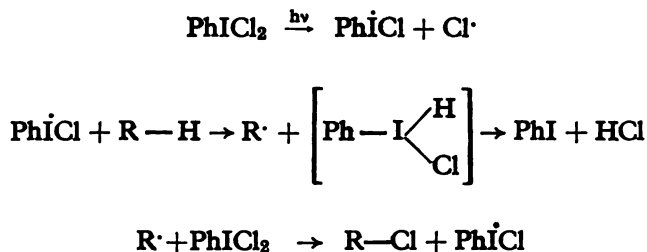
*Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Studentski trg 16, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

regioselective functionalization. The regioselective chlorination of the aliphatic chain was observed when long chain alkyl *p*-iodinedichloride benzoates were irradiated¹³. On the other hand when androsterone trifluoroacetate was treated by phenyliodine dichloride, under irradiation conditions intermolecular chlorination takes place with satisfactory regioselectivity¹⁴.

The general concept of the reactions of this type is closely related to the enzymatic functionalization of nonactivated carbon atoms¹⁵. The regioselective functionalization is based on specific interactions of the substrate and enzymes thus generating a highly reactive molecular species which is suitably located and oriented towards a certain carbon—hydrogen bond to be attacked^{16,17}.

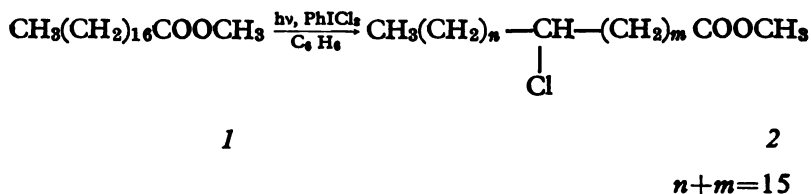
Since phenyliodine dichloride is an efficient free radical chlorination reagent^{18,19} we investigated chlorination of esters of long-chain acids such as methyl *n*-octadecanoate, *n*-hexadecanoate and *n*-tetradecanoate as well as *n*-octadecyl trifluoroacetate without attachment of the phenyliodine dichloride onto the long-chain compounds by covalent bond, in order to achieve intermolecular regioselective functionalization of the long aliphatic chain remote from the present functional group.

It was found that the $\text{Ph}\dot{\text{I}}\text{Cl}$ radicalic species is involved in the chlorination of nonactivated methylene or methyne groups by phenyliodine dichloride^{18, 19}. The mechanism of this free radical chlorination reaction can be presented by Scheme 1.



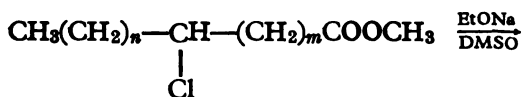
Scheme 1

The chlorination of long-chain aliphatic esters (e.g. 1) by phenyliodine dichloride was performed in benzene (or benzene — ethyl acetate) solution, by irradiation with an incandescent lamp, until the chlorinating reagent was completely consumed (up to 45 min) and a complex mixture of chlorinated esters were obtained (see Experimental) (Scheme 2).

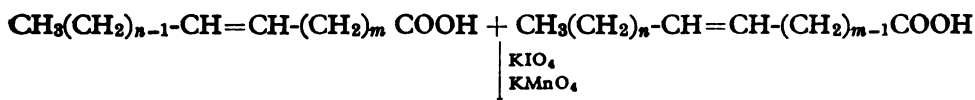


Scheme 2

In order to determine the distribution of chlorine in the long alkyl chain, i.e. to determine the positions of attacking carbon atoms by phenyliodine chloride radicalic species the following sequence of reactions was applied (Scheme 3). The mixture of isomeric chlorinated esters, obtained by chlorination of esters by phenyliodine dichloride, was dehydrochlorinated by sodium ethoxide in dimethyl sulphoxide²⁰ and mixture of the corresponding unsaturated esters was obtained*. In the subsequent reaction, unsaturated esters were oxidized by a mixture of potassium periodate and potassium permanganate (45:1)²¹ to the mixture of mono- and dicarboxylic acids which was esterified by diazomethane and the corresponding esters were analysed by gc (by comparison of their retention times with the authentic samples) and by gc/ms (Scheme 3).



2



$n+m=15$ (for methyl *n*-octadecanoate)

Scheme 3

The attacking sites of the $\text{Ph}\dot{\text{I}}\text{Cl}$ species onto the long-chain and distribution of the chlorine in the chlorination of methyl *n*-octadecanoate and *n*-octadecyl trifluoroacetate with phenyliodine dichloride in benzene solution are summarized in Table I.

Methyl *n*-octadecanoate was chlorinated in the region from C_5 to C_{13} with most preferable functionalization at C_9 (16.4%) with total conversion of the starting ester of 58%. As can be seen from Table I, 70% of chlorine was introduced from C_7 to C_{11} . Almost the same region of the long chain was chlorinated in the reaction of *n*-octadecyl trifluoroacetate in which C_8 and C_9 were most favourable sites for attack of the $\text{Ph}\dot{\text{I}}\text{Cl}$ radical.

In the reaction of methyl *n*-octadecanoate the methylene group in the α -position and carbinol carbon in *n*-octadecyl trifluoroacetate were not attacked by phenyliodine dichloride by using benzene as solvent, even they are activated by the present functional group. It is obvious that chlorination is considerably more

* Since from one monochlorinated ester statistically two positional isomers of unsaturated esters can be formed in equal amounts, we used an approximation by which the yields of two final neighbouring esters of mono- or dicarboxylic acids are added and divided by 2 to obtain the yield of chlorination of each carbon atom in the chain.

favourable in the homopolar conditions on the remote nonactivated carbon atoms than on the carbon adjacent to the functional group.

TABLE I. Chlorination of methyl *n*-octadecanoate and *n*-octadecyl trifluoroacetate by phenyliodine dichloride. Distribution of chlorine in an alkyl chain in %.

Attacking position	Methyl <i>n</i> -octadecanoate	Chlorination in %		<i>n</i> -Octadecyl trifluoroacetate
	COOCH ₃			CH ₂ OCOCF ₃
2	 C	—	—	 C
3	 C	—	—	 C
4	 C	—	—	 C
5	 C	3.3	—	 C
6	 C	8.7	9.8	 C
7	 C	12.4	12.1	 C
8	 C	14.1	14.6	 C
9	 C	16.4	14.3	 C
10	 C	15.9	13.5	 C
11	 C	11.7	12.2	 C
12	 C	8.8	10.9	 C
13	 C	6.2	6.7	 C
14	 C	—	—	 C
15—18	 C ₄	—	—	 C ₄

In the chlorination of methyl *n*-hexadecanoate and tetradecanoate by phenyliodine dichloride in benzene as a solvent a difference was found in the distribution of chlorine along the chain (see Table II). In the case of methyl *n*-hexadecanoate, chlorination takes place on all carbon atoms up to C₁₁, with maximum chlorination on C₇ (14%), while the alkyl chain of methyl *n*-tetradecanoate was chlorinated up to C₉ with preferential attack on C₆ (22.8%).

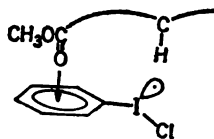
In the reaction of phenyliodine dichloride with all of the investigated substrates a region of an alkyl chain was observed which is preferentially attacked by the PhICl radicalic species. If no specific interaction of phenyliodine dichloride with an ester as a substrate existed, no regioselective attack of the radicalic species would be obtained, and a random chlorination all over the long chain would take place. We believe that the phenyliodine dichloride must be in some kind of coordination with the oxygens of the ester group, and in this coordination structure (Fig. 1) all carbon atoms in a long alkyl chain can not be in the same stereochemical relationship to the radicalic centre located on the iodine atom of the reagent. It means that we do not have pure intermolecular chlorination but some type of

TABLE II. Chlorination of methyl *n*-hexadecanoate and *n*-tetradecanoate by phenyliodine dichloride. Distribution of chlorine in an alkyl chain in %.

Attacking position	Methyl <i>n</i> -hexadecanoate	Chlorination in %		Methyl <i>n</i> -tetradecanoate
	COOCH ₃			COOCH ₃
2	 C	7.2	13.2	 C
3	 C	4.1	8.8	 C
4	 C	8.1	5.2	 C
5	 C	11.8	18.0	 C
6	 C	12.9	22.8	 C
7	 C	13.7	13.0	 C
8	 C	12.7	8.3	 C
9	 C	9.7	3.1	 C
10	 C	7.5	—	 C
11	 C	3.8	—	 C
12	 C	1.5	—	 C
13	 C	—	—	 C
14	 C	—	—	 C
15,16	 C ₂	—	—	 C

interaction of the reagent and substrate provides the regioselective reaction. A similar explanation was given for the enzymatic regioselective activation of the nonactivated carbon atoms.

Fig. 1. Coordination state of phenyliodine chloride radicalic species with an ester as a substrate involved in hydrogen abstraction process.



The evidence supporting the interaction of phenyliodine dichloride with ester groups we obtained from experiments in which ethyl acetate was used as a co-solvent with benzene. In the presence of ethyl acetate coordination of phenyliodine dichloride takes place almost exclusively with shorter alkyl chain esters, and random chlorination over a wide region of the long alkyl chain, e.g. methyl *n*-octadecanoate, was observed (see Fig. 2). Under these conditions chlorination depends only on the C—H bond energy. This indicates that in more polar conditions chlorination takes place preferentially on the α - and β -C—H groups. Use of the mixture of benzene — ethyl acetate as a solvent reflects also on the con-

formation of the long alkyl chain, since the conformation of the chain is strongly dependent on the polarity of the solvent²², and certain change of the chlorination region was observed.

The second evidence supporting the assumption of the existence of interaction of phenyliodine dichloride with an ester group and thus conserving the relationship between two molecules in which regioselective chlorination could be achieved, was obtained by comparison of our results and Breslow's chlorination of an alkyl chain having 16 carbon atoms (see Fig. 3). In our reaction even in the absence of a covalent bond binding of the reactive radicalic species onto the alkyl chain as a substrate, as in Breslow's experiments, we obtained similar regioselectivity¹³.



Fig. 2. Distribution of chlorine in the chlorination of methyl *n*-octadecanoate by phenyliodine dichloride in benzene (Δ) and benzene — ethyl acetate (10:1) (○) as solvent.

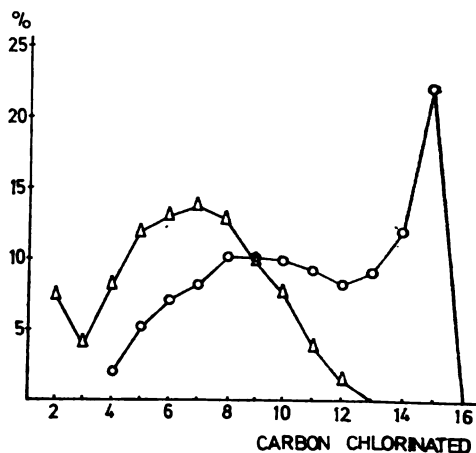


Fig. 3. Distribution of chlorine in the chlorination of methyl *n*-hexadecanoate by phenyliodine dichloride (Δ) and *n*-hexadecyl *p*-iododichloride benzoate (○) (taken from ref. 13)

Assuming that the benzene ring of phenyliodine dichloride is coordinated with an oxygen atom of the ester group, and also that the optimal distance between the radicalic centre and the C—H group to be attacked is about 0.25 nm, by inspection of molecular models it was found that C₅-H is the closest position for the functionalization from the coordinated stage (Fig. 1) by involving three gauche interactions. The attack on the further carbon atoms in the long alkyl chain reflects the other conformations, such as those in which coiling shortens the effective length of the chain, and chlorination of more remote carbon atoms than C₅ can occur by involving four or more gauche interactions. The region from C₂ to C₅ can be chlorinated only by real intermolecular attack without involving the coordinated stage of the reactants.

EXPERIMENTAL

Reagent and starting materials

Phenyl iodine dichloride. The cold solution of phenyl iodide in chloroform was chlorinated by dry chlorine²³. The yellow crystals of phenyl iodine dichloride were filtered off, washed and dried in a vacuum desiccator with protection from light.

Methyl esters were prepared by esterification of acids by diazomethane.

n-Octadecyl trifluoroacetate was prepared by reaction of *n*-octadecyl alcohol with the anhydride of trifluoroacetic acid in pyridine solution²⁴.

General procedure for chlorination of long chain esters by phenyl iodine dichloride.

In the Pyrex vessel for photolytic reactions were placed 10 mmol of the long-chain ester (e.g. methyl *n*-octadecanoate), 10 mmol of phenyl iodine dichloride and 200 ml of dry benzene (or benzene — ethyl acetate 10:1). The stirred reaction mixture was irradiated by a 500 W incandescent lamp. The course of reaction was controlled by the potassium iodide — starch test and after 20 min of irradiation phenyl iodine dichloride was completely consumed. The reaction mixture was washed with water and aqueous sodium bicarbonate, dried, and solvent was removed under reduced pressure. The content of chlorine corresponds to 35 to 58% conversion of the starting esters to monochlorinated products.

*Dehydrochlorination*²⁰. The mixtures containing chlorinated esters, in order to determine the position of the chlorinated carbon atoms in the long chain, were subjected to dehydrochlorination under basic conditions. About 3.5 g of the mixture of chlorinated esters and 10 g of sodium ethoxide were dissolved in 60 ml of dimethylsulphoxide and the reaction mixture was heated to 80° for 24 h. The mixture was poured into water, extracted by ether and washed again by water. After drying, the solvent was removed by distillation under reduced pressure and a mixture of unsaturated acids was obtained. The presence of olefinic bonds was detected by chemical reactions and by ir and nmr spectra of the complex mixture.

*Oxidation of unsaturated acids (or alcohols)*²¹.

The mixture of unsaturated acids (about 3.0 g), 9 g of potassium periodate, 0.2 g of potassium permanganate and 4 g of potassium carbonate dissolved in water (40 ml) was stirred for 24 h at room temperature. The reaction mixture was acidified by 10% sulphuric acid and extracted with ether, dried and the solvent was removed under reduced pressure, and 3.1 g of a mixture of mono- and dicarboxylic acids was obtained.

Esterification. The mixture of mono- and dicarboxylic acids (3.1 g) was treated with an excess of ethereal solution of diazomethane, and a mixture of methyl esters was obtained.

The crude and complex mixture of methyl esters of mono- and dicarboxylic acids were analysed by gas chromatography by using a column with stationary phase of XE-60 on the Chromosorb P. Identification of the esters was done by comparison of the retention times of C₄-C₁₄ monocarboxylic and C₃-C₁₄ dicarboxylic methyl esters with the corresponding authentic samples. In the reaction of methyl *n*-octadecanoate with phenyl iodine dichloride the final mixture of methyl esters was analysed also by gc-ms and excellent agreement with the gc analysis was obtained.

The results are summarized in Tables I and II and in Fig. 2.

ИЗВОД

РЕГИОСЕЛЕКТИВНО ХЛОРОВАЊЕ АЛИФАТИЧНИХ ЕСТАРА ДУГАЧКОГ НИЗА ПОМОЋУ ФЕНИЛЈОД-ДИХЛОРИДА

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ и ТАЂА СРНИЋ

Хемиски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Регioseлективно хлоровање алифатичних естера који имају дугачку алкокси или ацил неразгранату групу постигнуто је помоћу фенилјод-дихлорида под фотолитичким условима. У неполярној средини хлоровање се најрадије врши у области од C₇ до C₁₁ (70%) код C₁₈ алкил низа, при чему изреагује до 58% полазног естра. Слична ширина области хлоровање добијена је у реакцијама метил *n*-хексадеканоата и *n*-тетрадеканоата са истим реагентом за хлоровање. Међутим, када се употреби бензол — етил ацетат (10:1) као растворач, хлоровање се углавном врши у положајима 2 и 3.

(Примљено 2. септембра 1983)

REFERENCES

1. R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **13**, 170 (1980); *Chem. Soc. Rev.* **1**, 553 (1972)
2. M. A. Winnik, *Acc. Chem. Res.* **10**, 173 (1977)
3. Ž. Čeković, *Rad Jugosl. akad. znan. i umjet., kem.* **2**, 21 (1983)
4. K. Heusler, J. Kalvoda, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **3**, 525 (1964)
5. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis* **209** (1970)
6. R. H. Hesse, *Adv. Free Radical Chem.* **3**, 83 (1969)
7. J. Kalvoda, K. Heusler, *Synthesis* **501** (1971)
8. C. Walling, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2207 (1961); **85**, 1597 (1963)
9. Ž. Čeković, Lj. Dimitrijević, G. Đokić, T. Srnić, *Tetrahedron* **35**, 2021 (1979)
10. R. Breslow, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3083 (1969)
11. R. Breslow, S. Baldwin, T. Flechtner, P. Kalicky, S. Liu, W. Washlurn, *Ibid.* **95**, 3251 (1973)
12. R. L. Wife, D. Prezant, R. Breslow, *Tetrahedron Lettres* **517** (1976)
13. R. Breslow, J. Rothbard, F. Herman, M. L. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1213 (1978)
14. R. Breslow, R. Corcoran, J. A. Dale, S. Liu, P. Kalicky, *Ibid.* **96**, 1973 (1974)
15. G. S. Foneken, R. A. Johnson, „*Chemical Oxidations with Microorganisms*”, Marcel Dekker, New York 1972
16. G. S. Foneken, M. E. Herr, H. C. Murray, L. M. Reineke, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 672 (1967)
17. R. D. Swisher, *Develop. Ind. Microbiol.* **4**, 39 (1962) [*Chem. Abstr.*, **61**, 9285 (1964)]
18. D. D. Tanner, P. B. van Bostelen, *J. Org. Chem.* **32**, 1517 (1967)
19. G. A. Russell, C. De Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3136 (1963)
20. R. O. C. Norman, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. (C)* **1115** (1967)
21. R. U. Lemieux, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **33**, 1701 (1956)
22. D. Marsh, *J. Membr. Biol.* **18**, 145 (1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 53032 (1974)]
23. H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *Org. Synth. Coll. Vol.* **3**, 482 (1955)
24. E. J. Bourl, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1367** (1950).

SOLID STATE REACTIONS AND PHASE TRANSITIONS UNDER HIGH PRESSURES IN EARTH'S LAYERS

PAVLE SAVIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 23 September 1983)

Modern knowledge both of the composition and structure of single Earth's layers was analysed. A particular attention was paid to the mechanism of reactions in solid state taking place under the influence of high pressures in single Earth's layers.

It has been only since recently that a considerable number of information on changes concerning properties of solids when exposed to high pressures and temperature appeared thus enabling a more detailed conception on Earth's structure to be formed.

The very problem dealing with phase changes in single Earth's layers has been already investigated, from a theoretical point of view, since the beginning of the sixties and presented in papers of Savić^{1,2} and Savić and Kašanin³⁻⁶. On this basis the essential properties characterizing the single Earth's layers²⁶ have been calculated (Table I).

TABLE I. Characteristic properties of single Earth's layers

Properties	I	II (Mantle)	III (Outer core)	IV (Inner core)
Depth (km)	0—39	39—2831	2831—4371	4371—6371
Density (g/cm ³)	2.70—3.00	3.60—6.00	10.00—12.00	14.00—19.74
Mean density (g/cm ³)	2.84	4.23	10.63	17.07

Having in mind the importance of the action of high pressures, particular attention was paid to the composition, as well as to the structure of the mantle and Earth's core.

Kuskov⁷⁻⁹ thoroughly considered the question of the possible composition both of mantle and core, paying attention to nickel and silicon dissolution in Earth's core. It was him who suggested the dissolution mechanism for silicon. Benedeliani¹⁰ was engaged in studies of possible structural transformations taking place in a transient layer of Earth's mantle where forsterite (Mg₂SiO₄) transforms into the spinel phase which is characterized by a higher density. A whole series of other transformations such as are for example the transformations of enstatite (MgSiO₃) into corundum, i.e. SiO₂ into the rutile structure, are taking place in this layer.

Savić and Kašanin⁶ established a theoretical hypothesis on the Earth's core composition. Sorokhtin¹¹ starting from electronic structures of single elements, considered the possible physico-chemical processes occurring during Earth's core formation. The same problem was investigated by Kuskov and Khitarov¹² but this time from the geochemical point of view.

In this paper the possible phase transformations taking place in single Earth's layers have been analysed, while particular emphasis is placed on the physical chemistry of oxidation-reduction processes occurring under high pressures.

PHASE TRANSITIONS AND CHEMICAL REACTIONS IN EARTH'S MANTLE

Birch¹³ having analysed seismic data came to the conclusion that the upper mantle layer can be considered as a homogeneous one, while phase transformations provoking no essential changes in chemical composition, take place in the medium layer. However, Shimazu¹⁴ is of the opinion that decomposition of silicates into oxides can occur under the influence of high pressures in this very layer, at the moment when the conducted energy to a system exceeds the energy of a chemical bond in the respective silicate. Thus enstatite (FeSiO_3) decomposes into forsterite (Fe_2SiO_4) which has a spinel structure and quartz (SiO_2) having a rutile structure¹⁰.

Some other reactions causing mixture formation of oxides such as MgO , FeO (structural CsCl type) and SiO_2 (structural CaF_2 type)¹⁰ can be expected to appear in the transition layer of Earth's mantle, as well. The final completion of the above reactions can be preceded by previously mentioned transformations, including transition stages, too. These stages are known for structure transfers of rutile into those of fluorite type under the pressure: $\alpha\text{-PbO}_2$ type (coordination number 6); ZrO_2 type, moncl. (coordination number 7); ZrO_2 , type tetragonal (coordination number 8). In this case the layer density is equal to 4.3–4.4 g/cm³, which is in good agreement with the mean value of the density of layer II²⁶, presented in Table I.

The experimental results obtained during statical compression of quartz under superhigh pressures suggested the possibility of transition of SiO_2 (stishovite) from rutile into fluorite (ZrO_2) structures¹⁵. The relative density of this modification can be calculated from the following data. Namely, it results out of transition of SiO_2 (rutile modification) into SiO_2 (fluorite modification) that $r(\text{Si}^{4+}\text{VIII})=0.048$ nm, while $r(\text{Si}^{4+}\text{VI})=0.040$ nm. The interatomic distance in SiO_2 with fluorite structure is then $a=r(\text{Si}^{4+}\text{VIII})+R(\text{O}^{2-}\text{IV})=0.048+0.138=0.186$ nm. It consequently follows that the parameter of a cubic lattice $a=4R\sqrt{3}=0.430$ nm, and the volume of the unit cell is $V=0.08$ nm³. Thus the density of a new quartz modification is 5.0 g/cm³. This value can be reached at a pressure somewhat lower than 200 GPa.

As already mentioned, decomposition of a silicate into corresponding oxides can take place within deeper parts of the mantle. Dubrovskii and Pankov¹⁶ schematically presented the breakdown of olivine ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$)₂ SiO_4 by the following equation:



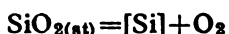
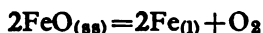
Ferrous oxide (FeO), like any other oxide, can suffer decomposition when exposed to high pressure and it is therefore logical to expect that the very existence of FeO can be followed by the presence of pure Fe at certain Earth depths. However, it is presumed¹⁶ that Fe₂O, crystallizing in a cubic way, can exist only under conditions exceeding 150 GPa. In this oxide the Fe⁺ atoms together with O²⁻ ions form the bonds and structure of the diamond type on the account of covering the hybridized orbitals (sp³). It is also considered¹⁶ that Fe₂O can be present even within the outer Earth core, while the relative density of this modification ranges from 9.8 to 10 g/cm³.

Al'tshuler and Sharipdzhanov¹⁷ investigating the phenomenon of iron distribution in the Earth, came to the conclusion that stishovite (SiO₂) and a solid solution of wustite (FeO) in a periclase (MgO) isomorphous structure are the most probable components of deeper parts of the mantle. A compound (MgFe)₂SiO₄ having a strontium plumbite structure is a possible variation. The density of this layer is equal for both cases.

The study of oxidation-reduction reactions taking place in the Fe-FeO-Mg-SiO₂-Si-O₂ system carried out by Kuskov and Khitarov¹⁸ showed that stishovite (SiO₂) can be reduced and transformed into metallic silicon. Owing to the utilization of quasi-chemical theory of dissolution, the same authors also pointed at the possibility of silicon to be dissolved in liquid Fe under conditions prevailing in Earth's interior.

Generally speaking, the information concerning the processes occurring in single Earth's layers can be obtained when, having in mind the previously mentioned structural considerations, thermal effects of basic reactions taking place in the mantle, are calculated.

Let us analyse the reaction of the following type:



where FeO_(ss) is a solid solution of wustite in periclase (magnesium wustite), SiO_{2(st)} — stishovite, [Si] — silicon dissolved in iron (11.2 weight % SiO₂).

The very estimation of the thermal effect (ΔH) can be performed according to the equation:

$$\left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial (1/T)} \right]_p = - \frac{(\Delta H)_p}{R}$$

where f_i — oxygen fugacity in Earth's mantle, R — gas constant, T — temperature.

The authors of Ref. 17 following the geophysical calculations of the pressure which is approximately 214 GPa within the outer core, carried out the estimations of $(\Delta H)_p$ in the intervals between 0.2—214 GPa and 1500—4000 K. The results they obtained are presented in Fig. 1.

It is obvious that at certain pressure (different for various reactions) the thermal effect is equal to zero, while at very high pressures the reduction process,

accompanied by heat evolution is performed. On the basis of these facts the following conclusion can be made: Due to the sign inversion of the thermal effect of reduction processes that take place in the mantle, the reduction of $\text{FeO}_{(ss)}$ and

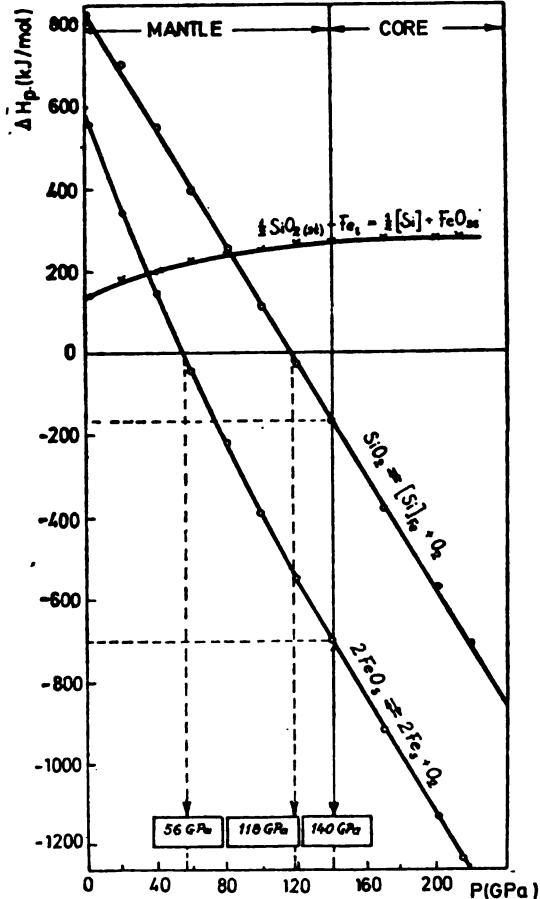


Fig. 1. The influence of pressure on the change of thermal effects of FeO and SiO_2 reduction¹⁷

stishovite into iron and silicon can happen, what undoubtedly contributes to the increase in density of the relative layers.

EARTH'S CORE AND ITS COMPOSITION

The two competitive hypotheses on the composition of Earth's core are very active even nowadays; the first one stating that the core consists of metallized silicates, the second proving iron to be the essential element¹⁸. According to the first hypothesis the core consists of the same substance as the mantle, only that

it is in a metallized state. Savić and Kašanin⁶ theoretically pointed out that the core is in fact a mixture of elements in the metallized state, the mean atomic weight of which is 26.56. In order to establish the elements which form the relative mixture, they presented the following equations for the mixture consisting of three elements:

$$\frac{1}{A} = \frac{n_1}{A_1} + \frac{n_2}{A_2} + \frac{n_3}{A_3}$$

$$\frac{V}{A} = n_1 \frac{V_1}{A_1} + n_2 \frac{V_2}{A_2} + n_3 \frac{V_3}{A_3}$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1 \quad (n_1 > 0, n_2 > 0, n_3 > 0)$$

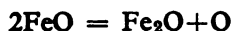
where A_1, A_2, A_3 — atomic weights of elements; A — mean atomic weight of a mixture; n_1, n_2, n_3 — relative composition of elements; V_1, V_2, V_3 — zero volumes of the elements; V — zero volume of the mixture. The calculation of the possible chemical composition of the core, which is in agreement with the above equations is presented in Table II. Naturally, some other theoretical combinations are also possible²⁷.

TABLE II. Theoretically possible chemical composition of Earth's core (%)

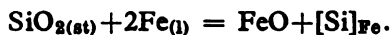
Element (compound)	a	b	c	d
Fe	70	76	56	64
Si	28	17	28	17
O	2	—	—	—
S	—	7	—	—
Fe ₂ O	—	—	16	—
FeS	—	—	—	19

On the grounds of analyses concerning iron distribution in the Earth it was established¹⁷ that metallized silicates cannot form the core, but it certainly consists of a mixture of metals, as was already theoretically suggested by Savić and Kašanin⁶.

According to the following scheme monovalent iron can be formed along the mantle — core boundary



while the formation of an Fe-Si alloy along the same boundary results from the following reaction



The free energy of this reaction increases with increasing concentration of silicon in the relative alloy, but decreases with temperature and pressure rise. It

means that these factors positively influence on its course to the right hand side. However, silicon can also be the component of the Fe-Si alloy in the interval 0—1 GPa if the temperature does not exceed 2500 K⁹.

Taking into consideration both of the mentioned processes which take place at the very mantle — core boundary, it can be certainly proved, as stated by Savić and Kašanin⁶, that the core consists of metals. This can be also confirmed by the fact that both the density and elasticity of the core almost do not differ from the values of the same parameters characterizing iron when exposed to the pressures over 150 GPa¹⁷. After all, the transition of ferrous silicates into the superferrous state, has not been yet experimentally proved.

Sorokhtin¹¹ having investigated the possible physico-chemical processes concerning the core formation showed that electron transitions are those that are responsible for performance of the same processes. Thus, iron in its native state is characterized by the 3d⁶ 4s² electron configuration within which the two transitions can occur when it is exposed to high pressures:



The s→d transition is followed by changes in chemical properties of iron regarding oxygen. Thus, in the 3d⁷4s¹ state the formation not only of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions but also of Fe⁺ is possible. Apart from this the appearance of strong σ-π hybrid (sd)σ-covalent bonds that enable formation of a series of oxides like Fe₂O, FeO, Fe₂O₃ is also possible.

The quantitative estimation of the stabilization energy of the possible ferrous oxides 3d⁷ds¹¹¹ proved that only Fe₂O is stable in the field of very high pressure. The fact that Fe₂O has a higher density than other iron oxides and that it ranges from 9.6—10.1 g/cm³ on the surface of the core to 10.9—12.0 g/cm³ in the core interior, speaks in this behalf. It is interesting to mention that the oxygen content in this oxide is 0.14 (14%) what, having in mind the closeness of atomic mass of carbon and oxygen, is in agreement with the first triplet given by Savić and Kašanin⁶.

The estimation of the chemical composition of the core on the basis of this model of electron transitions is presented in Table III¹¹.

TABLE III. Chemical composition of Earth's core (%)

Element (compound)	Outer core	Inner core
Fe ₂ O	100	—
Fe	—	73
Ni	—	8
FeS	—	19

Al'tshuler *et al.*¹⁹ showed, on the basis of performed investigations of iron and nickel impact compression, that the core cannot consist only of iron and nickel but also of a certain quantity of light metals, which was previously mentioned by Savić and Kašanin⁶.

The results of the research carried out by Mao *et al.*²¹, presented in Fig. 2, suggested the justifiability of calculation of the chemical composition of the core, on the basis of the model of electron transition (Table III). It can be seen from Fig. 2 that the mean value of the core density results from the corresponding iron content i.e. FeS in the core.

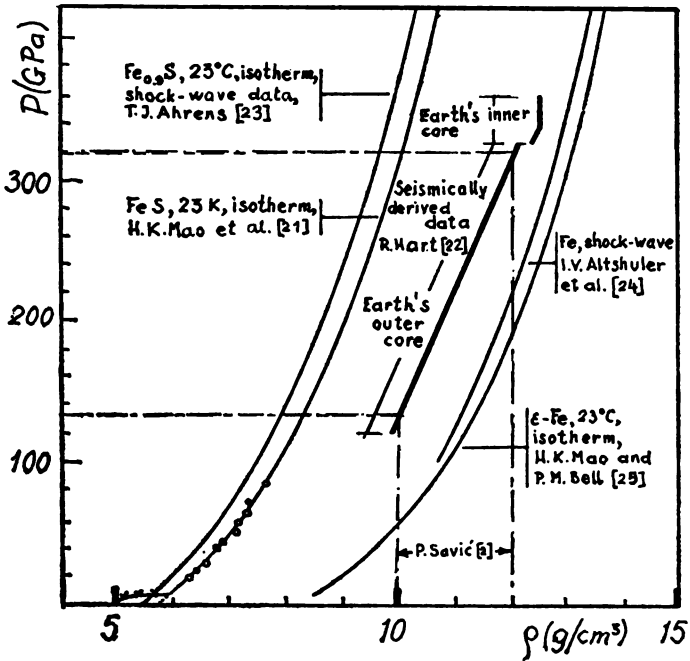


Fig. 2. The dependence of density on pressure in Earth's core²¹

The dependence of density on pressure (i.e. depth) according to the results of investigations obtained by Al'tshuler *et al.*¹⁹ is given in Fig. 3. It can be noticed

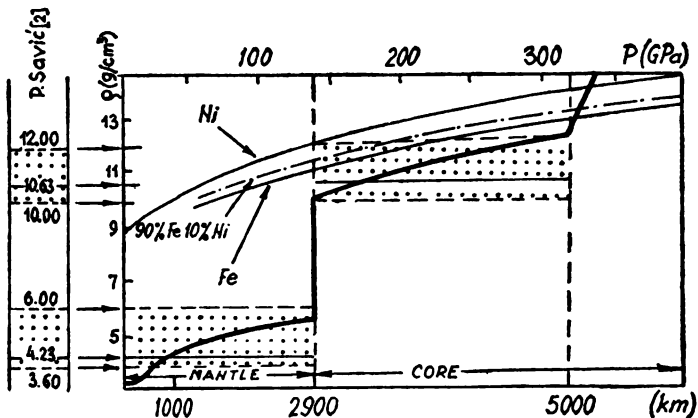


Fig. 3. The dependence of density on pressure of single Earth's layers¹⁹

that the previously established results concerning the mantle and core¹⁻⁶ are in very good agreement with the data presented in this Figure. The changes in mantle and core densities range $\rho_m=3.60-6.00$ g/cm³ within the values: $\rho_c=10.0-12.0$ g/cm³ (dotted areas)³. The mean density of the outer core is 10.63 g/cm³, proving the hypothesis that the core cannot consist of pure iron or nickel. This is also in agreement with the results presented in Ref. 21.

The performed quantum-statistical calculations²⁰, taking into account the correlation energy, proved the possibility of the existence neither of oxides nor minerals, the density of which is equal to that of the core. The same was confirmed by the results of the analysis showed in Fig. 1, as well as by the diagram presented in Fig. 2.

CONCLUSION

From the theoretical point of view, a light was shed onto the behaviour of materials exposed to high pressures and the data on chemical composition and phase transformations of Earth's mantle and core were analysed. It was shown that the very decomposition of silicates into basic oxides takes place in the mantle, while quartz can be transformed into the fluorite state whose density is 5.0 g/cm³. Apart from this, the reduction process of the oxides FeO and SiO₂ to metals can occur in deeper parts of the mantle, more precisely along the mantle — core boundary, although, having in mind the eventual s→d electron transition, the formation of monovalent iron (Fe₂O) can occur as well.

Earth's core cannot be formed of silicates only. It is likely that the oxide Fe₂O exists in the outer core. But, the inner core must contain, apart from iron, a certain quantity of light metals.

Experimental results obtained by numerous authors confirm the justifiability of utilization of the theoretical model established by Savić and Kašanin in investigation of the behaviour of materials in the Earth under high pressures.

Acknowledgement. This study was carried out within the framework of the Program of Scientific Investigations of the Committee for Physical Chemistry of the Serbian Academy of Sciences and Arts to which we would like to express our gratitude for offered conditions of work.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ У ЧВРСТОМ СТАЊУ И ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ ПОД ВИСОКИМ
ПРИТИСЦИМА У ЗЕМЉИНИМ СЛОЈЕВИМА

ПАВЛЕ САВИЋ И МОМЧИЛО РИСТИЋ

Српска академија наука и уметности, Београд

У светлу теорије о понашању материјала под високим притисцима анализирани су подаци о хемијском саставу и фазним трансформацијама мантије и језгра Земље. Показано је да у мантији може доћи до распаѓања силиката на основне оксиде, при чему кварц може прећи у флуоритни облик густине $5,0 \text{ g/cm}^3$. Осим тога у доњим деловима мантије, тачније на граници мантија-језгро може доћи до редукције оксида FeO и SiO_2 до метала, мада, имајући у виду могући електронски прелаз $s \rightarrow d$ може доћи и до настајања једновалентног гвожђа (Fe_2O). Језгро Земље не може се састојати од силиката. Могуће је да у спољашњем језгру постоји оксид Fe_2O . Унутрашње језгро, међутим, поред гвожђа мора садржавати и извесну количину лакних метала. Експериментални резултати низа аутора потврђују оправданост коришћења теоријског модела Савића и Капанина у проучавању понашања материјала у Земљи под високим притисцима.

(Примљено 23. септембра 1983)

REFERENCES

1. P. Savić, *Glas SANU CCXL* **21**, 37 (1961)
2. P. Savić, „*Ođ atoma do nebeskih tela*“, R. Ćirpanov, Novi Sad 1978
3. P. Savić, R. Kašanin, *Glas SANU CCXLIX* **22**, 279 (1961)
4. P. Savić, R. Kašanin, *Glas SANU CCLIX* **25**, 105 (1964)
5. P. Savić, R. Kašanin, *Glas SANU CCLXII* **27**, 37 (1965)
6. P. Savić, R. Kašanin, *Glas SANU CCLXV* **29**, 25 (1966)
7. O. L. Kuskov, *Geokhimiya* No. 12, 1809 (1974)
8. O. L. Kuskov, N. I. Khitarov, *Ibid.* No. 2, 163 (1975)
9. O. L. Kuskov, *Ibid.* No. 8, 1137 (1975)
10. N. A. Bendeliani, *Ibid.* No. 3, 357 (1969)
11. O. G. Sorokhtin, *Doklady AN SSSR* **198**, 1327 (1971)
12. O. L. Kuskov, N. I. Khitarov, *Geokhimiya* No. 3, 357 (1975)
13. F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 2 (1952)
14. Y. Shimazu, *J. Earth Sci.* **6**, 1 (1958)
15. V. S. Ursov, N. I. Khitarov, *Geokhimiya* No. 9, 1311 (1973)
16. V. A. Dubrovskii, V. L. Pan'kov, *Fizika Zemli* No. 7, 48 (1972)
17. L. V. Al'tahuler, L. V. Sharipdzhanov, *Ibid.* No. 4, 3 (1971)
18. O. L. Kuskov, N. I. Khitarov, *Doklady AN SSSR* **229**, 725 (1976)
19. L. V. Al'tahuler, G. V. Simakov, R. F. Trunin, *Fizika Zemli* No. 1, 3 (1968)
20. E. E. Salpeter, H. S. Zapolaki, *Phys. Rev.* **158**, 876 (1967)
21. H. K. Mao, G. Zon, P. M. Bell, *Annual Report of the Director, Geophysical Laboratory 1980—1981*, Carnegie Institution, pp. 268—272 (1981)
22. R. S. Hart, D. L. Anderson, H. Kinamori, *J. Geophys. Res.* **82**, 1647 (1977)
23. T. J. Ahrens, *Ibid.* **84**, 985 (1979)
24. L. V. Al'tahuler, K. K. Krupinkov, B. N. Ledenev, V. I. Zhuchikhin, M. I. Brazhnik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34**, 4 (1958)
25. H. K. Mao, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **84**, 4533 (1979)
26. P. Savich, R. Kashanin, „*Rassloenie makro-tel iz-za prericivystoi struktury ikh sostavnykh chasnit*“, JAZU, Zagreb 1972
27. V. A. Magnitskii, „*Modeli Zemli*“, Znanie, Moscow 1978.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SILICON VAPORIZATION

MOMČILO STEVANOVIĆ

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 17 June 1983)

Thermodynamic characteristics of the saturated vapor of silicon (vapor pressure, second virial coefficient, molar volume, third and second law values of standard enthalpy of vaporization) are evaluated by applying the concept in which a gas mixture of molecular species with different number of the same atoms is treated as a monatomic real gas. In the applied procedure equations are derived for the dependence of the silicon vapor pressure and of the second virial coefficient on temperature, within a range of 1700—2500 K. Vapor pressure and saturated vapor molar volume values calculated on the basis of the established relations are in remarkable agreement with the corresponding values obtained from thermodynamic table data for Si_i species, treating saturated vapor as an ideal gas mixture of Si_1 to Si_3 species. The values of $\Delta H_{0, \text{Si}}^\circ$ obtained by the third and second law expressions with small deviations from mean values are in agreement with the CODATA recommended value.

The saturated vapor of silicon contains, besides Si atoms, polyatomic clusters, mostly those with two and three atoms¹⁻³. For this reason, for thermodynamic characterization of silicon vaporization, the same procedure as for alkali metals⁴ and carbon^{5,6} were applied. In the applied procedure, the volumetric behavior of saturated vapor is described by the virial equation truncated on the second term. The Woolley exponential form⁷

$$B = -aT \exp(b/T) \quad (1)$$

is anticipated as the temperature dependence of the second virial coefficient and for vapor pressure temperature dependence the Rankin-Kirchhoff relation is used

$$\ln P = \alpha - (\beta/T) + \gamma T + D \ln T. \quad (2)$$

The third and second law expression for $\Delta H_{0, \text{Si}}^\circ$, developed on the basis of Eqs (1) and (2)

$$\Delta_v H_0^\circ(\text{III}) = T \Delta_v \Phi - RT \ln(P/P_0) - BP \quad (3)$$

$$\Delta_v H^\circ(\text{II}) = -\Delta_v(H_T^\circ - H_0^\circ) + \left(\frac{\beta}{T} + \gamma T + D \right) (RT + BP) - \frac{bBP}{T} \quad (4)$$

are used as a basis for a numerical iterative procedure applied to optimize parameters in Eqs. (1) and (2). The same numerical procedure was used in the calculation of the carbon vaporization thermodynamic characteristics⁵.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

The parameters a , b , α , β , γ and D are optimized in the iterative procedure, using free energy function and $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ table values⁸ for liquid silicon and ideal gas state of monatomic silicon particles, in the temperature range of 1700—2500 K. The procedure based on Eqs. (3) and (4) included the following steps:

1° Calculation of initial $B(T)$ values through the expression

$$|B(T)| = \frac{\Delta_v H_0^\circ - T \Delta_v \Phi + RT \ln(P/P_0)}{P} \quad (5)$$

using for initial vapor pressure values the values selected from the $P_{LU} - P_{LL}$ range, P_{LU} and P_{LL}^* being given by expressions⁵

$$P_{LU} = P^\circ \exp\left(1 - \frac{\Delta_v H_0^\circ - T \Delta_v \Phi}{RT}\right) \quad (6)$$

$$P_{LL} = P \exp\left(1 - \frac{\Delta_v H_0^\circ - T \Delta_v \Phi}{RT}\right) \quad (7)$$

2° Evaluation of a and b parameter values from $B(T)$ values calculated in the preceding step, by applying the linear regression method to the expression

$$\ln|B|/T = \ln a + (b/T), \quad (8)$$

3° Calculation of a new set of $B(T)$ values via expression (1), using the obtained a and b values.

4° Determination of $P(T)$ values through expression (6) by the trial and error method, using $B(T)$ values obtained in step 3°.

5° Calculation of $M(T)$ function values

$$M(T) = \frac{\Delta_v H_0^\circ + \Delta_v (H_T^\circ - H_0^\circ) - (bBP/T)}{RT + BP} \quad (9)$$

The $M(T)$ function is derived from the identity of the $\Delta_v H_{0,sl}^\circ$ third (3) and second (4) law expressions and related to the equation (2) parameters by expression

$$M(T) = (\beta/T) + \gamma T + D, \quad (10)$$

6° Evaluation of β , γ and D parameter values applying the linear regression method to Eq. (10) and using $M(T)$ values obtained in step 5°.

7° Determination of α via Eq. (2), with β , γ and D values and $P(T)$ values deduced in step 4°.

* Expression (6) for P_{LU} , — the upper limit of vapor pressure — is derived from Eqs. (3) and (11), taking into account that $v > 0 > B$ and $|B|/P$ has to be lower than RT . The expression (7) for the vapor pressure lower limit is derived for saturated vapor as a monatomic ideal gas ($p_1 = P$).

Iteration was stopped when the correlation coefficient of Eqs. (8) and (10) linear regression reached extreme values, so that

$$r(8) = \sigma(1/T) b / \sigma(\ln|B|/T) = 0.999$$

$$r(10) = \sum_1^3 \sigma(x_i) w_i / \sigma(\ln P) = 1.0036$$

where σ^2 is variance of x_i points and x_i and w_i represent respectively: $x_1 = 1/T$, $x_2 = T$, $x_3 = \ln T$, and $w_1 = \beta$, $w_2 = \gamma$, $w_3 = D$.

The optimized parameter values: $a = 2.658 \times 10^{-10} (\text{m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$, $b = 39270.71 (\text{K}^{-1})$, $\alpha = 23.425$, $\beta = 47019.30$, $\gamma = 1.54 \times 10^{-5}$ and $D = 0.207$ were obtained.

Using these values, for temperatures 1700—2500 K, the following was calculated: the second virial coefficient B , vapor pressure, $\Delta_v H_0^\circ(\text{III})_{\text{Si}}$ and $\Delta_v H_0^\circ(\text{II})_{\text{Si}}$ through Eqs. (1) to (4) and molar volume of silicon saturated vapor by the virial equation

$$v = (RT/P) + B. \quad (11)$$

In order to check the validity of the procedure when applied to silicon and of the obtained results, we computed the vapor pressure and molar volume values of silicon saturated vapor as an ideal gas mixture, using the ideal gas equation of state and partial pressure* table data for species $\text{Si}_1(\text{g}^*)$, $\text{Si}_2(\text{g}^*)$ and $\text{Si}_3(\text{g}^*)$. The silicon vapor pressure is in this case equal to the sum of equilibrium partial pressures of the present molecular species

$$P = \sum_1^3 p_i \quad (12)$$

and the saturated vapor molar volume is given by expression

$$v = RT / \sum_1^3 i p_i \quad (13)$$

DISCUSSION

The obtained values for the subexponential parameter of the second virial coefficient temperature dependences (1) correspond to the anticipated Wolley's

*

$$p_i = \exp \frac{T \Delta_v \Phi_i - \Delta_v H_0^\circ(\text{Si})}{RT}$$

for $i = 2, 3$

$$p_i = \frac{p_1}{K p_i} \quad K p_i = \exp \frac{T \Delta_a \Phi_i - \Delta_a H_0^\circ(\text{Si}_a)}{RT}$$

model, the product bR being approximately equal to the standard enthalpy of dimer dissociation. Mean $\Delta_d H_T^\circ(\text{Si}_2)$ value for the temperature range 1700–2500 K is 335,550 J mol⁻¹, while bR equals 326,510 J mol⁻¹.

The values of carbon vapor pressure, obtained by Eq. (2) with optimized parameters, in the investigated temperature range (1700–2500 K), coincide with the the P values obtained by Eq. (12), i.e. deviations of two P values do not exceed 1.2% (Table I).

TABLE I. Vapor pressure values of silicon

Temperature (K)	$P(\text{Eq. 2})$ (Pa)	$P(\text{Eq. 12})$ (Pa)	δ^* (%)
1700	6.94×10^{-2}	6.91×10^{-2}	0.39
1800	3.27×10^{-1}	3.29×10^{-1}	0.68
1900	1.309	1.317	0.63
2000	4.566	4.587	0.46
2100	14.152	14.142	0.08
2200	39.564	39.597	0.07
2300	101.36	100.93	0.43
2400	240.05	238.17	0.79
2500	* 530.86	524.60	1.18

$$* \delta = \left(1 - \frac{P(\text{Eq. 2})}{P(\text{Eq. 12})}\right) \times 100\%$$

The molar volume values of the saturated vapor of silicon obtained in the applied procedure, using Eq. (11), fully agree with those obtained by using the ideal gas equation for the mixture of Si_1 to Si_3 species (Eq. 13) and table values of p_i (Table II).

TABLE II. Saturated vapor second virial coefficient and molar volume values of silicon

Temperature (K)	$-B$ (m ³ mol ⁻¹)	$v(\text{Eq. 11})$ (m ³ mol ⁻¹)	$v(\text{Eq. 13})$ (m ³ mol ⁻¹)	δ^* (%)
1700	4868.4	198 884.0	200 530.0	0.82
1800	1428.4	43 643.0	44 382.3	1.23
1900	478.2	11 507.0	11 468.7	1.06
2000	179.1	3 462.5	3 437.7	0.72
2100	73.8	1 159.0	1 166.8	0.58
2200	33.1	428.9	430.9	0.47
2300	15.9	172.7	175.0	1.30
2400	8.1	75.0	76.7	2.24
2500	4.4	34.7	35.9	3.35

$$* \delta = \left(1 - \frac{v(\text{Eq. 11})}{v(\text{Eq. 13})}\right) \times 100\%$$

Established agreement of the values for silicon vapor pressure and saturated vapor molar volume, calculated by using temperature dependences of B and P , with the same values calculated by using the equation of state for an ideal gas mixture, is a direct proof of the reliability of derived equations representing dependences of the second virial coefficient and silicon vapor pressure on temperature. It also substantiates the suitability of the applied procedure to the vaporization thermodynamics of silicon.

The obtained values of $\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{III})_{\text{Si}}$ and $\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{II})_{\text{Si}}$ for temperatures from 1700 to 2500 K, with small dissipation around mean values

$$\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{III})=445,666\pm 25 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{II})=445,602\pm 350 \text{ J mol}^{-1}$$

as well as the agreement of these mean values with the CODATA recommended value⁹ ($\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{III})_{\text{Si}}=445,667 \text{ J mol}^{-1}$), are one more proof of the reliability of the procedure used.

CONCLUSION

The saturated vapor of silicon a mixture of molecular species Si_i , is treated as a real gas of monatomic particles, whose volumetric behavior, in the temperature range of 1700—2500 K, is described by a virial equation truncated to the second term.

Applying the procedure used before in thermodynamic characterization of carbon vaporization⁸, the following relations, representing dependences of the Si saturated vapor second virial coefficient and Si vapor pressure on temperature, for the temperature range of 1700—2500 K, are evaluated:

$$B = -2.658 \times 10^{-10} T \exp(39270.71/T) \quad (\text{m}^3\text{mol}^{-1})$$

$$\ln P(\text{Pa}) = 23.425 - (47019.3/T) + 1.54 \times 10^{-5} T + 0.207 \ln T.$$

The subexponential parameter of the B temperature dependence corresponds to the statement of the anticipated Wolley's theoretical model. The value of $bR=326.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ is close to the Si_2 dissociation enthalpy ($335.55 \text{ kJ mol}^{-1}$).

The third and second law standard enthalpy of vaporization values, calculated from the established relations for B and P temperature dependences

$$\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{III})_{\text{Si}}=445,666\pm 25 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\nu}H_0^{\circ}(\text{II})_{\text{Si}}=445,602\pm 350 \text{ J mol}^{-1}$$

are in agreement with the CODATA recommended value.

The values of the silicon vapor pressure and of the saturated molar volume in the temperature range of 1700—2500 K, calculated by using the established

relations for B and P temperature dependences, and those computed by ideal gas equation from Si_1 , Si_2 and Si_3 species table data, agree within the limits of 1.2 and 3.5% respectively.

The obtained results justify the suitability and reliability of the applied procedure to the silicon saturated vapor.

NOMENCLATURE

P	pressure, vapor pressure
P_i	partial pressure
v	molar volume
T	temperature
G	Gibbs function
H	enthalpy
R	gas constant
B	second virial coefficient
K_p	equilibrium constant
Φ	free energy function, $\Phi = -(G_r^* - H_r^*)/T$
$\alpha, \beta, \gamma, D, \omega_i$	parameters of vapor pressure temperature dependence
σ^2	variance
a, b	parameters of virial coefficient temperature dependence
r	correlation coefficient

SUPERSCRIPTS

*	standard state
*	ideal gas state

SUBSCRIPTS

d	dissociation
i	molecular species
o	reference temperature
v	vaporization

ИЗВОД

ТЕРМОДИНАМИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСПАРАВАЊА СИЛИЦИЈУМА

МОМЧИЛО СТЕВАНОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, и.бр. 522, 11001 Београд

Термодинамичке карактеристике засићене паре силицијума (напон паре, други виријални коефицијент, молска запремина, вредности стандардне енталпије испаравања израчунате преко израза на бази III и II закона термодинамике) изведене су применом постула, према коме се гасна смеша молекулских врста истог атома третира као реалан моноатомски гас. Изведене су једначине којима се описује зависност напона паре и другог виријалног коефицијента од температуре, у температурном интервалу 1700—2500 К. Вредности напона пре и молске запремине засићене паре, израчунате на основу изведених температурских зависности у пуном су слагању са одговарајућим вредностима добијеним из табличних података за врсте Si_1 , Si_2 и Si_3 , преко једначине идеалног гасног стања. Добијене вредности стандардне енталпије испаравања слажу се са CODATA вредношћу.

(Примљено 17. јуна 1983)

REFERENCES

1. R. E. Honing, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1610 (1954)
2. J. Drowart, G. De Maria, M. G. Inghram, *Ibid.* **29**, 1015 (1958)
3. J. Drowart, in „*Silicon Carbide*“, Pergamon Press London, New York, 1960, p. 16
4. M. M. Stevanović, *Inter. J. Thermophys.* **3**, 157 (1982)
5. M. M. Stevanović, S. D. Jovanović, A. N. Mihašljov, *High Temp. High Press.* (in print)
6. M. M. Stevanović, *Inter. J. Thermophys.* (in print)
7. H. Woolley, *J. Chem. Phys.* **21**, 236 (1953)
8. V. P. Ghushko, L. V. Gurevich, G. A. Bergman, I. V. Veyts, V. A. Medvedev, G. A. Khachkurzov, B. S. Yungman, „*Termodinamicheskie svoistva individualnykh veshchestv*“, Nauka, Moscow 1979, Vol. 2
9. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, 1975, *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 603 (1976).

DISSOLUTION EQUILIBRIA OF SILVER HALIDES IN MOLTEN CALCIUM NITRATE TETRAHYDRATE

ISTVÁN J. ZSIGRAI and KATALIN MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

(Received 11 July 1983)

Chloride, bromide and iodide ions in molten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were titrated coulometrically with silver ions at different temperatures from 50 to 80°C. The course of titration was followed potentiometrically. From the titration data the solubility products of AgCl , AgBr and AgI were determined. ΔG° , ΔH° and ΔS° values for the dissolution and enthalpy of solvation ($\Delta H_{\text{sol}}^\circ$) of silver halides in this melt were calculated and compared with data for aqueous solution and other aqueous and anhydrous melts.

The solubility of silver halides in molten nitrates has been investigated by many authors, but mostly in anhydrous melts. The solubility of silver halides in molten salts containing water (so-called „aqueous melts“) attracted much less attention. Gal¹ measured the solubility of silver chloride and bromide in molten ammonium nitrate dihydrate, Burrows and Noersjamsi² determined the solubility product of silver halides in molten calcium nitrate tetrahydrate, and Bartocci *et al.*³ in molten sodium acetate trihydrate. In most of the investigations^{1, 2, 4-7} weighed quantities of silver nitrate were added into the melt containing halide ions (or *vice versa*) or the halide ions in molten salt were titrated with silver nitrate solution in the same melt by means of a hot burette⁸. To avoid disadvantage of adding the weighed amounts of the titrant or the use of hot burette, Bombi and co-workers⁹ introduced a method in which the halide ions in molten LiNO_3 — KNO_3 were titrated coulometrically by oxidizing a silver electrode with a constant current. The same method was later used by Bartocci *et al.*³ in sodium acetate trihydrate.

In the work of Burrows and Noersjamsi² to the calcium nitrate tetrahydrate melt containing silver nitrate the weighed amounts of KCl , KBr or KI were added and the emf of suitable concentration cell was measured after each addition. The drawback of the method was that it required the use of a large amount of molten salt (about 200 g) or weighing very small quantities of titrating substance.

The purpose of the present work was to apply the coulometric technique of silver ion addition instead of adding the weighed amounts of solid halide or silver salts, and to obtain some additional data on silver halide formation in molten calcium nitrate tetrahydrate. The results were compared with the available data for silver halide formation in molten calcium nitrate tetrahydrate and in other nitrate me . .

EXPERIMENTAL

Reagents. All chemicals were reagent grade. Calcium nitrate tetrahydrate (Kemika, Zagreb) was recrystallized from water and dried on air. Sodium chloride (Kemika, Zagreb) was recrystallized from water acidified with hydrochloric acid and dried by prolonged heating at 500°C. Potassium bromide (Merck) and potassium iodide (Merck) were dried at 120° and used without purification.

Apparatus. The cell used for the emf measurements was a jacketed reaction vessel of about 100 cm³ capacity with suitable holes for supporting the indicator electrode, reference electrode compartment, working electrode, and counter-electrode compartment. The thermostated water was circulated through the jacket from a Mechanik Prüfgeräte thermostat and the temperature was controlled to within $\pm 0.1^\circ$.

The indicator and reference electrodes were silver wires covered with AgCl, AgBr or AgI, the working electrode was a 2 mm diameter silver wire (purity 99.99%), and the counter-electrode a platinum wire. In some experiments both the indicator and reference electrodes were silver wires, not covered with AgX. The reference electrode and the counter-electrode compartment were separated from the main compartment by G4 sintered glass discs. The cell is shown in Fig. 1.

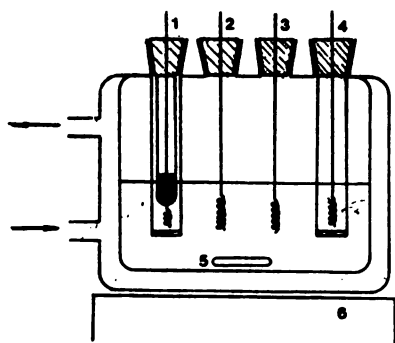


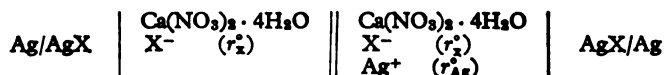
Fig. 1. Cell for coulometric titration and emf measurement. 1. counter electrode compartment with platinum cathode; 2. indicator electrode; 3. working silver electrode; 4. reference electrode compartment; 5. magnet; 6. magnetic stirrer

Silver ions were generated with a Metrohm-Herissau type E coulostat. The emf of the cell was measured on a Hewlett-Packard 3480A/3482A digital voltmeter with an accuracy within ± 0.1 mV.

Procedure. The main compartment of the cell was filled with about 60 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ containing a known amount of the halide salt. Both the reference and counter-electrode compartments were filled with the same melt to the same level as in the main compartment. For each halide the appropriate reference and indicator electrodes were placed into the cell.

In order to check the validity of the Nernst equation to the Ag/AgX (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻) electrode in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ melt, the emf of the cell containing a fixed concentration of halide ions in reference half-cell and a variable concentration in indicator half-cell was measured at 50 and 70°. This was done also for the silver electrode in a similar way in the presence of AgNO_3 instead of halide salts. The Nernst plots for the couples Ag/AgX, X⁻ and Ag/Ag⁺ all gave straight lines with slopes in agreement with the theoretical value for the given temperature within $\pm 3\%$.

The solubility experiments were carried out in the cell of following composition:



where $r_{\text{X}^-}^0$ is the total concentration of halide ions (which is the same in both half-cells) and $r_{\text{Ag}^+}^0$ is the total silver ion concentration in the indicator half-cell. The concentrations are expressed as mole fractions based on $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as one component. Silver ions in the indicator half-cell were produced coulometrically.

In some experiments the emf measurements were carried out with silver electrodes. In that case the reference half-cell contained silver nitrate instead of halide salts. Measurements

were made over the concentration range 1×10^{-4} to 3×10^{-4} mole fraction of halide ions. In experiments with Ag/AgX electrodes the emf was measured when the total silver ion concentration was 20 to 60% in excess with respect to halide concentration, and in case of measurements with silver electrodes when it reached 20 to 60% of the total halide concentration. The silver ions were added in small increments. After addition of an appropriate amount of silver ions the coulostat was switched off, and the emf was monitored. The electrode potential was attained after a few minutes and it was stable for at least one hour. Measurements were made at 50, 60, 70, and 80°. As our emf data are too extensive to be tabulated in this paper, they are deposited as a supplementary material and can be obtained upon request from the authors.

RESULTS AND DISCUSSION

The good agreement of the experimental and theoretical slopes of the Nernst plots indicates that the junction potential was insignificant and that the solutions behaved ideally, i.e. the activity coefficient of halide salts and AgNO₃ was unity.

In calculating the solubility product one must know the equilibrium concentration of halide and silver ions in any time after the melt had been saturated with AgX. In the case of emf measurements with Ag/AgX electrodes, i.e. in excess of silver over halide ions, the equilibrium halide ion concentration can be calculated *via* the Nernst equation:

$$r_X = r_X^\circ \exp(F\Delta E/RT)$$

where r_X denotes equilibrium halide ion concentration, r_X° the total halide concentration and ΔE is the measured emf. Symbols F , R and T have the usual meaning. The equilibrium silver ion concentration is given by the relationship $r_{Ag} = r_{Ag}^\circ - r_X^\circ + r_X$. In the case of halide excess over silver ions the equilibrium silver ion concentration is

$$r_{Ag} = r_{Ag}^\circ \exp(F\Delta E/RT)$$

while $r_X = r_X^\circ - r_{Ag}^\circ + r_{Ag}$. The solubility product is then equal to $K_{sp} = r_{Ag} r_X$. The results are summarized in Table I.

TABLE I. Solubility product, K_{sp} of silver halides in molten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mole fraction scale

T/K	AgCl $K_{sp} \times 10^{11}$	AgBr $K_{sp} \times 10^{14}$	AgI $K_{sp} \times 10^{18}$
323	1.64 ± 0.07	3.33 ± 0.07	0.59 ± 0.05
333	3.58 ± 0.16	7.86 ± 0.10	1.84 ± 0.09
343	7.00 ± 0.18	19.4 ± 1.3	5.04 ± 0.14
	$6.70 \pm 0.77^*$	$17.2 \pm 1.0^*$	$5.60 \pm 0.32^*$
353	12.44 ± 0.51	41.2 ± 1.6	13.30 ± 0.36

* These values were obtained with silver electrodes, the other with Ag/AgX electrodes (see text)

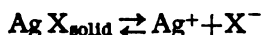
In this calculation it was assumed that the halide and silver ions remained in solution as X^- and Ag^+ , and not in any complexed form such as Ag_2X^+ or AgX_2^- , or that complex formation has no significant effect on solubility product. Fiorani

*et al.*¹⁰ pointed out that when the complexes AgX , AgX_2^- and Ag_2X^+ are formed the following equation can be written:

$$r_x^\circ - r_{\text{Ag}}^\circ = \frac{K_{sp}}{r_{\text{Ag}}} (1 + \beta_{2,1} K_{sp}) - r_{\text{Ag}} (1 + \beta_{1,2} K_{sp})$$

where $\beta_{2,1}$ and $\beta_{1,2}$ are the stability constants of the complex species AgX_2^- and Ag_2X^+ , respectively. However, if we assume that the product of the stability constants and the solubility product in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ melt is similar to that obtained in anhydrous nitrate melt and molten ammonium nitrate dihydrate, which is quite reasonable, we can neglect the terms containing β and justify that the presence of any complex species has not affected our K_{sp} values. This assumption lies in fact that in molten $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — KNO_3 ⁶, LiNO_3 — KNO_3 ⁶ and KNO_3 — NaNO_3 ¹¹ systems, for which both solubility product and stability constant values are available, the products $\beta_{1,2} K_{sp}$ and $\beta_{2,1} K_{sp}$ are always much smaller than unity. On the other hand, if we compare our solubility product values obtained in excess of silver over halide ions with those obtained in excess of halide ions at the same temperature, we can see that the difference between these values are within, or nearly equal, to the accepted uncertainties in K_{sp} .

With the K_{sp} values from Table I the standard Gibbs free energy changes for the dissolution equilibria



can be calculated:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp}$$

From the temperature variation of K_{sp} one can determine the corresponding standard enthalpy changes, ΔH° , by using the relation

$$d \ln K_{sp} / dT = \Delta H^\circ / RT^2$$

and the standard entropy changes from

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ.$$

These data are summarized in Table II together with some literature data for the same equilibria in water and several other nitrate melts. The temperatures of comparison were all at 25—30° above the melting point of the particular solvent. When it was necessary the literature values were recalculated from the molal to mole fraction scale. As it can be seen from Table II, the standard free energies of dissolution (and thus the solubility products) in different molten salts are similar; in other words the solubility of silver halides is similar. If we compare our ΔG° values in molten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the values of Burrows and Noersjamsi² for the same melt, a reasonably good agreement appears. In contrast to this, the ΔH° and hence the ΔS° values, differ much more. This is probably due to the fact that ΔH° values derived from the temperature dependence of solubility products are very sensitive for small variation in K_{sp} and involve a significant uncertainty.

TABLE II. Thermodynamic quantities for the reaction $\text{AgX} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{X}^-$

Solvent	T/K	ΔG° kJ mol ⁻¹	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° kJ mol ⁻¹	Ref.
AgCl					
H ₂ O	298	75.5	65.5	-33.6	15
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	343	66.7	65.9	- 2.2	this work
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	341	65.7	75.8	29.3	2
NH ₄ NO ₃ · 2H ₂ O	338	62.4	52.2	-30.1	1
(Ca, K)NO ₃	471	75.3	79.6	8.8	5
(Li, K)NO ₃	432	75.6	81.6	14.6	6
(Na, K)NO ₃	523	73.8	76.6	6.7	4
AgBr					
H ₂ O	298	90.1	84.3	-19.5	15
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	343	83.5	80.9	- 7.4	this work
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	341	83.8	94.2	28.0	2
NH ₄ NO ₃ · 2H ₂ O	338	78.4	53.4	-75.0	1
(Ca, K)NO ₃	471	92.1	104.6	26.8	5
(Li, K)NO ₃	432	93.4	97.1	9.6	6
(Na, K)NO ₃	523	91.9	89.2	- 5.4	4
AgI					
H ₂ O	298	111.7	110.8	- 3.0	15
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	343	107.0	104.5	- 7.3	this work
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	341	107.3	113.4	18.0	2
(Li, K)NO ₃	432	110.1	118.9	20.1	6
(Na, K)NO ₃	523	118.0	122.8	9.2	4

Knowing the enthalpies of dissolution, it is possible to calculate the enthalpies of solvation. As it is known, the enthalpy of dissolution is equal to the difference of the enthalpy of solvation ($\Delta H_{\text{solv}}^\circ$) and the lattice energy (U_{AgX}):

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{solv}}^\circ - U_{\text{AgX}}$$

The U_{AgX} values at the temperature T we calculated employing the Born-Haber cycle from the known thermal data¹³. The standard values of thermal data have been corrected for temperature increase up to temperature T . Then, on the basis of the U_{AgX} and ΔH° values, we calculated $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$ both for our Ca(NO₃)₂ · 4H₂O system and some other melts. The results are given in Table III. For a comparison, the solvation enthalpies for aqueous solution have been also included. It is evident that solvation enthalpies in different melts and dilute aqueous solutions are quite similar. However, there is an essential difference in the process of dissolution in water and in molten salts, as we shall see it from the corresponding entropies of dissolution.

The most indicative term for comparison of halide ion behaviour in different solvents is the entropy term. ΔS° values in Table II are mole fraction entropies, i.e. the standard state was chosen on the mole fraction scale. Such entropies are essentially independent on the solvent composition and thus very convenient

TABLE III. Solvation enthalpies of silver halides in nitrate melts and aqueous solution

Solvent	T/K	$-\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$			Ref.
		AgCl	AgBr	AgI	
H ₂ O	298	847.4	815.7	776.0	15
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	343	847.8	818.8	787.6	this work
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	343	836.7	805.5	773.0	2
NH ₄ NO ₃ · 2H ₂ O	338	860.1	846.1	—	1
(Ca, K)NO ₃	471	830.4	792.3	—	5
(Li, K)NO ₃	432	829.2	800.7	765.1	6
(Na, K)NO ₃	523	832.4	806.4	758.4	4

for comparison between different solvents. When ΔS° values in Table II are examined for different nitrate melts, a similarity is evident between the anhydrous and aqueous melts, although these values are very different and have sometimes opposite signs. It is apparent that the change in standard mole fraction entropy in different nitrate melts shows no significant trend from silver chloride to silver iodide. However, in aqueous solution there is a progressive increase in entropy from chloride to iodide. This behaviour has been noted first by Tien and Harrington⁶ for LiNO₃—KNO₃ melt and later by Burrows and Noersjamsi². Such a behaviour of halides in the Ca(NO₃)₂ · 4H₂O melt confirms the supposition that dissolution of silver halides in this melt and that of the anhydrous nitrate is essentially the same, while it differs significantly from the analogous process in dilute aqueous solutions. In other words, it proves that the aqueous calcium nitrate melt, similar to the anhydrous one, is completely ionic. Thus, it can be assumed that in a calcium nitrate tetrahydrate melt the halide ion is, most probably, surrounded by [Ca(H₂O)₄]²⁺¹⁴ cations as the nearest neighbours; the position of ions in the quasi-lattice being not affected significantly by an increase of the ionic radius. Hence, the entropy change does not show a definitive trend with the increase in ionic radius from Cl⁻ to I⁻. In contrast to this, in dilute aqueous solutions, the entropy increases with an increase of the ionic radius, which indicates that smaller chloride ions have a larger effect on ordering of the polar water molecules if compared to the larger Br⁻ and I⁻ ions.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the SCI for Research of the SAP Vojvodina.

ИЗВОД

РАВНОТЕЖА РАСТВАРАЊА СРЕБРОВИХ ХАЛОГЕНИДА
У РАСТОПУ КАЛЦИЈУМ-НИТРАТА ТЕТРАХИДРАТА

ИШТВАН ЖИГРАИ и КАТАЛИН МЕСАРОШ СЕЧЕЊИ

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

Хлоридни, бромидни и јодидни јони у раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ титровани су кулометријски генерисаним јонима сребра на различитим температурама од 50 до 80°. Ток титрације праћен је потенциометријски. Из података титрације одређени су производи растворљивости AgCl , AgBr и AgI . Израчуване су вредности ΔG° , ΔH° и ΔS° растварања и енталпија солватације ($\Delta H_{\text{soln}}^\circ$) халогенида сребра у овом раствору, које су упоређене са подацима за друге водене и анхидроване растворе и водене растворе.

(Примљено 11. јула 1983)

REFERENCES

1. I. J. Gal, *Inorg. Chem.* **7**, 1611 (1968)
2. B. Burrows and S. Neorsjamsi, *J. Phys. Chem.* **76**, 2759 (1972)
3. V. Bartocci, R. Marassi and F. Pucciarelli, *J. Electroanal. Chem.* **42**, 139 (1973)
4. S. N. Flengas and E. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A* **233**, 443 (1956)
5. I. J. Gal, G. Đurić and Lj. Melovski, *J. Chem. Soc., Dalton* 2066 (1973)
6. H. Ti. Tien and G. W. Harrington, *Inorg. Chem.* **2**, 369 (1963)
7. J. Braunstein and R. E. Hagman, *J. Phys. Chem.* **67**, 2881 (1963)
8. J. Jordan, J. Meilgr, E. J. Billingham, Jr. and J. Pendergrast, *Anal. Chem.* **32**, 651 (1960)
9. G. G. Bombi, M. Fiorani and G. A. Mazzocchin, *J. Electroanal. Chem.* **9**, 457 (1965)
10. M. Fiorani, G. G. Bombi and G. A. Mazzocchin, *Ibid.* **13**, 167 (1967)
11. H. Ti. Tien and G. W. Harrington, *Inorg. Chem.* **3**, 215 (1964)
12. B. Holmberg, *Acta Chem. Scand. A* **30**, 797 (1976)
13. See for example R. C. Weast, editor, „*Handbook of Chemistry and Physics*”, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1971—1972
14. C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1224 (1965)
15. B. B. Owen and S. R. Brinkley, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2233 (1938).

COMPLEX COMPOUNDS OF IRON(III) AND TETRACYCLINE IN ACID MEDIUM

DRAGAN S. VESELINOVIĆ and MILENA D. JELIKIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O.Box 146, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 10 August 1983)

By applying Job's, Bent-French's and the molar ratio spectrophotometric methods and using the results obtained by pH-metry (according to the Job method) it was found that tetracycline (H_3TC) and iron(III) form in acid medium a $[Fe(HTC)]^+$ complex. The stability constant of the complex was determined by Sommer's ($pK=13.31$), and Bent-French's methods ($pK=12.58$ and 12.41) at $\mu=0.1$ and $20^\circ C$, as well as by the method of continual variation with the use of pH-metric measurements ($pK=9.50$ at $\mu=0.03$).

Data on the formation of Fe(III) and H_3TC coloured complexes are available in the literature. The composition and stability constants were determined potentiometrically¹ and it has been found that complexes are formed in the ratios 1:1, 1:2 and 1:3, with $\log K_1=9.9$, $\log K_2=8.6$ and $\log \beta=25.3$, respectively. Tran Tu An *et al.*² used the complex Fe(III)— $H_3TC=1:2$ for determination of H_3TC contents.

EXPERIMENTAL

All experiments were performed on a Spectrophotometer Pye Unicam SP-6-500 with 1 cm thick quartz cells. PHM 62 Standard pH-meter Radiometer was used for pH-metric measurements. The reagents used were: H_3TCHCl (Institute for Drug Control, S. R. of Croatia), KNO_3 , HNO_3 and $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, *p.a.*). H_3TC solutions were prepared by weighing exact amounts of H_3TCHCl , and Fe(III) solutions were standardized gravimetrically.

RESULTS and DISCUSSION

Absorption spectra were recorded in a pH region 2.0—9.0. No complex formation was observed at lower pH values. Aqueous solutions of 7×10^{-5} mol/dm³ H_3TCHCl and 3×10^{-5} mol/dm³ Fe(III) were used for spectrophotometric measurements, performed with reference to the blank containing the same H_3TC concentration as the complex. All experiments were performed at room temperature (20°).

Fig. 1 shows spectra of the complexes at different pH values. Absorption maxima are at 400 nm, at pH=2.0—6.0; at pH>6.0 the maximum is shifted to 410 nm, and at pH>8.0 to 425 nm.

The absorbance dependence on pH value of the complex was followed at 400, 410 and 425 nm (Fig. 2).

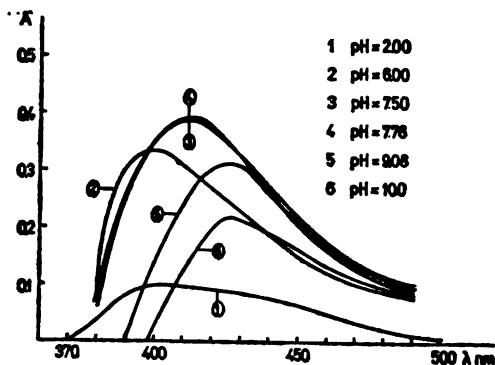


Fig. 1. Spectrophotograms of the H_3TC - $Fe(III)$ complex at different pH values: 7×10^{-5} mol/dm³ H_3TC and 3×10^{-5} mol/dm³ $Fe(III)$

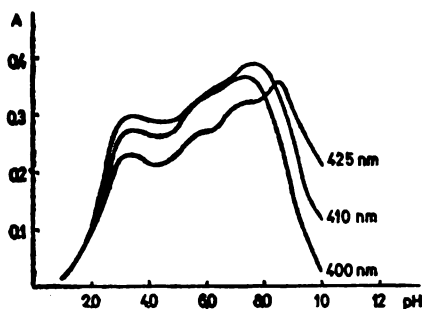


Fig. 2. Dependence of the absorbance of the complex on the pH values at 400, 410 and 425 nm.

It is evident from the curve shapes that at least three complexes are formed in the pH region from 2.0 to 9.0, each of them being dominant in one of the three above mentioned pH regions and corresponding to the respective absorption maxima.

In acid medium the composition of the complexes was determined at $pH < 3.00$. The stoichiometric ratio of H_3TC to $Fe(III)$ was determined by the Job method^{3,4}. At $pH=2.50$ and $\mu=0.1$ maintained with KNO_3 , solutions were prepared by mixing x ml 8×10^{-4} mol/dm³ H_3TC and $(10-x)$ ml 8×10^{-4} mol/dm³ $Fe(III)$. Absorbances A of the solutions were measured at 400 nm. The curve representing A as a function of the molar ratio of H_3TC , is shown in Fig. 3.

The maximum observed at the molar ratio of H_3TC $n=0.5$ points to the complex $H_3TC:Fe(III)=1:1$.

The composition of the complex was also determined by the Bent-French method⁵. Two series of measurements were performed, in one of them the H_3TC concentration was kept constant (10^{-4} mol/dm³) and that of $Fe(III)$ varied between 2×10^{-5} — 7×10^{-5} mol/dm³. In another series of experiments the same reagents were used with reversed values. The obtained slopes, $m=1.01$ (Fig. 4) at constant H_3TC concentration, and $n=1.05$ at constant $Fe(III)$ concentration, indicate a formation of the complex with the stoichiometric ratio $H_3TC:Fe(III)=1:1$.

By using the molar ratio method⁶, at constant H_3TC concentration (6×10^{-5} mol/dm³) and varied $Fe(III)$ concentrations 10^{-5} — 10^{-4} mol/dm³, a sharp bend is observed at the molar ratio $H_3TC:Fe(III)=1:1$ (Fig. 5).

The composition of the complex was determined pH -metrically using the Job method^{3,4}. Solution mixtures and solutions were prepared with a) x ml of H_3TC solution (5×10^{-3} mol/dm³) and $(5-x)$ ml of $Fe(III)$ solution (5×10^{-3} mol/dm³), b) y ml of H_3TC (5×10^{-3} mol/dm³) and $(5-y)$ ml of water, and c) x

ml of Fe(III) solution (5×10^{-3} mol/dm³) with (5-s) ml of water. The pH values of these solutions were measured after thermostating at 20°. Solutions of Fe(III) being acid (due to hydrolysis of Fe(III) ions) just as H₂TC solutions, the increase of H⁺ ion concentration, due to the complexation reaction:

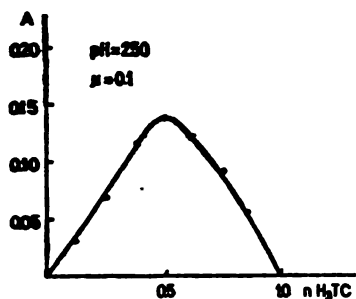


Fig. 3. Job's curve: 8×10^{-4} mol/dm³ H₂TC, 8×10^{-4} mol/dm³ Fe(III)

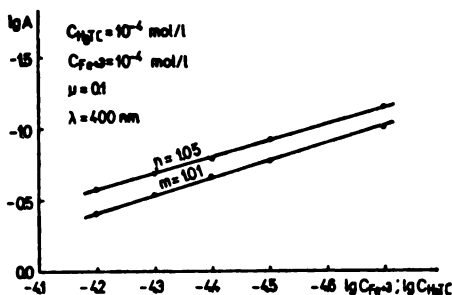


Fig. 4. Bent-French's method

was calculated from the relation:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_s - \{[\text{H}^+]_{\text{Fe}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{TC}}\}$$

where $[\text{H}^+]_s$ is concentration of H⁺ ions in H₂TC and Fe(III) solution mixture, $[\text{H}^+]_{\text{Fe}}$ is the H⁺ ion concentration in Fe(III) solution, and $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{TC}}$ is the H⁺ ion concentration in the H₂TC solution. The dependence of Δa_{H^+} on the H₂TC molar ratio is presented in Fig. 6. The maximum of the curve at H₂TC $n=0.5$ points to the formation of the 1:1 complex.

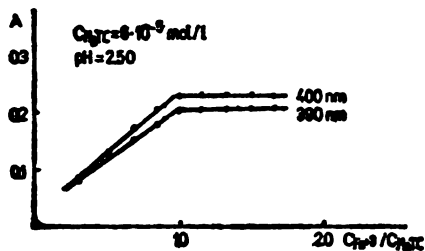


Fig. 5. Molar ratio method: 6×10^{-5} mol/dm³ H₂TC, 10^{-5} – 10^{-4} mol/dm³ Fe(III)

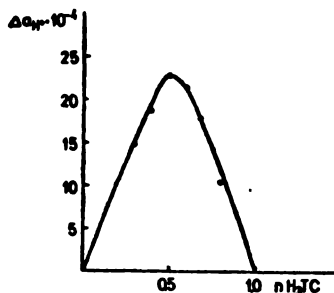
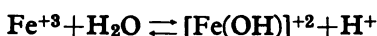
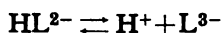
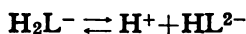
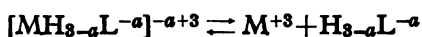


Fig. 6. Job's curve obtained by pH-metric measurements

The dissociation constant of the complex can be determined from the data for determination of the composition of the complex obtained by pH-metric measurements. This method is applied when a monobasic acid is used as a ligand⁷⁻⁹. As

a tribasic acid was used as a ligand in our experiments, the following equilibrium reactions exist in the system:



The corresponding dissociation constants are:

$$Kd_c = [\text{M}] [\text{H}_{3-a}\text{L}^{-a}] / [\text{ML}^{-a+3}] \quad (1)$$

$$Kd_1_{\text{H}_3\text{TC}} = [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{L}^-] / [\text{H}_3\text{TC}] \quad (2)$$

$$Kd_2_{\text{H}_3\text{TC}} = [\text{H}^+] [\text{HL}^{2-}] / [\text{H}_2\text{L}^-] \quad (3)$$

$$Kd_3_{\text{H}_3\text{TC}} = [\text{H}^+] [\text{L}^{3-}] / [\text{HL}^{2-}] \quad (4)$$

Since Fe(III) ions undergo strong hydrolysis in aqueous solutions, the constant of hydrolysis of Fe(III) ions, $Kh = 7.4 \times 10^{-3}$, has been taken into account in calculation of the total concentration of metal salt solution $[\text{M}]^0$, and of the concentration of H^+ ions¹⁰.

$$Kh = [\text{H}^+] [\text{M}(\text{OH})]^{+2} / ([\text{M}]^0 - [\text{MH}_{3-a}\text{L}^{-a+3}] - [\text{M}(\text{OH})]^{+2}) \quad (5)$$

As one, two, or three H^+ ions can be liberated in the complexation reaction of Fe(III)- H_3TC , the total molar concentrations $[\text{H}_3\text{L}]^0$, $[\text{M}]^0$ and $[\text{H}^+]$ during substitution of one, two, or three H^+ ions could be calculated from the following system of equations:

$$[\text{H}_3\text{L}]^0 = [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}^-] + [\text{HL}^{2-}] + [\text{L}^{3-}] + [\text{ML}^{-a+3}] \quad (6)$$

$$[\text{M}]^0 = [\text{M}^{+3}] + [\text{MH}_{3a}\text{L}^{-a+3}] + [\text{M}(\text{OH})]^{+2} \quad (7)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HL}^{2-}] + a[\text{ML}^{-a+3}] + [\text{M}(\text{OH})]^{+2} \quad (8)$$

The solution of the system of equations 1 to 8 has real values in the case when the value of a in Eq. 8 corresponds to the number of H^+ ions liberated during formation of the complex. Concentrations of H^+ ions are calculated from the obtained pH and ionic strength values for each H_3TC and Fe(III) solution mixture, whereby real values were obtained for $a=2$. The H_3TC dissociation constant values¹¹ used for calculation are $Kd_1 = 5.01 \times 10^{-4}$ and $Kd_2 = 2.09 \times 10^{-8}$. Real values being obtained for $a=2$, Eq. 3 and the corresponding term in Eq. 6 were not used for calculation. Being negligible in comparison with values of other terms, $[\text{HL}^{2-}]$ can be omitted from Eq. 6. It can be calculated from the obtained H_2L^- concentration and $Kd_{\text{H}_3\text{TC}}$ values.

Change of pH in H_3TC and $Fe(III)$ solution mixtures as compared to pure H_3TC and $Fe(III)$ solutions is shown in Table I.

TABLE I. pH values of solution mixtures of 0.005 mol/dm^3 $Fe(NO_3)_3$ and H_3TC

	ml $Fe(NO_3)_3$	$Fe(NO_3)_3$ + H_2O (ml)		$Fe(NO_3)_3$ + H_3TC (ml)		H_3TC + H_2O (ml)		$\Delta a_{H^+} \times 10^{-4}$
		pH	$a_{H^+} \times 10^{-4}$	pH	$a_{H^+} \times 10^{-4}$	pH	$a_{H^+} \times 10^{-4}$	
1)	1.00	3.00	10.00	2.49	32.36	2.93	11.75	10.61
2)	1.65	2.86	13.80	2.38	41.69	3.00	10.00	17.89
3)	2.00	2.78	16.60	2.32	47.86	3.02	9.55	21.71
4)	2.50	2.72	19.05	2.29	51.29	3.03	9.33	22.91
5)	3.00	2.62	23.99	2.30	50.12	3.14	7.24	18.89
6)	3.50	2.60	25.12	2.34	45.71	3.24	5.75	14.84

The following pK values are obtained by introducing the Table I values into Eq. 1:

	μ	pK
2)	0.03	9.11
3)	0.03	9.50
4)	0.04	9.50

The stability constant value $pK=13.31$ of $[Fe(HTC)]^+$ is calculated by Sommer's method¹², at $pH=2.50$ and $\mu=0.1$, using the data obtained by the Job method. The values $pK=12.58$ and $pK=12.41$ are obtained under the same experimental conditions, at constant H_3TC and $Fe(III)$ concentrations; H_3TC dissociation constant values, Kd_1 and Kd_2 , were used in both cases since the formation of the complex with the HTC^{2-} ion was established by pH -metric measurements.

From the data obtained by the molar ratio method, the absorption coefficient of the complex was calculated to be $a=4.4 \times 10^3$ at 400 nm.

The data obtained for the composition of the complex in acid medium are in agreement with the ones of Albert¹. Since A is dependent on the pH of solution, complexes with more than one ligand are formed at higher pH values.

Since both used methods follow the change of the same parameter due to the complexation reaction, i.e. the H^+ ion concentration, the data of the stability constant value of the investigated complex, obtained by pH -metric measurements, are in agreement with the literature¹.

However, there is no agreement between the pK values obtained by the spectrophotometric method and pH -metric measurements, whereas the results obtained by the two spectrophotometric methods agree well. Lower pK values obtained pH -metrically as compared to the results of the spectrophotometric methods, can be explained primarily by the fact that the pH -metric method is generally applied to more simple monobase systems, as well as by low HTC^{2-} concentration values (of the order of magnitude 10^{-9} mol/dm^3).

ИЗВОД

КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА ГВОЖЂА(III) И ТЕТРАЦИКЛИНА
У КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ И МИЛЕНА Д. ЈЕЛИКИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Институт за аналитичку хемију, Фармацевтски факултет, Београд

Применом спектрофотометријских метода: Јоб-ове, Bent-French-ове и методе моларних односа, као и на основу резултата добијених рН-метријским путем (Јоб-овом методом), нађено је да тетрациклин (H_2TC) и $Fe(III)$ граде у киселој средини комплекс $[Fe(HTC)]^+$. Константа стабилности комплекса је одређена применом Sommer-ове ($pK=13,31$), Bent-French-ове методе ($pK=12,58$ и $12,41$) при јонској јачини $\mu=0,1$ и на температури 20° , као и методом континуираних варијација користећи рН-метријска мерења ($pK=9,50$) при јонској јачини $\mu=0,03$.

(Примљено 10. августа 1983)

REFERENCES

1. A. Albert, *Nature* **177**, 433 (1956)
2. T. Tu An, N. Tien Khanh, *Top Chi Duoc Hoc* [C.A. **94**, 90420e (1981)]
3. P. Job, *Compt. Rend.* **180**, 928 (1925)
4. P. Job, *Ann. Chim. Paris* **9**, 113 (1928)
5. H. Bent, C. French, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 568 (1941)
6. J. Yoe, A. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, 111 (1944)
7. S. N. Banerjee, A. K. Sen Gupta, S. K. Siddhanta, *J. Indian Chem. Soc.* **35**, 269 (1958)
8. S. K. Siddhanta, S. N. Banerjee, *Ibid.* **35**, 339, 349, 423 (1958)
9. A. K. Rai, C. R. Mehrotra, *Z. Physik. Chem.* **29**, 237 (1961)
10. J. Filipović, S. Lipanović, „*Opća i anorganska hemija*“, Školska knjiga, Zagreb 1978
11. C. R. Stephens, K. Murai, K. J. Brunings and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4155 (1956)
12. L. Sommer, *Chem. Listy* **55**, 574 (1961).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА ЦИНК(II) — МОРИН У ВОДЕНО — АЛКОХОЛНИМ РАСТВОРИМА

ДУШАН МАЛЕШЕВ и ЗОРИЦА РАДОВИЋ

Завод за физичку хемију Фармацеутичког факултета у Београду, др Суботића 8, 11000 Београд

(Примљено 29. јуна 1983)

Применом спектрофотометријских метода по Job-у, Sommer-у, Nach-у и методом моларних односа нађено је да цинк и морин на рН = $5,50 \pm 0,05$ и јонској јачини 0,025 образују комплекс Zn^{2+} :морин = 1:2. Релативна константа стабилности овог комплекса се, према коришћеној методи, креће у интервалу од $\log \beta_2^0 = 6,51$ до $\log \beta_2^0 = 6,79$. Дата је, такође, спектрофотометријска калибрациона крива за квантитативно одређивање цинка у микроколичинама помоћу морина.

Флавори дају растворне обојене комплексе са читавим низом метала. Морин је и раније примењиван за спектрофотометријско и флуориметријско одређивање магнезијума¹, титана²⁻⁴, торијума⁵, молибдена⁶, цирконијума⁷, кобалта и никла⁸, као и других метала⁹.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Сва спектрофотометријска мерења вршена су на спектрофотометру „Unicam SP 600” а мерења рН раствора на рН-метру МА 5703 Искра, Крањ.

Коришћени су следећи реагенси: $ZnSO_4 \cdot H_2O$ р.а. и хексаметилентетрамин р.а. (Carlo Erba), морин р.а. (Fluka AG) и етанол р.а. (Merck).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Апсорпциони сјекцији комплекса

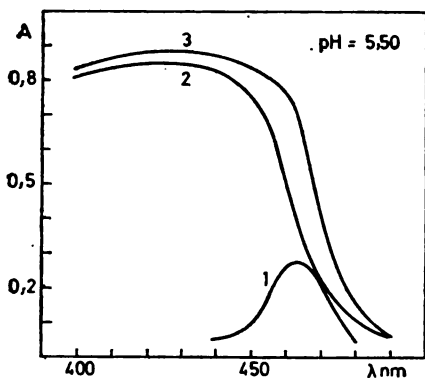
Морин и цинк образују комплекс зелено-жуте боје у етанолном раствору, при чему се интензитет боје повећава са повећањем рН раствора. Сва испитивања су вршена на рН = $5,50 \pm 0,05$, јонској јачини $\mu = 0,025$ и собној температури.

Спектрофотограм комплекса у коме је концентрација цинк-сулфата $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, концентрација морина $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, у присуству хексаметилентетраминског пуфера и $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ раствора морина као следеће пробе, приказан је на сл. 1, крива 1. Апсорпциона крива $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ раствора морина приказана је кривом 2 а крива истог комплекса, у односу на етанолни раствор хексаметилентетрамина као следеће пробе, кривом 3.

Комплекс има једну ужу апсорпциону траку са максимумом на 465 nm а морин једну широку траку са максимумом на 425 nm. С обзиром на велику апсорбанцију морина у области таласних дужина у којој и комплекс апсорбује, испитивања су показала да се најбољи резултати добијају на таласним дужинама од 470 и 480 nm.

Одређивање састава комплекса

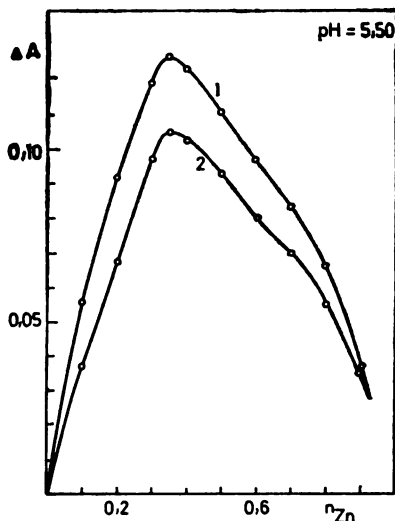
Састав комплекса смо одредили применом Job-ове методе варијација еквимоларних раствора¹⁰, методе моларних односа¹¹ и Nach-ове методе¹².



Слика 1 Figure

Спектрофотографи раствора: Крива 1. Смеша: 0,001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0,002 mol/dm³ морин. Слепа проба: 0,002 mol/dm³ морин. Крива 2. 0,002 mol/dm³ морин. Слепа проба: етанол. Крива 3. Смеша: 0,001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0,002 mol/dm³ морин. Слепа проба етанол.

Spectrophotograms of the solutions: Curve 1. Mixture: 0.001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0.002 mol/dm³ morin. Blank solution: 0.002 mol/dm³ morin. Curve 2. 0.002 mol/dm³ morin. Blank solution: ethanol. Curve 3. Mixture: 0.001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0.002 mol/dm³ morin. Blank solution: ethanol.



Слика 2 Figure

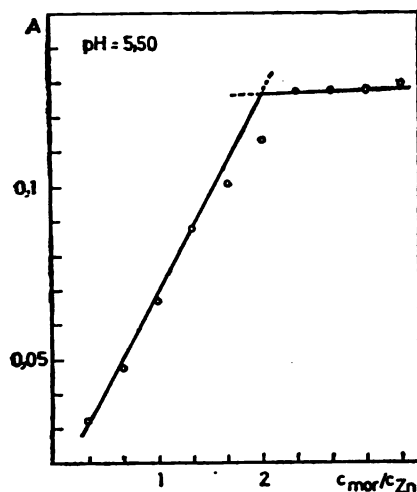
Job-ова крива за одређивање састава комплекса: Крива 1. Смеша: 0,001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0,001 mol/dm³ морин. Слепа проба: 0,001 mol/dm³ морин. λ = 470 nm. Крива 2. Смеша: 0,0025 mol/dm³ ZnSO₄ — 0,0025 mol/dm³ морин. Слепа проба: 0,0025 mol/dm³ морин. λ = 480 nm.

Job's curve for determination of the composition of the complexes: Curve 1. Mixture: 0.001 mol/dm³ ZnSO₄ — 0.001 mol/dm³ morin. Blank solution: 0.001 mol/dm³ morin. λ = 470 nm. Curve 2. Mixture: 0.0025 mol/dm³ ZnSO₄ — 0.0025 mol/dm³ morin. Blank solution: 0.0025 mol/dm³ morin. λ = 480 nm.

Job-ова метода: Раствори су припремљени мешањем раствора цинк-сулфата и морина истих моларних концентрација, у присуству пуфера, а мерења су вршена на таласним дужинама од 470 nm (концентрације цинк-

—сулфата и мори́на у раствору су износиле $c=0,001 \text{ mol/dm}^3$) и 480 nm ($c=0,0025 \text{ mol/dm}^3$). Као следе пробе су коришћени раствори мори́на чије су концентрације једнаке концентрацијама мори́на у одговарајућим појединачним смешама цинк-сулфата и мори́на. Добијене су криве (сл. 2) са максималном апсорбацијом на $n_{Zn}=0,35$ (n_{Zn} је моларни удео цинк-сулфата), што показује да се образује комплекс Zn^{2+} :мори́н=1:2.

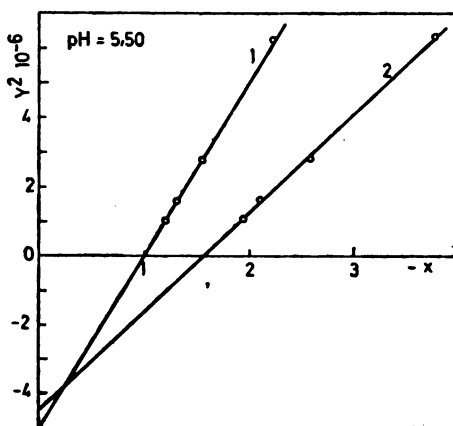
Метода моларних односа: Припремљени су раствори са константном концентрацијом цинк-сулфата ($6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) и различитим концентрацијама мори́на (од $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), у присуству пуфера. Мерења су вршена на 480 nm , при чему је као слепа проба коришћен вода-етанолни раствор пуфера. Резултати мерења су приказани на сл. 3. Прелом у тачки $c_{\text{morin}}/c_{Zn}=2$ такође указује на формирање комплекса Zn^{2+} :мори́н=1:2, као у случају Job-ове методе.



Слика 3 Figure

Метода моларних односа за одређивање састава комплекса: $c=6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$. $\lambda=480 \text{ nm}$.

Method of molar ratio for determination of the composition of the complexes: $c=6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$. $\lambda=480 \text{ nm}$.



Слика 4 Figure

Nach-ова метода за одређивање састава и релативне константе стабилности комплекса: $c=0,003 \text{ mol/dm}^3$ мори́н. Права 1: $\lambda=470 \text{ nm}$. Права 2: $\lambda=480 \text{ nm}$.

Nach's method for determination of the composition and the relative stability constant of the complexes: $c=0.003 \text{ mol/dm}^3$ morin. Straight line 1: $\lambda=470 \text{ nm}$. Straight line 2: $\lambda=480 \text{ nm}$.

Nach-ова метода: Припремљени су раствори који чине смеше константне концентрације мори́на у вишку ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) и различите концентрације цинк-сулфата (од $4 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) у присуству пуфера. С друге стране, припремљен је раствор $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ мори́на. Мерења су вршена на таласним дужинама од 470 nm и 480 nm . Резултати мерења су приказани на дијаграму (сл. 4). Ордината представља реципрочну вредност n -тог степена

моларне концентрације неапсорбујуће компоненте, у овом случају цинк-сулфата, $y^n = 1/c_{Zn}^n$, а апсциса величину $x = A_0/(A_0 - A)$, где је апсорбанција смеше цинк-сулфата и морина означена са A а апсорбанција морина са A_0 . Права је добијена у случају $n=2$, односно $y^2 = f(-x)$, што значи да се формира комплекс $Zn^{2+}:\text{морин}=1:2$.

Према томе, резултати испитивања комплекса свим наведеним методама су показали да цинк и морин у смеши вода-етанол, образују комплекс мононуклеарног типа, $Zn^{2+}:\text{морин}=1:2$.

Одређивање константе стабилности комплекса

Испитивања комплекса цинк-морин су показала да интензитет боје комплекса расте са повећањем рН раствора. На основу овога се може закључити да морин, као и све слабе киселине које смо до сада испитивали, улази у комплексну честицу као јон, при чему са повећањем рН раствора расте и концентрација јонског облика морина, односно концентрација комплекса. Не узимајући у обзир дисоцијацију морина и његову константу дисоцијације, израз за релативну константу стабилности комплекса, који смо приказали у једном од претходних радова¹³ гласи:

$$\beta'_2 = \frac{[Zn(H_5-nL)_2]^{2-2n}}{[Zn^{2+}][H_5L]^{0,2}} \quad (1)$$

где је $[H_5L]^0$ укупна, односно аналитичка концентрација морина, L представља дисосовани, анјонски облик морина при потпуној дисоцијацији а n може имати вредности 1, 2, 3, 4 и 5, у зависности од степена дисоцијације морина на рН=5,50.

За израчунавање ове константе применили смо Sommer-ову методу¹⁴, користећи Job-ове криве на таласним дужинама од 470 и 480 nm (сл. 2). Резултати су приказани у табlici I.

Релативну константу стабилности β'_2 израчунали смо и применом Nach-ове методе (сл. 4).

Одсечак праве на ординати представља негативну вредност релативне константе стабилности β'_2 . Бројчане вредности релативних константи стабилности комплекса цинк-морин приказане су у табlici I.

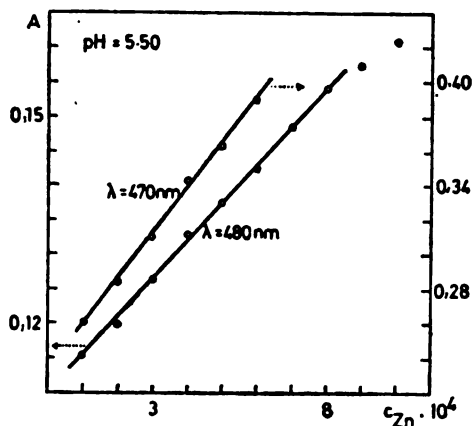
ТАБЛИЦА I

λ (nm)	Sommer-ова метода			Nach-ова метода
	c (mol/dm ³)	a	$\log \beta'_2$	$\log \beta'_2$
470	$1 \cdot 10^{-3}$	750	6,79	6,68
480	$2,5 \cdot 10^{-3}$	219	6,51	6,65

Из бројчаних вредности релативних константи стабилности β'_2 може се закључити да цинк и морин образују релативно стабилно комплексно једињење које се може користити за квантитативно одређивање цинка.

Квантитативно одређивање цинка помоћу морино

Могућност примене овог комплексног једињења у аналитичке сврхе испитали смо на следећи начин. Припремљене пробе су садржавале различите концентрације цинк-сулфата (од $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) и константну концентрацију морино у вишку ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) у присуству пуферског раствора. Мерења апсорбације су вршена на таласним дужинама од 470 и 480 nm, при чему је као слепа проба коришћена смеша етанола и пуферског раствора. Калибрационе криве су приказане на слици 5. Lambert-Beer-ов закон важи у интервалу од $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ раствора цинк-сулфата, односно од 6,54 до 39,2 γ/cm^3 цинка на таласној дужини од 470 nm (сл. 5) и од $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ раствора цинк-сулфата, односно од 6,54 до 52,3 γ/cm^3 цинка на таласној дужини од 480 nm (сл. 5).



Слика 5 Figure

Калибрационе криве $c=0,002$ mol/dm³ морино. Слепа проба: етанол.

Calibration curves: $c=0,002$ mol/dm³ morin. Blank solution: ethanol.

Према томе, реакција образовања комплекса Zn^{2+} :морино=1:2 може се у назначеним концентрационим интервалима са сигурношћу користити за спектрофотометријска квантитативна одређивања цинка у микроколичинама помоћу морино.

SUMMARY

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF ZINC(II) — MORIN COMPLEXES IN WATER-ALCOHOL SOLUTIONS

DUŠAN MALEŠEV and ZORICA RADOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O.Box 146, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Using spectrophotometric measurements and applying the methods of Job, Sommer and Nach it was found that zinc(II) and morin form a Zn^{2+} :morin = 1:2 complex. The value of relative stability constants, $\log \beta'_2$ (6.51, 6.65, 6.68 and 6.79 at ionic strength $\mu=0.025$) were obtained at room temperature. The complex can be used for spectrophotometric determination of zinc in microquantities because the absorbance of the complex obeys the Lambert-Beer law.

(Received 29 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Korkuc, K. Lesz, *Chem. Anal. (Warsaw)* **17**, 855 (1972)
2. M. Katyal, *Talanta* **15**, 95 (1968)
3. A. Korkuc, *Wiadom. Chem.* **23**, 345 (1969)
4. Е. М. Невска, В. А. Назаренко, *Ж. анал. хим.* **27**, 1699 (1972)
5. А. Б. Бланк, И. И. Миренская, Л. М. Сатановский, *Ibid.* **30**, 1116(1975)
6. А. Т. Пилипенко, А. И. Зебенгаев, А. J. Волкова, *Укр. хим. ж.* **41**, 260(1975)
7. W. E. van der Linden, G. den Boef, W. Ozinga, *Mikrochim. Acta*, 83 (1976)
8. В. П. Никитин, И. Е. Макашева, М. Т. Головкина, Е. И. Любинов, *Ж. общ. хим.* **48**, 395(1978)
9. M. Katyal, S. Prakash, *Talanta* **24**, 367 (1977)
10. P. Job, *Ann. Chim.* **9**, 113 (1928)
11. М. Т. Бек, „Химия равновесий комплексообразования”, Мир, Москва, 1973
12. С. Р. Nach, *J. Phys. Chem.* **64**, 950 (1960)
13. З. Радовић, Д. Малешев, *Архив фарм.* **4**, 218(1983)
14. L. Sommer, *Chem. Listy* **55**, 574 (1961).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БАРИЈУМА И КАЛЦИЈУМА СА 2,7-БИС-(4-КАРБОКСИБЕНЗЕН-АЗО)-1,8-ДИОКСИ-НАФТАЛЕН-3,6-ДИСУЛФОНСКОМ КИСЕЛИНОМ. II

НАДА ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ, ДУБРАВКА БАЈКИН И АУРОРА МУК*

*Институт за хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад и *Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, и.бр. 522, 11001 Београд*

(Примљено 14. јула 1983)

Испитан је утицај диоксиана и ацетона на стварање комплекса баријума и калцијума са реагенсом. У растворима који садрже органски растварач (ацетон или диоксан) до 50% (v/v), комплекс III типа (који се јавља у воденој средини при рН око 2) не настаје. Са даљим повећавањем садржаја органског растварача у раствору, долази поново до појаве комплекса тзв. III типа, али му је апсорпциони максимум померен за око 15 nm у односу на апсорпциони максимум у воденој средини. У растворима где је садржај органског растварача 90% и више, баријум гради комплекс тзв. IV типа са апсорпционим максимумом на 616 и 672 nm. Калцијум гради овај тип комплекса само у растворима где је садржај ацетона 99%. При повећавању садржаја органског растварача изнад 90% у раствору се уместо хидратисаног јона баријума и калцијума јавља солватисани јон баријума и калцијума са органским растварачем и са протонованим обликом реагенса граде комплекса тзв. IV типа.

Претходна испитивања реакције баријума и калцијума са овим реагенсом су показала да се у киселој средини гради са овим јонима комплекс тзв. III типа¹. Испитивања у воденим срединама нису дала довољно јасну представу о природи и особинама комплекса III типа¹⁻⁴, па смо сматрали да би испитивање ових реакција у растворима са различитим садржајем диоксиана, односно ацетона, дала низ нових података о комплексу III типа. Будући да су досадашња испитивања показала да у растворима са великим садржајем органског растварача неки јони дају комплексе високе моларне апсорптивности⁵, сматрали смо да би у растворима вода-ацетон и вода-диоксан испитивање реакција баријума и калцијума са реагенсом имало значаја.

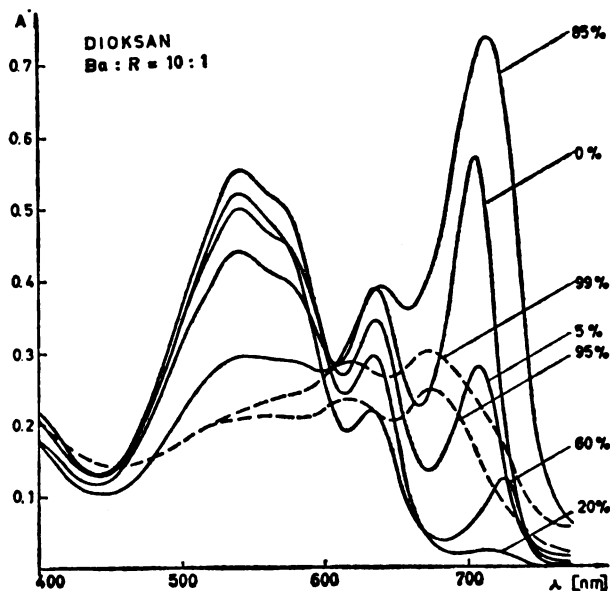
Како је познато да се меша вода-органски растварач до 90% органског растварача и при већем садржају органског растварача, по својим физичко-хемијским особинама разликују^{8,10}, то смо очекивали да се реакција комплексирања у овим двама областима разликује.

РЕАГЕНСИ И АПАРАТИ

Реагенс, 2,7-бис-(4-карбоксібензен-азо)-1,8-диокси нафтален-3,6-дисулфонска киселина, је синтетисан стандардним поступком⁸. Препарат је био чистоће 81% рачунао на киселину. Све остале коришћене хемикалије биле су чистоћа р.а. Спектрофотометријска мерња су вршена на апарату Varian Cary 219. рН је мерен на рН-метру M-26 Radiometer.

ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БАРИЈУМА И КАЛЦИЈУМА ПРИ САДРЖАЈУ ОРГАНСКОГ РАСТВОРАЧА ДО 90%

Реакција баријума и реакција калцијума са овим реагенсом је испитана у смешама вода-ацетон и вода-диоксан при различитом садржају органског растварача, а и при различитим односима метала и реагенса.



Слика 1 Figure

Апсорпциони спектри комплекса баријума са реагенсом у растворима са различитим садржајем диоксана

Absorption spectra of the barium complex with the reagent at different contents of dioxane

На сл. 1 су приказани спектри комплекса баријума са реагенсом при молском односу $Ba:R=10:1$ у растворима са садржајем од 0 до 99% (v/v). У воденом раствору настаје комплекс III типа који показује апсорпциони максимум на 705 nm. Са порастом процента органског растварача у смеси интензитет апсорпције на овом апсорпционом максимуму опада и при садржају од 20% овај комплекс се не јавља. Са повећањем садржаја органског растварача од 30—85% јавља се нови апсорпциони максимум на 722 nm на којем интензитет апсорпције расте са порастом садржаја органског растварача у раствору. Слично понашање је уочено и у растворима са једнаким одговарајућим садржајем ацетона у раствору. На сл. 2. А су приказане промене интензитета апсорпције на апсорпционом максимуму комплекса III типа у зависности од садржаја органског растварача.

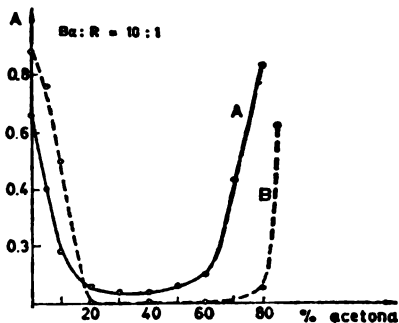
Као што се са сл. 2. А види, при садржају од 40% органског растварача јавља се минимум апсорпције. Комплекс који се јавља у раствору са органским

растварачем до 40%, разликује се по положају максимума апсорпције ($\lambda_{\text{max I}}$ и $\lambda_{\text{max II}}$) од комплекса који се јавља у растворима са већим садржајем органског растварача. По облику спектра сматрамо да се у оба

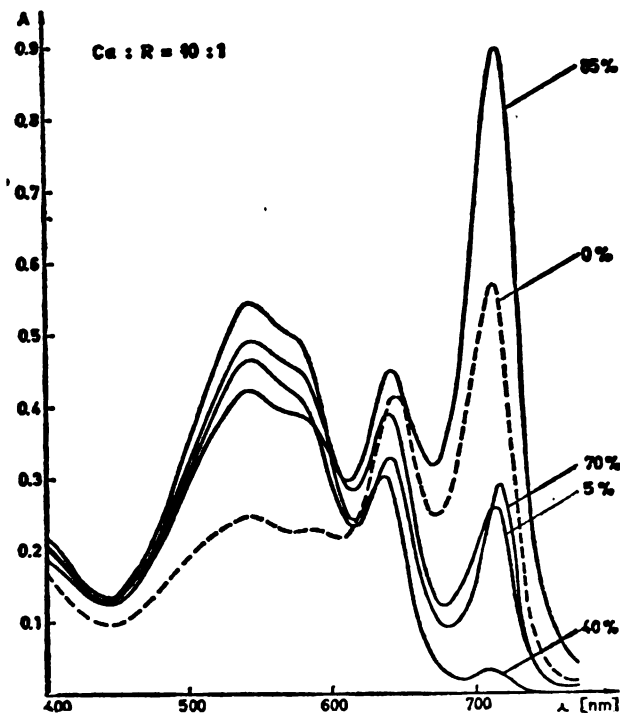
Слика 2 Figure

Промене апсорбације на апсорпционом максимуму комплекса III типа у зависности од садржаја органског растварача: А — без додатка киселине, В — са додатком киселине

Absorbance changes on absorption maximum of complex of type III depending on the organic solvent content: А — without acid addition, В — with acid addition



случаја јавља комплекс III типа, а да померање у положају апсорпционог максимума долази вероватно услед деловања органског растварача на равнотежу која постоји између азоидног и хинонхидразоновог облика реагенса⁷.



Слика 3 Figure

Апсорпциони спектри калцијумовог комплекса у растворима са различитим садржајем органског растварача

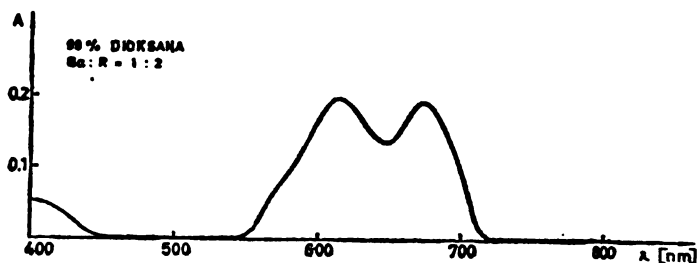
Absorption spectra of the calcium complex in solutions at different contents of organic solvent

Калцијум са овим реагенсом такође гради комплекс III типа, који се у растворима са садржајем органског растварача до 90% понаша исто као описани комплекс баријума (сл. 3).

Будући да је при испитивању реакције баријума и калцијума у воденим растворима констатовано да је за стварање комплекса баријума и калцијума са реагенсом оптимални $pH=2$, снимљени су апсорпциони спектри комплекса у растворима са различитим садржајем органског растварача где је додата једнака количина киселине као воденим растворима где је pH био 2. И при овим условима настаје комплекс III типа, само се реакција одиграва при већем садржају органског растварача (сл. 2 В).

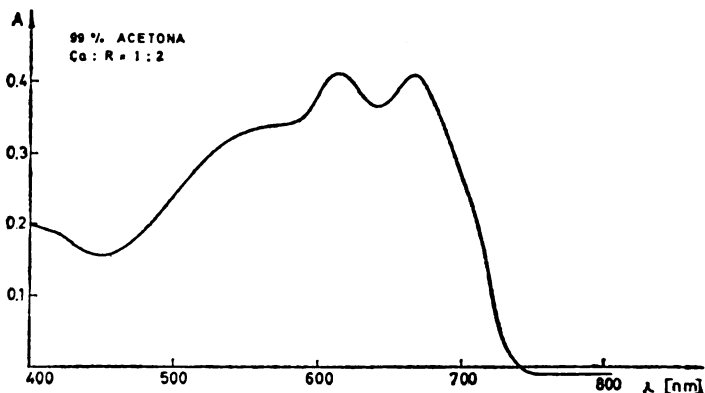
ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА БАРИЈУМА И КАЛЦИЈУМА У РАСТВОРИМА СА САДРЖАЈЕМ ОРГАНСКОГ РАСТВОРАЧА ИЗНАД 90%

Снимљени апсорпциони спектри комплекса баријума показују да са повећањем садржаја органског растварача изнад 90% долази до прелаза комплекса III типа у нови комплекс IV типа⁶ и при вишку метала и при вишку реагенса (сл. 1 и 4) са апсорпционим максимумом на 616 и 672 nm.



Слика 4 Figure

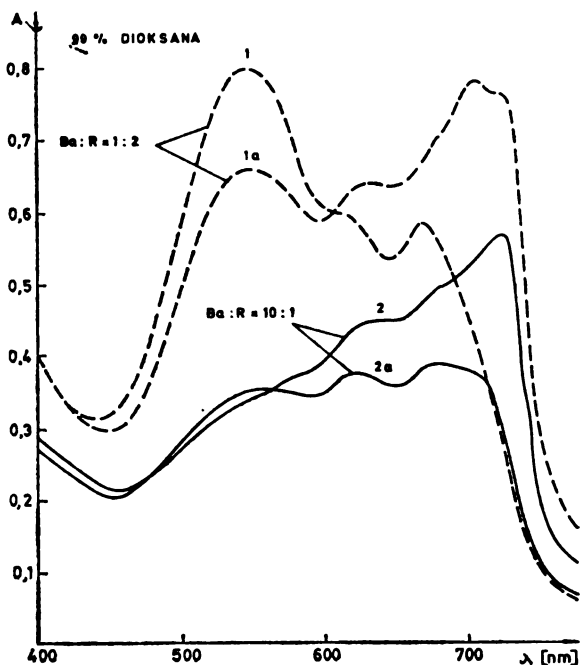
Апсорпциони спектар баријумовог комплекса IV типа
Absorption spectrum of the type IV barium complex



Слика 5 Figura

Апсорпциони спектар калцијумовог комплекса IV типа
Absorption spectrum of the type IV calcium complex

Калцијум са реагенсом и у растворима са повећаним садржајем диоксиана гради само комплекс III типа, а само у растворима где је садржај ацетона изнад 98% гради и комплекс IV типа са апсорпционим максимумом на 612 и 668 nm (сл. 6). Комплекс IV типа и код баријума и код калцијума настаје при повећаном садржају диоксиана, односно ацетона и у растворима где је додата киселина да би се регулисала киселост.



Слика 6 Figure

Промене апсорпционог спектра баријумовог комплекса IV са временом: 1a и 2 после 90 минута

Absorption spectra changes of the type IV barium complex on time: 1a and 2 after 90 min.

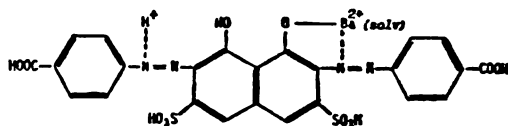
Испитан је утицај времена на комплекс IV типа и констатовано је да овај комплекс дужиим стајањем (два часа и више) прелази у комплекс III типа.

ДИСКУСИЈА

Добијени резултати показују да баријум са овим реагенсом гради два типа комплекса. У чистој води настаје комплекс III типа, при киселости рН 0.5 — 5. Комплекс се формира и при вишку реагенса и при вишку метала. Утицај органског растварача при садржају до 50% је такав да спречава стварање јонског облика реагенса који је потребан за формирање комплекса III типа, па у раствору постоји само неутрални облик реагенса. Са повећањем садржаја органског растварача до 90%, долази вероватно до померања равнo-

теже између азонидног и хинонхидразоновог облика реагенса и настаје комплекс III типа, чији је апсорпциони максимум померен за око 15 nm ка дужи таласима.

При садржају органског растварача изнад 95% код баријума настаје комплекс IV типа. У таквим су растворима створени услови за настајање протонаног облика реагенса⁸. Вероватно овакав јонски облик реагенса се солватисаним јоном баријума гради комплекс IV типа⁹. Може се претпоставити да је структура овог комплекса таква да се Ba(solv) везује координативно за једну азо групу, а његовим везивањем и друга азо група се потпуно протонује.



Снимањем апсорпционих спектра реагенса у растворима где је садржа органског растварача изнад 95% закључено је да у тим растворима почиње процес протонације. Тако у растворима са садржајем од 99% диоксана одмах се протонује 35% реагенса, док је у растворима при садржају од 99.6% ацетона протонвано 21% реагенса⁸. Након стајања од 24 часа постигнута је потпуна протонација.

На основу ових разматрања и чињенице да се исти тип комплекса јавља и у смешама вода-органски растварач где је додавана киселина да би се регулисао рН, дошло се до наведене претпоставке о природи и структури комплекса.

Чињеница да јон калцијума у диоксану не ствара овај комплекс, може се објаснити далеко већим степеном хидратације јона калцијума у односу на јон баријума и чињеницом да је поларност ацетона већа од поларности диоксана, па се у растворима са садржајем ацетона од 99% ствара комплекс IV типа. Међутим, настали комплекс у ацетону је непостојан, врло брзо се таложи и издваја из раствора.

SUMMARY

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF REACTIONS OF BARIUM AND CALCIUM WITH 2,7-BIS-(4-CARBOXYBENZENE-AZO)-1,8-DIOXYNAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID IN WATER-DIOXANE AND WATER-ACETONE MIXTURES

NADA PERIŠIĆ-JANJIĆ, DUBRAVKA BAJKIN and AURORA MUK*

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad and *The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The influence of organic solvents (dioxane or acetone) on the complex formation of calcium and barium with the reagent 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid was investigated. In the presence of organic solvents (dioxane or acetone) up to 50% (v/v) a complex of type III (that appeared in water media at pH=2) is not forming. In the presence of organic solvent from 50—90% a complex of type III is forming, but the absorption maximum is shifted for about 15 nm to the longer wavelengths. In the presence of organic solvents from 90—99% barium with the reagent is forming a complex of the so-called type IV, giving absorption maxima at 616 and 672 nm. Calcium is forming with the reagent the same type of complex only in the presence of 99% of acetone in the solution. The possible structure of the type IV complex is discussed.

(Received 14 July 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Перишић-Јанјић, Д. Бајкин, А. Мук, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 525 (1983)
2. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, *Ж. аналит. хим.* **24**, 490 (1969)
3. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, Т. Г. Джераян, А. А. Мук, *Ibid.* **29**, 1067 (1974)
4. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, Т. Г. Джераян, *Ibid.* **28**, 1888 (1973)
5. С. Б. Саввин, Т. В. Петрова, Т. Г. Джераян, *Ibid.* **35**, 1485 (1980)
6. С. Б. Саввин, „Органические реагенты группы арсеназо III”, Атомиздат, Москва 1971
7. Т. В. Петрова, С. Б. Саввин, Л. А. Грибов, М. М. Райхштат, Т. Г. Джераян, *Ж. аналит. хим.* **32**, 250 (1977)
8. Т. В. Петрова, А. А. Мук, С. Б. Саввин, *Докл. АН СССР* **205**, 123 (1972)
9. M. Hliničková, L. Sommer, *Talanta* **13**, 667 (1966)
10. S. D. Christian, A. A. Taha, B. W. Gash, *Quarter. Rev.* **24**, 20 (1970).

СМЕТЊЕ ПРИ ОДРЕЂИВАЊУ ПЛАТИНЕ АТОМСКОМ АПСОРПЦИОНОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈОМ

ВАСИЛИЈА Ж. ГЛИГОРИЈЕВИЋ

*Катедра за аналитичку хемију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду,
й.бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 16. фебруара 1983; ревидирано 22. септембра 1983)

Испитани су појединачни утицаји сметњи паладијума, бакра, гвожђа, никла и кобалта на одређивање платине методом атомске апсорпционе спектrophотометрије. У двокомпонентним системима Pt—Me (Me = Pd, Cu, Fe, Ni, Co) опсег концентрације платине износи 20—140, паладијума 50—300, а бакра, гвожђа, никла и кобалта 100—1000 g/m³. Сви испитани метали показују депресионе утицаје на апсорбанцију платине, мерену на таласној дужини 265,9 nm. На основу експерименталних резултата постављене су за испитане системе функционалне зависности апсорбанције од две независно променљиве: концентрације платине и концентрације присутног јона који изазива сметње. Ове функције омогућују израчунавање концентрације платине у раствору из измерене апсорбанције и одређене концентрације присутног страног јона. За све испитане системе постигнута је добра тачност одређивања платине атомском апсорпционом спектrophотометријом у присуству јона који изазива сметње.

Методе атомске апсорпционе спектроскопије (AAS) које се користе за одређивање микро-количина платине, компликоване су сложеним проблемима сметњи услед присуства страних јона у раствору у коме се мери апсорбанција¹⁻¹⁰. Експерименталне методе, до сада коришћене, нису могле потпуно да уклоне сметње на атомску апсорпцију платине¹¹⁻¹⁵.

Циљ овог рада је испитивање утицаја метала, који се најчешће јављају као пратиоци платине, на атомско-апсорпционо одређивање платине (Pd, Cu, Fe, Ni, Co). Због немогућности да се експерименталним методама у потпуности уклоне утицаји сметњи, поклоњена је пажња идеји Heinemann-a¹⁶, да се проблем уклањања сметњи страних јона на атомско-апсорпционо одређивање платине решава математичким путем. Овај начин решавања проблема створио би могућност тачног одређивања платине и других платинских метала у присуству пратећих страних јона методом AAS, без примене сложених и дуго-трајних експерименталних поступака.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За мерење атомске апсорпције коришћен је атомски апсорпциони спектrophотометар Unicam SP 90B Series 2, производ фирме Pye Unicam Ltd., Cambridge. За смислају је коришћена лампа са шупљом катодом. Узорак је у ношен у пламен помоћу распршивача пнеуматског типа, преко коморе за раздвајање капи; коришћен је ламинарни пламеник са једним отвором.

Стандардни раствор платине припремаи је: а) растварањем $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ у бидестилованој води и стандардизацијом раствора гравиметријским поступком таложења платине у облику $(NH_4)_2[PtCl_6]$ и жарењем до метала; б) растварањем платинске жолце (99,99% Pt) у царској води.

Ови раствори су разблаживањем бидестилованом водом доведени на концентрацију 1000 g/m^3 . Разблаживањем овог раствора добијен је други стандардни раствор платине концентрације 200 g/m^3 .

Раствори палладијума, бакра, гвожђа, никла и кобалта припремаи су растварањем њихових хлорида у бидестилованој води и стандардизацијом добијених раствора најпогоднијим гравиметријским односно волуметријским поступком. Раствор палладијума је разблажен на концентрацију 1000 g/m^3 , а раствори бакра, гвожђа, никла и кобалта су разблажени до концентрације 5000 g/m^3 .

Раствори платине и палладијума припремљени су уз додаток концентроване HCl у циљу сузбијања хидролизе, тако да приближна концентрација ових раствора у односу на хлороводоничну киселину износи $1,2 \text{ mol/dm}^3$.

Апсорбанција двокомпонентних система мерена је на резонантној таласној дужини платине $265,9 \text{ nm}$ у низовима раствора са различитим садржајем платине и присутног страног метала у одређеним опсезима концентрација ових јона. За сваки двокомпонентни систем Pt—Me (Me—Pd, Cu, Fe, Ni, Co) припремљена је серија од 49 раствора (7 низова по 7 раствора). Раствори су припремаи у мерним боцама од 50 cm^3 . У овим мерним боцама концентрација платине износила је 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 140 g/m^3 . Први низ раствора био је без додатка страног јона, а у осталих 6 низова концентрација додатог страног јона износила је: а. за систем Pt—Pd: 50, 100, 150, 200, 250 и 300 g/m^3 Pd и б. за систем Pt—Me (Me—Cu, Fe, Ni, Co): 100, 200, 400, 600, 800 и 1000 g/m^3 Me. Као референтни раствор коришћена је бидестилована вода.

Сва мерења апсорбанције изведена су са пламеном смеше ваздух-ацетилен. Проток ваздуха одржаван је на $5,0 \text{ dm}^3/\text{min}$. Оптимални проток ацетилена износи $1,0 \text{ dm}^3/\text{min}$, а оптимална висина пламеника 8 mm . Ови параметри су одређени снимањем аналитичких кривих раствора платине уз промену одговарајућег параметра и одржавање осталих параметара константним, за опсег концентрације платине од $20\text{—}200 \text{ g/m}^3$. Оптимални опсег концентрације платине је од $20\text{—}140 \text{ g/m}^3$, јер се у овом опсегу систем покорава Beer-овом закону. Брзина усисавања раствора износи $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Испитивањем стабилности стандардних раствора платине у опсегу концентрација од $20\text{—}140 \text{ g/m}^3$, утврђено је да се раствори одржавају стабилним 7 дана на собној температури и не показују промене апсорбанције. За све експерименте су ипак припремаи свежи раствори непосредно пре мерења атомске апсорпције.

Испитивањем утицаја хлороводоничне киселине на апсорбанцију раствора платине утврђено је да се при повећању концентрације хлороводоничне киселине до 10% апсорбанција раствора платине не мења. У нашим огледима коришћени су раствори платине чији ацидитет потиче од основног стандардног раствора платине.

Пошто хлоридни јони немају утицаја на апсорбанцију платине, у испитаним опсезима концентрације, сви катјони су коришћени у облику хлорида.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Апсорбанције раствора снимљене су са оптималним инструменталним параметрима. Ова мерења су показала потпуну репродуктивност резултата и потврдила одређену зависност апсорбанције раствора од концентрације платине и концентрације додатног метала.

Резултати мерења апсорбанције су показали да сви испитани метали показују депресивне утицаје на апсорбанцију платине. Са порастом концентрације додатног метала апсорбанција раствора платине је све нижа. У систему Pt—Pd испољавају се изразито правилне промене апсорбанције са променом концентрације платине и палладијума. У системима Pt—Me (Me—Cu, Fe, Co)

додатак метала у концентрацији до 100 g/m^3 проузрокује нагли пад апсорбанције раствора, а са даљим повећањем концентрације метала снижење апсорбанције раствора је мање. Депресивни утицај метала на апсорбанцију раствора платине је утолико јаче изражен уколико је концентрација платине у раствору већа, тако да је за испитани опсег концентрација највећи за концентрацију платине 140 g/m^3 Pt, а најмањи за 20 g/m^3 Pt. Наведени системи покоравају се Веег-овом закону у скоро целом испитаном опсегу концентрација платине и додатног метала, тј. одржана је праволинијска зависност апсорбанције раствора од концентрације платине. У систему Pt-Ni до концентрације никла од 200 g/m^3 пад апсорбанције није велики, а систем се покорава Веег-овом закону. Са повећањем концентрације никла од $200\text{--}800 \text{ g/m}^3$ пад апсорбанције је знатно већи, а линије зависности апсорбанције од концентрације платине имају криволинијски ток. При повећању концентрације никла изнад 800 g/m^3 апсорбанција раствора се веома мало мења.

Депресивни утицај испитаних метала на апсорбанцију платине, могао би се приписати стварању мало испарљивих комплексних соли платине са додатним металима опште формуле $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]_n$, односно $\text{Me}_{2/n}[\text{PtCl}_6]$, где је n наелектрисање катјона, што би требало потврдити даљим испитивањем.

ФУНКЦИОНАЛНЕ ЗАВИСНОСТИ АПСОРБАНЦИЈА ОД КОНЦЕНТРАЦИЈА

Математичком интерпретацијом експерименталних резултата за испитане системе постављене су функционалне зависности апсорбанције (z) од две независно променљиве: концентрације платине (x) и концентрације присутног страног јона (y). Цео опсег концентрација присутног страног јона од $0\text{--}1000 \text{ g/m}^3$ углавном није могао бити обухваћен једном функцијом, већ је подељен на два опсега, за које су постављене посебне функције.

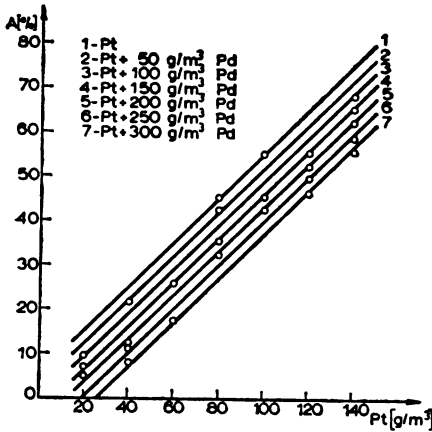
ТАБЛИЦА I TABLE

Функционалне зависности апсорбанције z од концентрација x и y
Best fits of dependences of absorbances z on concentrations x and y

Систем System	Опсег y Range of y	$z=f(x, y)$	
Pt — Pd	0—1000	$0,5x - 0,06y + 5$	(1)
Pt — Cu	0—120	$0,67x + 5,2 - 0,01(0,42x + 1,2)y$	(2)
	120—1000	$0,24x + 4,2 - (0,02x + 0,2)(y - 200)/800$	(3)
Pt — Fe	0—120	$0,5x + 11 - 0,01(0,05x + 5)y$	(4)
	120—1000	$0,41x + 5,8 - 6,25 \cdot 10^{-5}(y - 200)$	(5)
Pt — Ni	0—300	$0,5x - 0,05y + 7$	(6)
	300—1000	$700[\text{antilog}(0,00423x + 1,132) - 12]/(y + 100)$	(7)
Pt — Co	0—50	$(0,5x + 11)(1 - 0,0353\sqrt{y})$	(8)
	50—1000	$(0,35x + 2)(56 - \sqrt{125 + y})/38$	(9)

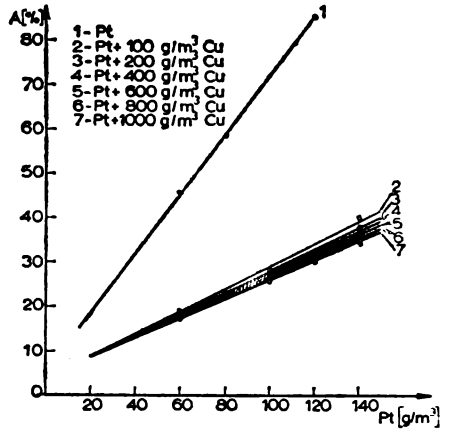
Функције $z=f(x, y)$ су релативно једноставне и имају облике дате у табlici I. На основу ових функција (1) — (9) израчунате су апсорбанције

за испитане системе са узетим концентрацијама платине и присутног страног јона.



Слика 1 Figure

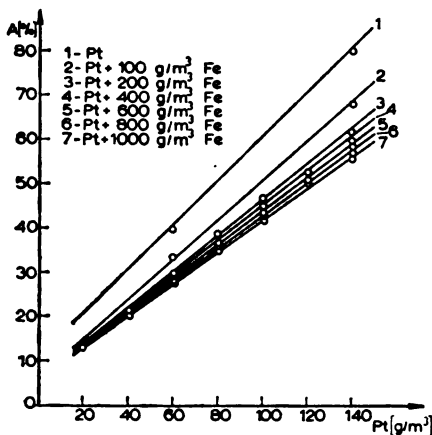
Утицај Pd на апсорбанцију Pt
Influence of Pd on the absorbance of Pt



Слика 2 Figure

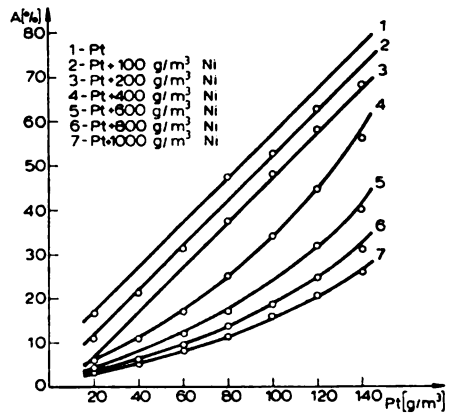
Утицај Cu на апсорбанцију Pt
Influence of Cu on the absorbance of Pt

Резултати мерења апсорбанција, као и израчунавања апсорбанција из постављених функција представљени су на сликама 1—5. На дијаграмима су континуалним линијама представљене вредности апсорбанција израчунате из постављених функција. Тачкама су означене само оне експерименталне вредности апсорбанција које одступају од израчунатих вредности, а измерене апсорбанције које се потпуно слажу са израчунатим вредностима и леже на линији нису посебно означене.



Слика 3 Figure

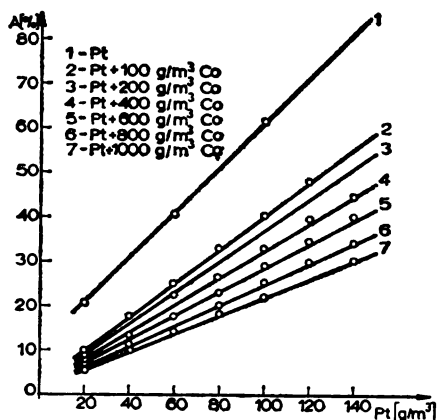
Утицај Fe на апсорбанцију Pt
Influence of Fe on the absorbance of Pt



Слика 4 Figure

Утицај Ni на апсорбанцију Pt
Influence of Ni on the absorbance of Pt

Из функција $x=f(x, y)$, експлицитно је изражена концентрација платине $x=f(y, z)$. Из функција $x=f(y, z)$ израчунате су концентрације платине са измереним апсорбацијама и узетим концентрацијама страних јона, као и максималне апсолутне и релативне грешке израчунатих концентрација према



Слика 5 Figure

Утицај Co на апсорбацију Pt

Influence of Co on the absorbance of Pt

узетим концентрацијама платине. Резултати су показали да је за испитане системе, за одређене опсеге концентрација платине и страног јона, добијена добра тачност одређивања платине у присуству страног јона, тј. грешке су у границама дозвољеним за одређивање племенитих метала на нивоу ниских концентрација.

Овај приступ проблему уклањања сметњи на атомско-апсорпционо одређивање платине пружа могућност да се из постављене функције израчуна садржај платине у раствору на основу измерене апсорбације и одређене концентрације страног јона. Одређивање концентрације пратећих простих метала је уопште узев лакше и једноставније, са већим избором метода и за ову сврху са мањим захтевима у погледу тачности одређивања. Овај начин би се могао проширити и на вишеккомпонентне системе, за које би се тражила функционална зависност апсорбације од више независно променљивих, тј. концентрације више јона или од суме концентрације пратећих јона. Ова метода би могла да нађе примену у индустријским лабораторијама, у којима се анализира велики број узорка приближно сличног састава у погледу врсте и концентрације страних јона, који прате платину или неки други племенити метал. Емпиријске једначине треба да се поставе на основу резултата добијених са одређеном апаратуром и експерименталним условима.

S U M M A R Y

INTERFERENCES IN THE DETERMINATION OF PLATINUM BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

VASILJA Z. GLIGORIJEVIĆ

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Separate interferences of palladium, copper, iron, nickel and cobalt on the determination of platinum by the method of atomic absorption spectrophotometry are investigated. In the two-component systems Pt-Me (Me=Pd, Cu, Fe, Ni, Co) the concentration range for platinum is 20—140 g/m³, for palladium 50—300 g/m³, and for copper, iron, nickel and cobalt 100—1000 g/m³. All metals studied show a depressive influence on the absorbance of platinum, measured at the wavelength of 265.9 nm. From experimental results for the systems investigated, the functional dependences of the absorbance on two independent variables (concentration of platinum and concentration of the present interfering ion) are found. These functions enable a calculation of the concentration of platinum in the solution, from the absorbance measured and the concentration determined of the present interfering ion. For all systems investigated a good accuracy of the determination of platinum by atomic absorption spectrophotometry in the presence of the interfering ions is achieved.

(Received 16 February 1983; Revised 22 September 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. F. E. Beamish and J. C. Van Loon, „Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals”, Pergamon Press, Oxford 1972, str. 97, 98—102
2. J. G. Sen Gupta, *Miner. Sci. Engng.* **5**, 207 (1973)
3. J. C. Van Loon, *Pure Appl. Chem.* **49**, 1495 (1977)
4. A. Strasheim, G. J. Wessels, *Appl. Spectry* **17**, 65 (1963)
5. M. M. Schnepfe, F. S. Grimaldi, *Talanta* **16**, 591 (1969)
6. A. Janssen, F. Umland, *Z. Anal. Chem.* **251**, 101 (1970)
7. G. Pannetier, P. Toffoli, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3775 (1971)
8. М. Г. Юделевич, М. Д. Вилюгина, *Изв. Сибирск. отд. Акад. наук СССР, Сер. Хим. Наук* **3**, 166 (1972)
9. Т. В. Ланбина, И. Г. Юделевич, А. А. Васильева, И. Р. Шелпакова, В. П. Храпай, Л. Б. Проводенко, *Ibid.* **4**, 63 (1973)
10. E. V. Elliott, L. R. Stever, *Atom. Absorpt. Newsl.* **12**, 60 (1973)
11. A. E. Pitts, J. C. Van Loon, F. E. Beamish, *Anal. Chim. Acta* **50**, 181 (1970)
12. A. E. Pitts, J. C. Van Loon, F. E. Beamish, *Ibid.* **50**, 195 (1970)
13. A. E. Pitts, F. E. Beamish, *Ibid.* **52**, 405 (1970)
14. R. C. Mallett, D. C. G. Pearton, E. J. Ring, T. W. Steele, *Talanta* **19**, 181 (1972)
15. Н. Л. Фишкова, *Ж. аналит. хим.* **29**, 2121 (1974)
16. W. Heinemann, *Z. Anal. Chem.* **281**, 103 (1976).

СПЕКТРОХЕМИЈСКА ИСПИТИВАЊА ХЛОРОФИЛА ПЕЋИНСКИХ И ДРУГИХ ЛОКАЛИТЕТА

ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ, ВИДОСАВА М. ГЕОРГИЈЕВИЋ-ВУКАНОВИЋ и ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ*

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и РО „Галеника-лекови“, ООУР Конјола квалитет, Београд

(Примљено 27. јуна 1983)

Настављајући наша ранија проучавања оксигенационих процеса и њиховог механизма одигравања у разним комплексним органохемијским хромофорама, износимо прве податке о испитивањима понашања биохемијски значајног хлорофилског хромофорног система и то: прво, при природно ограниченим условима за његово фотохемијско функционисање; друго, кад проучавани систем функционисао под неприродно поремећеним условима, на тзв. „слободној атмосфери“. У раду је први од поменутих задатака обрађен на једном нашем пећинском локалитету, док су за обраду другог задатка аналитички узорци узимани са дрвећа прометних саобраћајница Београда, где је „хемијско-еколошка зелена средина“ била врло нарушена.

Приликом посете Ресавској пећини, која се налази у пределу Горње Ресаве, Дивљаковачком пољу, учили смо, поред богатог калцитског и арагонитског накита и појаву модрозелених мрља у близини рефлектора коришћених за осветљавање пећине.

Појављивање хлорофилских формација на локалитетима са повременим, неприродним осветљавањем и релативно дефицитарним условима за нормалан биосинтетички процес, одлучило нас је да приступимо овим испитивањима.

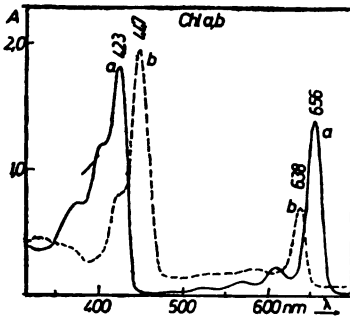
Циљ овог рада је спектрофотометријско испитивање учених хлорофилских формација у зачетку, утврђивање квалитета, редоследа и кинетике њиховог настанка, као и упоређивање тих испитивања са спектрима хлорофилских формација код изразито виших, ванпећинских биљака, али евенуално поремећених „хемијски“ у свом нормалном функционисању.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

Комерцијални узорци хлорофила *a* (Chl_a) и хлорофила *b* (Chl_b) фирме Sigma, САД (хроматографске чистоће) коришћени су као примарни стандарди у овом раду. Употребљени растварачи су били углавном спектрохемијске чистоће, фирме Merck — Уvasol. Апсорпциони спектри су мерени на спектрофотометрима: Spexord UV, VIS, Cary 17D и Pye Unicam SP8—100 у UV и VIS областима. Прецизирање пећинских и ванпећинских узорака биће дато у даљем тексту.

* Аутори се захваљују проф. др Слободану Ристићу и проф. др Јовану Петровићу на сугестијама и интересовању за ова испитивања.

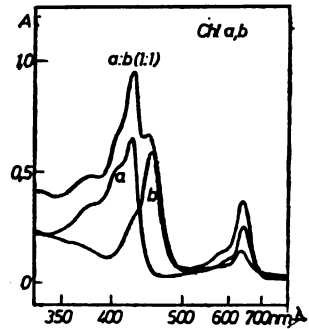
Апсорпциони спектри наших стандардних, комерцијалних узорака Chla и Chlb, у етру као растварачу, приказани су на сл. 1. Општи изглед ових спектара, који је у доброј сагласности са литературским подацима¹, показује карактеристичне, основне одн. најдуготаласније траке у области 665—640 nm и најинтезивније, главне траке у опсегу таласних дужина 470—430 nm.



Слика 1 Figure

Апсорпциони спектри стандардних, комерцијалних узорака Chla и Chlb у етру (Cary 17D спектрофотометар),

Absorption spectra of the standard samples of commercial Chla and Chlb in ethereal solution (Cary 17D).



Слика 2 Figure

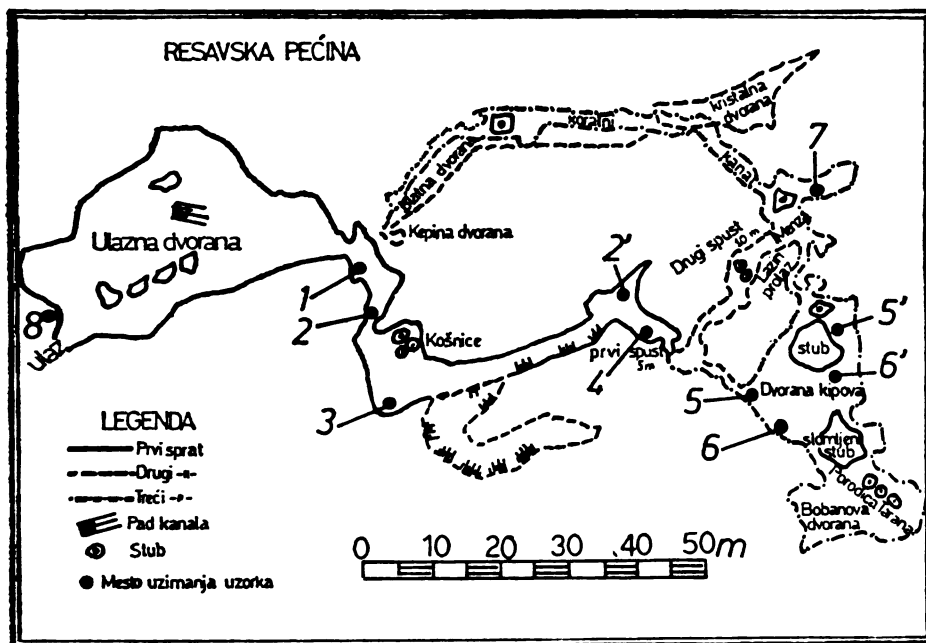
Апсорпциони спектри смеше стандардних узорака Chla и Chlb у ацетону (Specord UV, VIS).

The absorption spectrum of mixture (1:1) from standard samples Chla and Chlb in acetonic solution (Specord UV, VIS)

Знајући да однос Chla и Chlb варира у природној флори у зависности од еволутивног стања растиња, генетских, метаболичких и других фактора, покушали смо да се у експерименталном раду приближимо тим условима *in vivo*. У том смислу пратили смо спектре раствора различитих концентрацијских односа Chla и Chlb, у ацетону као растварачу. Резултати тих мерења приказани су на сл. 2. Спектар смеше хлорофила *a* и *b* (у односу 1:1) у поређењу са спектрима стандардних узорака, са исте слике, показује поред трака хлорофила *a*, карактеристичну апсорпцију и за хлорофил *b*, која се манифестује у *иревају* на краткоталасном делу *основне* траке и још много изразитијем максимуму на дуготаласном делу Soret-ове траке. Број апсорпционих трака, између *основне* и *главне*, Soret-ове траке, се у овом концентрационом односу Chla и Chlb не повећава.

Испитивања пећинских узорака вршена су на двама групама узорака узетих у различитим временским периодима. Прву групу чинили су узорци из 1976. г. (RPU — 1976) са локалитета назначених бројевима од 1—8 на плану пећине², сл. 3 (узорци под бројевима од 1—7 су из пећине, а узорак 8 је билчица испред пећине). Друга група узорака узета је из пећине 1981. г. (RPU — 1981) са локалитета обележених бројкама 2', 5', 6' на сл. 3. Висинска разлика између уласка у пећину и најдубљих делова пећине износи око 100 m.

Хлорофилски пигменти су из узетих узорака екстраховани ацетоном, па затим после упаравања у вакууму, растварани у етру или етанолу као другим коришћеним растварачима.

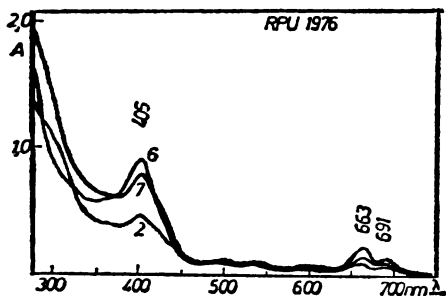


Слика 3 Figure

План Ресавске пећине са нотацијом узетих пећинских узорака.

The interior view and site notations in the Resava Cave where the samples were taken.

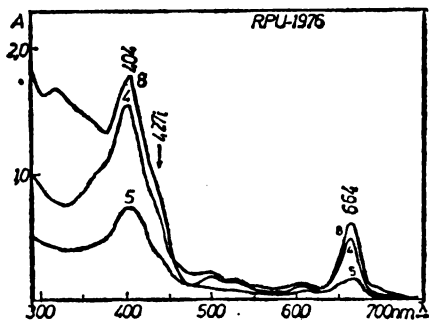
Сматрајући да је узорак 8, као ванпећински узорак наши референтни узорак, посматрали смо понашање спектра осталих пећинских узорака првенствено у односу на њега. Спектри узорака 2, 6 и 7, приказани на сл. 4 у етру као растварачу, су одступали од спектра референтног узорака 8 са сл. 5. Њихово



Слика 4 Figure

Апсорпциони спектри пећинских узорака из 1976 г. No. 2, 6, 7 у етру (Cary 17D).

Absorption spectra of the cave samples taken in 1976 Nos 2, 6 and 7 in ethereal solution (Cary 17D)



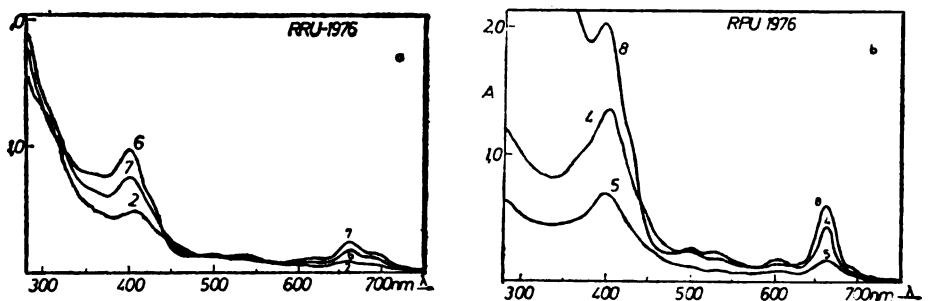
Слика 5 Figure

Апсорпциони спектри узорака из 1976. г. No. 4, 5, 8 у етру (Cary 17D).

Absorption spectra of samples taken in 1976. Nos 4, 5 and 8 in ethereal solution (Cary 17D).

спектрално понашање (в. сл. 4) доста одступа и од спектра чистих, стандардних, узорака хлорофила *a* и *b* приказаних на сл. 1. То се нарочито испољава у појављивању дуготаласне траке око 690 nm. Карактеристична апсорпција за Chla је изражена преко максимума основне траке слабијег интензитета око 663 nm и нешто интензивније Soret-ове траке.

Спектри узорака 4 и 5 са сл. 5 су скоро идентични са спектром ванпећинског узорка 8 са исте слике, и њихова структура спектра је ближа спектрима комерцијалних, стандардних, узорака хлорофила (в. сл. 1). Поред интензивније основне траке Chla, присутан је већи број трака и интервалу таласних дужина од 500—600 nm, као и благи превој на дуготаласном делу Soret-ових трака ($\lambda=427$ nm) карактеристичан за присуство одн. појављивање Chlb (в. сл. 2). Мерења истих узорака у етанолу као растварачу, сл. 6 а, б показивала су идентична понашања са претходно описаним, указујући на прикладност коришћења и овог растварача у нашим мерењима.



Слика 6 Figure

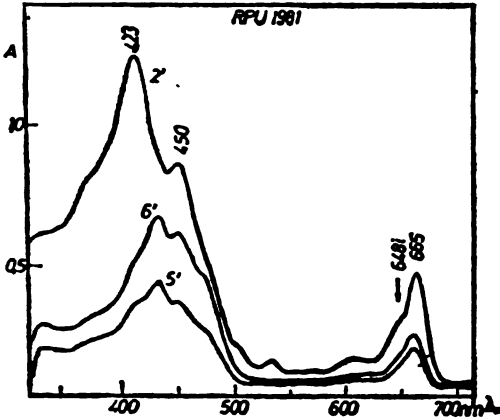
Апсорпциони спектри узорака из 1976 г. у етанолу (Cary 17D): а — No. 2, 6, 7, б — No. 4, 5, 8

Absorption spectra of cave samples taken in 1976 in ethanolic solution (Cary 17D): а — Nos 2, 6 and 7, б — Nos 4, 5 and 8

На сл. 7 приказани су спектри узорака новијег датума, из 1981. г. Узорци 5' и 6' имали су изглед маховинастих формација док је узорак 2' представљао једну врсту папрати. Посматрањем спектра ових узорака, приказаних на сл. 7, уочава се извесна разлика: изразитије хлорофилске формације су уочљиве нарочито код узорка 2' (крива 2'). Поред карактеристичне апсорпције за Chla, јавља се превој на краткоталасном делу основне траке Chla, који је карактеристичан за Chlb. Израчити максимум на дуготаласном делу Soret-ове траке, одговарао би знатном садржају Chlb, као што смо уочили на сл. 1 и 2.

При испитивањима хлорофила виших, ванпећинских биљака користили смо лишће дивљег кестена (*Aesculus hippocastanum*). Овај избор није био случајан. У августу месецу 1981. г. уочили смо необично понашање кестеновог дрвећа у околини једне прометне, почетне аутобуске станице у Београду. Лишће доњих делова овог дрвећа је било жутомрко, веома оштећено, „сагорело“ од издувних аутомобилских гасова, док се при вршу дрвећа, истих стабала, појавило ново младо зелено лишће и поновни цвет. Спектри екстракта једнаких површина новог, младог листа кестена (крива I), затим зеленог

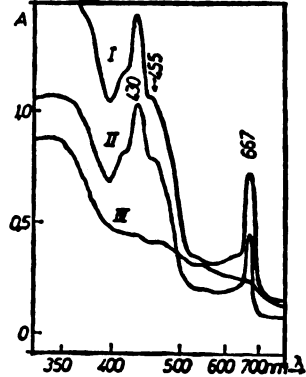
дела листа који је делимично промењен (крива II) и оштећеног дела тог истог листа кестена (крива III) приказани су на сл. 8. Нормалне спектралне карактеристике хлорофила су присутне код узорка I и II, мада се интензитетски њихови спектри разликују, изражавајући разумљиво већи садржај хлоро-



Слика 7 Figure

Апсорпциони спектри узорка из 1981 г. у ацетону No. 2', 5', 6' (Unicam SP8-100).

Absorption spectra of cave samples taken in 1981 in acetonic solution Nos: 2', 5' and 6' (Unicam SP8-100).



Слика 8 Figure

Апсорпциони спектри ацетонског екстракта хлорофила из лишћа дивљег кестена: крива I — млади лист; крива II — зелени део делимично оштећеног листа; крива III — оштећени, мрки део листа (Specord UV, VIS) из 1981. г.

The absorption spectra of chlorophyll extracts in acetonic solution from the leaves of horse chestnut: Curve I — young leaf; Curve II — the still green part of a partially deteriorated fully developed leaf; Curve III — the browned, etiolated part of the same leaf, taken in 1981 (Specord UV, VIS).

фила у младом листу. Спектар екстракта промењеног дела листа (крива III, сл. 8) је изгубио карактеристичну апсорпцију за хлорофил. У њему заостају благи превоји као трагови постојања ове хромофоре, која је „насилно“ оштећена деловањем присутних загађивача, као хемијских агенаса.

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧЦИ

Наша су испитивања преко апсорпционих спектара коришћених пењинских узорка, уз прикладно поређење са спектрима стандардних узорка Chla и Chlb и уз допунски избор референтног узорка 8, показала да је и под

неуобичајеним, спелеолошким условима могуће настајање хлорофилских формација. Јављање различитих хлорофилских формација, које је вођено првенствено генетским факторима, и вероватно модификовано локалним метаболичким факторима, могло је да буде праћено код већине пећинских узорака спектроапсорпцијометријским путем (сл. 4—7).

Код хлорофилских формација нижег растива могуће је спектроапсорпцијометријски детектовати првенствено Chla и то у некој вероватно димерној или монохидратној форми ($\lambda=691$ nm). Ова претпоставка је учињена на основу не само наших мерења⁸, већ и констатацијама других аутора изведени на основу понашања стандардних узорака Chla и Chlb у различитим растварањима⁴⁻⁶. У другим фазама настајања хлорофилских формација долази до изразитијег појављивања Chlb, који се испољава у максимуму или превоју на дуготаласном делу основне траке Chla (в. слике 2, 5 и 7). Већи број максимума у области таласних дужина од 470—550 nm, уочљив код спектара на сл. 5 а донекле и на сл. 7, могао би се приписати појављивању других помоћних пигмената, каротиноидног типа, као познатих пратиоца хлорофилске хромофоре.

На основу спектроапсорпцијометрије хлорофилских формација код изразито виших ванпећинских биљака — али „хемијски“ поремећених у свом нормалном функционисању, могу се извући важнији закључци како о оксигенационој биофункционалности самих хлорофилских молекула (а и b), с једне стране, тако и о битно реметећим спољашњим еколошким условима. Наши резултати, које сматрамо засад прелиминарним, указују на могућност и потребу неопходног егзактног праћења већ одмаклог угрожавања витално значајног оксигенационог процеса за сав организовани свет како у ближој околини, тако и на нашој планети.

S U M M A R Y

SPECTROCHEMICAL STUDY OF VARIOUS CHLOROPHYLLS FROM CAVE AND OTHER LOCALITIES

JELISAVETA M. BARANAC, VIDOSAVA M. GEORGIIJEVIĆ-VUKANOVIĆ and DRAGIŠA Č. SPIRIDNOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade, and Quality Control, Galenika-lekovi, Belgrade, Yugoslavia

Continuing our earlier investigations of oxygenation processes and their mechanism functioning in various complexed organochemical chromophores, here are reported the first data on the behaviour of the biologically important chlorophyllic system: firstly, under naturally limited conditions (NLC) for its photochemical functioning; secondly, when the system studied does function under un-naturally distorted conditions (UDC) although still on the so-called „open atmosphere”. The results obtained may still lead to summarize towards a more general conclusion for possibility as well as necessity for a more rigorous control in pursuing of the even more growing interferences with vitally important oxygenation processes not only of the both kinds (NLC) and (UDC) here shortly discussed, but for all the biological world of our planet.

(Received 27 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Sotnar, *Anal. Chem.* **14**, 877 (1942)
2. J. Петровић, „Ресавске Пећине”, Туристички савез Србије, Београд 1971
3. J. Баранац, В. Вукановић-Георгијевић, Д. Спиридонович, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 55 (1983)
4. А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Соловев, „Спектроскопија хлорофила и родствених соединења”, Наука и техника, Минск 1968
5. K. Ballschmiter, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2661 (1969)
6. T. W. Goodwin (Ed.), „*Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*”, Academic Press, London, New York, San Francisco 1976.

EXTRACTION OF COPPER BY AN ALKYLATED 7-HYDROXYQUINOLINE

FILIMENA A. POPOSKA, DUŠAN A. TONIĆ and ALEKSANDAR N. GRIZO

Institute of Chemical and Control Engineering, Faculty of Technology, The Cyril and Methodius University, YU-91001 Šopje, Yugoslavia

(Received 27 July 1983)

The influence of pH, initial concentration of copper in the aqueous phase, concentration of reagent, temperature and degree of agitation on the extraction equilibrium and kinetics of copper extraction with alkylated 8-hydroxyquinoline, was investigated. The calculated values of the distribution coefficients, rate constant of extraction and energies of activation enable the determination of the mechanism of the process. An expression for the temperature dependence of the diffusion coefficient was derived.

In the last decade liquid-liquid extraction with chemical reaction is commonly used in chemical industry in recovering metals from leach liquors. A number of publications has been devoted to the characteristics of different extractants¹⁻⁴. A great majority of published papers is concerned with the study of the influence of pH, phase ratio, initial concentration of the organic and aqueous phase, temperature and other parameters relevant for the equilibrium state. As earlier the extractors were designed according to the equilibrium stages, kinetic effects tended to be ignored⁵. On the other hand for the design of extraction equipment on a rational basis, the description of the extraction rate expressed by the relevant factors is necessary⁶. Therefore, in the last years much attention was paid to the study of the kinetics and mechanism as well as to the modelling of extraction processes.

In modelling of extraction processes several steps are involved such as determination of equilibrium and kinetic data as a function of the relevant parameters, determination of the constants and coefficients in the kinetic equations and on the basis of such data formulation of the model equation and its solution.

For the extraction of copper from leach liquors many commercial chelating extractants are used as: Lix, Kelex, Acorga and others.

In this paper are reported some of the investigations of the influence of pH, temperature, degree of agitation, concentration of the solute and solvent on the kinetics of copper extraction with an alkylated 8-hydroxyquinoline with a trade name of Kelex 100, from sulphuric acid solutions using Solvesso 150 as diluent.

According to the experimental results obtained the rate constant of extraction and coefficient of molecular diffusion were determined. The equation used for the determination of the diffusion coefficient represents an approximate model for the investigated extraction system.

EXPERIMENTAL AND DISCUSSION

1. Investigations with agitation

The investigations were carried out in cylindrical cells 15 cm high and 3.88 cm diameter with four baffles 3.0 cm high and 0.3 cm wide, with concave bottom. The experiments were performed with 10 ml each aqueous and organic phase. The kinetics was investigated at 125–1500 rpm of the stirrer. The concentrations of the solution were 0.9–2.5 g dm⁻³, while the concentration of the extractant Kelex 100 ranged from 1 to 5 vol %. The investigated pH range was 0.8–4.5. The temperature range was 20–50°C. Kelex 100 was supplied by Ashland Chemicals, Columbus, Ohio. Working solutions were made from the fresh untreated reagent. Analysis of copper was carried out with a Pye Unicam spectrophotometer SP 6–400 UV.

The influence of the initial pH on the extraction rate and equilibrium state is shown in the representative Fig. 1. From these data it may be concluded that

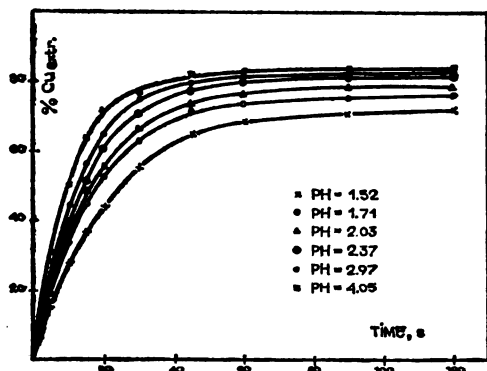


Fig. 1. Percentage of copper extracted as a function of time and pH. Three vol. % Kelex 100, $(C_{Cu})_0 = 2.5$ g dm⁻³, at 1000 rpm and 293 K.

the initial pH has an influence on the time necessary for reaching equilibrium, but has no influence on the equilibrium state above pH=2.0. Therefore, further investigations were carried out at pH=4.05, which is in fact the pH of the solution without adding acid.

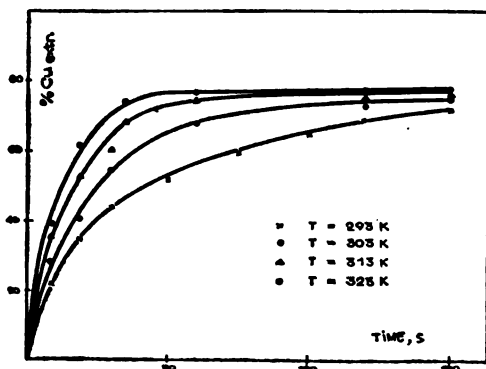


Fig. 2. Percentage of copper extracted as a function of time and temperature. One vol. % Kelex 100, $(C_{Cu})_0 = 0.9$ g dm⁻³, 500 rpm.

Some of the results showing the effect of the temperature on the kinetics, of a solution containing 0.9 g dm⁻³Cu and 1 vol % Kelex 100, at 1000 rpm, are given in Fig. 2.

In the investigated temperature range 20—50° the effect of the temperature is analogous to that of the pH. The increase of the temperature has an influence on the rate of extraction but shows no effect on the equilibrium state.

Fig. 3. represents a plot of $\log K_D$ versus temperature for different copper and Kelex 100 concentrations at 500 rpm. The data of this figure confirm this statement also in the case of other concentrations. It turns out that the temperature will appear as an independent variable in the rate constant and in the diffusion coefficient.

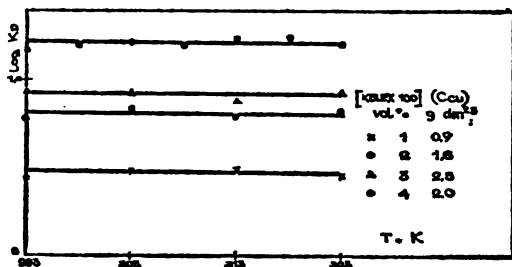


Fig. 3. Distribution of copper as a function of temperature. 500 rpm.

The influence of the degree of agitation on the kinetics is evident from the representative Fig. 4, which represents a plot of extracted copper versus time of extraction with 1 vol % Kelex 100.

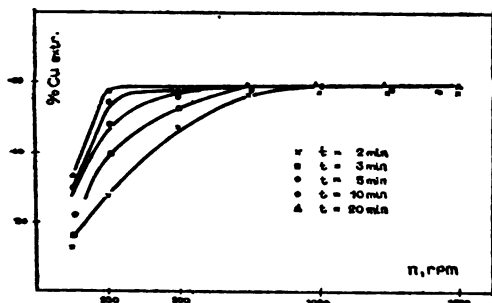


Fig. 4. Percentage of extracted copper as a function of stirring speed and time. One vol. % Kelex 100, $(C_{Cu})_0 = 1.2 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4.05$, 293 K.

Two distinct regions are evident showing different influences of the hydrodynamics on the overall rate of copper extraction. The number of 700 rpm represents the upper limit where the rate of diffusion is a limiting step. For the investigated cases containing increased quantities of Kelex 100, this limit moves toward lower degrees of agitation. Such data enable the determination of the necessary residence time for attaining equilibrium according to the degree of agitation.

All the further investigations of the kinetics of extraction were carried out at 1000 rpm in the duration of two minutes. According to the obtained kinetic data the rate constant could be evaluated⁷.

Presenting the experimental results of the kinetics in a semilogarithmic plot $\ln(C_{Cu})_t / (C_{Cu})_0 = f(t)$, where: $(C_{Cu})_t$ is the copper concentration in the aqueous phase in the time t , and $(C_{Cu})_0$ the initial copper concentration in the aqueous phase, for systems containing copper 0.9—2.5 g dm^{-3} and Kelex 100 1—5 vol %

it comes out that this dependence can be adopted as linear for all investigated cases. In Fig. 5 is shown the obtained linear dependence for the case of extraction of a solution containing $1.6 \text{ g dm}^{-3}\text{Cu}$, with 2 vol % Kelex 100 at different temperatures.

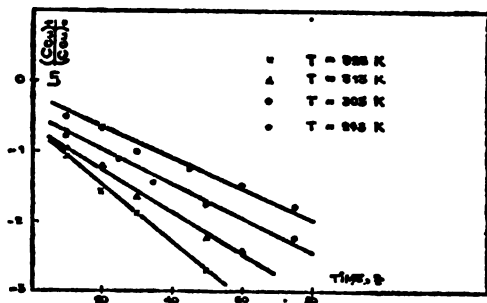


Fig. 5. Time dependence of copper concentration in the aqueous phase at various temperatures, 1000 rpm, $(C_{\text{Cu}})_0 = 1.6 \text{ g dm}^{-3}$, 2% Kelex 100.

From the slope of the curves the values of the rate constant of extraction K were calculated for all the investigated cases. The temperature dependence of the so obtained rate constant could be derived from the plot $\ln K = f(1/T)$. The results could be expressed as:

$$K = A_r \exp(-2274/T). \quad (\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

The values of the constant A_r depend on the combinations of the concentrations of copper and Kelex 100. The obtained values are in the range 89 — 148.

The numerical values of the exponent of eq (1) which includes the energy of activation and the constant R , is the same for all the investigated cases. It turns out that the values of the energy of activation are independent of the investigated combinations. For all the investigated cases (at 1000 rpm) it was found out this value to be 18.9 kJ/mol. The same value of the energy of activation for all the investigated cases confirms the fact that above 700 rpm the rate of mass transfer becomes independent of the degree of agitation.

This fact allows the degree of agitation to be excluded as independent variable by describing the mechanism of the process. It comes out that the overall rate of the process could be determined by the rate of the chemical reaction. However, this was not confirmed by the values of the activation energy determined from the Arrhenius plot $\ln K = f(1/T)$.

By designing a system for extraction the choice of the operating conditions depend largely on whether a chemical or a dynamic regime prevails. As in the investigated case, the degree of agitation was eliminated as an independent variable, it comes out that only the temperature dependence will determine the slowest rate controlling step^{7,9}.

The low values of the activation energy confirm that the rate of diffusion through the limiting boundary layer is the slower rate controlling step. The calculated 10° temperature coefficient was below 1.5, which again shows that in the investigated system diffusion is the prevailing rate controlling step^{8,9,12}.

In favour of this statement is also the fact that the investigated system is characterized by a very fast chemical reaction.

2. Determination of the diffusion coefficient

For the determination of the diffusion coefficient of copper sulphate a cell was used having a diameter of 3.88 cm with flat bottom. The thickness of each stationary layer of both phases was 2.55 cm. The investigations were carried out with solution containing 1.6 g dm^{-3} Cu and 1—3 Vol% of Kelex 100 in the temperature range 20—60°, without agitation.

As the copper concentration in the aqueous phase changes with the time only along the thickness of the layer, for the given geometry of the cell, one dimensional mass transfer could be assumed, which could be described by the second Fick law^{10,11}:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - f(C). \quad (2)$$

It was assumed that: a) the chemical reaction is very fast (instantaneous in comparison with the rate of diffusion), b) the chemical reaction occurs on the interface, which allows the elimination of the term $f(C)$ from eq. (2), c) all the thickness of the aqueous layer represents a diffusion layer.

The diffusion coefficient could be calculated from the experimentally obtained kinetic data $C_{\text{Cu}} = f(x, t)$ applying the solution for the so simplified eq. (2), with the appropriate boundary conditions¹⁰:

$$\begin{aligned} t=0, C_{\text{Cu}} &= (C_{\text{C}})_0 && \text{for all } x, \\ x=0, C_{\text{Cu}} &= 0 \\ x=\delta, C_{\text{Cu}} &= f(t) && \text{for } > 0 \end{aligned}$$

where δ is to thickness of the diffusion layer.

The average concentration of the remaining copper in aqueous phase was also measured. The solution for the average change of the concentration along the thickness of the layer was obtained with the integration of the solution of eq. (2). From the values computed in this way the following expression for the temperature dependence of the diffusion coefficient was obtained:

$$D = 1.46 \times 10^{-4} \exp(-481.5/T) \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (3)$$

The diffusion coefficient D does not show a dependence on the Kelex 100 concentration.

The numerical value of the exponent in the above expression, which includes the activation energy for diffusion and the constant R^{12} , is independent on the concentration of Kelex 100. The obtained value of the activation energy for diffusion was $E = 4 \text{ kJ/mol}$. This value could be expected as for most mass transfer processes occurring in liquid systems at or near room temperature, the activation energy for diffusion is generally very small¹³.

The same kinetic data were used for the determination of the rate constant. The temperature dependence of the rate constant could be derived from the plot $\ln K = f(1/T)$. The results could be expressed as:

$$K = A_r \exp(-480.64/T). \quad (\text{h}^{-1}) \quad (4)$$

The values of the constant A_r dependent on the concentrations of Kelex 100, are in the range 1.32 — 1.57.

The 10° -temperature coefficient from the expression (4) had a value below 1.15.

The same values of the exponent in the expressions (3) and (4), and the low values of the 10° -temperature coefficient in this case are the necessary evidence for the reliability of eq. (3) for estimating the value of the diffusion coefficient.

As the diffusion coefficient is independent on the degree of agitation, while the dependence of this coefficient on the concentration of the component of interest is negligible, the expression (3) can be used for mathematical formulation of the investigated system at different temperatures and at different hydrodynamic conditions.

ИЗВОД

ЕКСТРАКЦИЈА БАКРА ПОМОЋУ АЛКИЛОВАНОГ 8-ХИДРОКСИХИНОЛИНА

ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА, ДУШАН А. ТОНИЋ и АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО

Технолошки факултет, Универзитет у Скопју, 91001 Скопје

Испитиван је утицај рН, концентрације бакра у воденој фази, концентрације екстракта, температуре и брзине мешања на равнотежу и кинетику екстракције бакра помоћу алкилованог 8-хидроксихинолина (Kelex 100). Почетна рН вредност раствора има утицаја на време потребно за успостављање равнотеже, али нема утицаја на равнотежно стање изнад $pH=2,0$ (сл. 1). У испитиваном температурном подручју $20-50^\circ$, утицај температуре је аналоган утицају промене рН. Коefицијент расподеле K_D показује се независним од температуре (сл. 3). Брзина мешања нема утицаја на кинетику испитиваног система изнад 700 об/мин (сл. 4). На основу зависности приказаних на сл. 5 изведен је израз (1) за температурну зависност константе брзине хемијске реакције K . Вредност експонента, који укључује енергију активације и константу R , исти је за све испитиване случајеве, док је активациона енергија за хемијску реакцију $E_a=18.9$ кЈ/мол. Температурски коefицијент за 10° лежи испод вредности 1.5. Из овога се закључује да у испитиваном систему дифузија представља степен који карактерише целокупан процес. Одређивање дифузионог коefицијента D вршено је на основу испитивања кинетике система без мешања. У овом случају изведени изрази за температурску зависност константе брзине хемијске реакције и дифузионог коefицијента дати су изразима (3) и (4). Исте вредности експонента у изразима (3) и (4), као и ниске вредности температурског коefицијента за 10° су доказ о поузданости употребе израза (3) при математичкој формулацији испитиваног система на различитим температурама и при различитим хидродинамичким условима рада.

(Примљено 27. јула 1983)

REFERENCES

1. D. S. Flett, J. A. Hartlage, D. R. Spink, D. N. Okuhara, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1967 (1975)
2. D. S. Flett, D. N. Okuhara, D. R. Spink, *Ibid.* **35**, 2475 (1973)
3. J. A. Hartlage, A. D. Cronberg, *CIM Bull.*, Feb. 1975

4. A. Ruvarac, Z. Maksimović, *Proceedings of the Oktobarsko Savetovanje rud. i met.*, Bor, Oct. 1978, p.416
5. C. Hanson, M. A. Hughes, J. G. Marsland, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 74*, Lyon, 1974 p. 2401
6. V. Rod, *Chem. Eng. Journal*, **20**, 131 (1980)
7. W. Nitsch, B. Kurtis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 857 (1978)
8. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „*The Theory of Rate Processes*”, McGraw-Hill, New York 1941
9. M. E. Wadsworth, *Second AIME Tutorial Symposium on Extractive Metallurgy*, University of Utah, Dec. 1972
10. W. Jost, „*Diffusion in Solids, Liquids and Gases*”, Academic Press, London 1960
11. S. Sarkar, C. J. Mumford, C. R. Phillips, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19**, 665 (1980)
12. R. E. Johnstone, M. W. Throng, „*Pilots, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering*”, McGraw-Hill, New York 1957
13. L. H. Van Vlack, „*Material Science for Engineers*”, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1970.

УТИЦАЈ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКИХ СВОЈСТАВА $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
КАТАЛИЗАТОРА НА ЊИХОВУ ТЕРМИЧКУ СТАБИЛНОСТ
У ОКСИДАЦИОНОЈ АТМОСФЕРИ

НАДЕЖДА Н. ЈОВАНОВИЋ, ГОРДАНА Л. ВАЛЧИЋ И МИРОСЛАВ В. СТАНКОВИЋ

Одељење за катализу, Институт за хемију, технологију и металургију, Беошова 12,
11000 Београд

(Примљено 14. јула 1983)

У оквиру систематског проучавања брзине деактивације катализатора који се примењују у процесу добијања заштитне атмосфере изучавањем је утицај природе носача на степен међудејства активне компоненте са компонентама носача и на термичку стабилност порозне структуре $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ катализатора. Рендгеноструктурном и хемијском анализом катализатора установљено је да никл-оксид, без обзира на однос оксида алуминијума и силицијума у носачу, реагује са оксидом алуминијума градећи мање активни никл-алуминат. Није запажен продукт реаговања никл-оксида са силицијум-диоксидом. Уочено је да катализатори са већим уделом оксида алуминијума у носачу поседују бољу термичку стабилност порозне структуре.

Поступак каталитичке високотемпературне оксидационе разградње нижих угљоводоника користи се за добијање редукционе гасне атмосфере (H_2 и CO) потребне при термичкој обради различитих метала. У овом поступку се као катализатор користе системи у којима је активна компонента, никл-оксид, нанета на термички стабилне порозне носаче. Процесни услови са радном температуром од 870 до 1100° и наизменично излагање катализатора редукцијој и оксидационој атмосфери, доводе до његове брзе деактивације.

Резултати испитивања катализатора деактивираних у току коришћења у процесу показују да пад њихове активности може да буде последица међудејства активне компоненте са носачем, при чему настају мање активне структуре, као и смањења активне површине катализатора услед синтеровања носача. У катализаторима синтетизованим са алуминијум-триоксидом као носачем долази до међудејства никл-оксида са алуминијум-триоксидом уз образовање спинелне структуре никл-алумината, који има мању активност у овом процесу^{1,2}. Температура на којој почиње да се образује никл-алуминат зависи како од физичко-хемијских својстава катализатора, тако и од реакционе средине. Испитивања вршена у циљу утврђивања које компоненте из алумосиликатног носача брже реагује са никл-оксидом преводећи га у неактивни облик, нису дала једнозначне резултате. Корнилов и сар.³ су дошли до закључка да у носачу овог типа катализатора не сме да буде више од 2% SiO_2 , јер он са никл-оксидом већ на 800° гради неактивни никл-ортосиликат, што има за последицу брзу деактивацију катализатора. По истим ауторима је деактивација катализатора бржа уколико је садржај SiO_2 у њима већи. Резултати других испитивања⁴ показују да је брзина образовања неактивног

никл-ортосиликата и на 900° незнатна, па и већи садржај SiO_2 у носачу не убрзава деактивацију катализатора.

С обзиром на постојање противречности података о утицају појединих компонената носача на брзину деактивације катализатора, предузето је у овом раду проучавање утицаја хемијских и физичких својстава катализатора на степен међудејства активне компоненте са компонентама носача и на термичку стабилност порозне структуре катализатора.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За испитивања су одабрани комерцијални катализатори, чији су носачи садржавали различите концентрације оксида силицијума и алуминијума.

Узорци катализатора су излагани дејству топлоте на 870° и 1100° , у атмосфери ваздуха током 8 сати. При томе 870° представља температуру на којој се врши регенерација катализатора у процесу сагоревањем наталожених угљеничних наслага, а 1100° је максимално дозвољена радна температура процеса.

У необрађеним узорцима катализатора одређен је садржај оксида алуминијума и силицијума стандардним методама квантитативне хемијске анализе.

У свим узорцима селективним растварањем у хлороводничној киселини концентрације $5,5 \text{ mol/dm}^3$, одређен је садржај никла који се задржао у активном облику у виду слободног никл-оксида.

Необрађеним и термички обрађеним узорцима катализатора одређени су стандардним методама рендгеноструктурни састав^а и параметри порозне структуре^б.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Садржај оксида алуминијума и силицијума у носачима испитиваних катализатора, као и њихов рендгеноструктурни састав приказани су у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Садржај Al_2O_3 и SiO_2 у носачима испитиваних катализатора и њихов рендгеноструктурни састав

Contents of alumina and silica in the supports of the investigated catalysts and their X-ray composition

Ознака катализатора Designation of catalyst	Al_2O_3 mas. %	SiO_2 mas. %	Рендгеноструктурни састав* X-ray composition*
1	42	58	C, Q, M, S
2	55	45	M, S, C, Q
3	80	20	M, S, A
4	83	17	A, M, S
5	98	2	A, C
6	99	1	A

* А — α -алуминијум-триоксид (α -alumina), С — кристобалит (crystalite), М — мулит (mullite), Q — α -кварц (α -quartz), S — силиманит (sillimanite)

Док комерцијални катализатори 5 и 6 садрже мање од 2 мас. % SiO_2 , у осталим узорцима удео SiO_2 је знатно већи, а узорак 1 садржи чак већи масени удео SiO_2 него Al_2O_3 .

Различит однос Al_2O_3 и SiO_2 у носачима, као и специфични услови њихове обраде, одразили су се тако да се различите структурне фазе образују у различитом односу у носачима испитиваних катализатора. Тако носач катализатора 1 садржи релативно највише слободног SiO_2 , кристалисаног у облику кристобалита и α -кварца, поред тога садржи алумосиликат који је у облику мулита и силиманита. Носач катализатора 2 садржи мање слободног SiO_2 , а више мулита и силиманита. У узорку 3 поред мулита и силиманита, јавља се слободан алуминијум-триоксид кристалисан у α -облику. Садржај $\alpha-Al_2O_3$ се повећава у узорку 4, док су носачи узорака 5 и 6 образовани на бази технички чистог $\alpha-Al_2O_3$. Резултати испитивања количине слободног никл-оксида у необрађеним узорцима катализатора, као и никл-оксида у обрађеним узорцима који није ступио у међудејство са компонентама носача у току њихове термичке обраде, приказани су у таблици II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Садржај слободног NiO у испитиваним узорцима
Contents of free NiO in the investigated samples

Узорак Sample	Садржај слободног NiO, мас. % Content of free NiO, mass %		
	без обраде without treatment	на 870° at 870°	на 1100° at 1100°
1	10,2	9,2	—
2	6,3	5,7	4,5
3	8,6	8,2	—
4	6,6	6,3	3,8
5	6,4	5,4	—
6	9,9	8,4	—

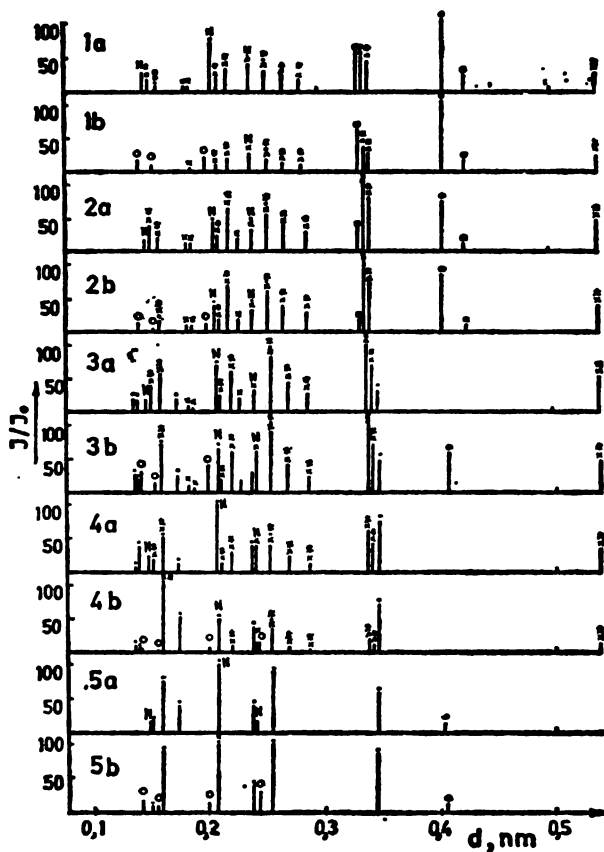
У необрађеним узорцима катализатора садржај никл-оксида креће се од сса 6 до 10 мас. %. У току обраде узорака у оксидационој атмосфери на 870° је око 5—15 мас. % од полазне количине никл-оксида у катализаторима ступило у међудејство са компонентама носача. На температури од 1100° у оксидационој атмосфери само у катализаторима 2 и 4 није сав никл изреаговао са компонентама носача градећи мање активна једињења, међутим и у тим узорцима се садржај активног никла свео на мање од 50% почетне количине.

Резултати рендгеноструктурне анализе приказани су у облику линијских дијаграма на слици 1. При томе су приказани упоредно рендгенограми за необрађене и узорке обрађене на 1100°.

На основу дифракционих линија карактеристичних за одређене d -вредности, као и промене њиховог интензитета, може се извести закључак да је на 1100° код свих испитиваних катализатора активна компонента, никл-оксид, ступила у међудејство са оксидом алуминијума из носача, при чему је образована спинелна структура никл-алумината. Најмањи интензитет карактеристичних линија за никл-алуминат запажа се код обрађених узорака катализатора 2 и 4, што је у сагласности са приказаним резултатима хемијског испитивања садржаја слободног NiO у узорцима (таблица II).

Без обзира на садржај оксида силицијума у носачима испитиваних катализатора, ни на једном рендгенограму катализатора обрађених на тем-

пературама до 1100° нису запажене линије карактеристичне за никл-орто-силикат који би требало да настане уколико би никл-оксид ступио у међу-дејство са оксидом силицијума:



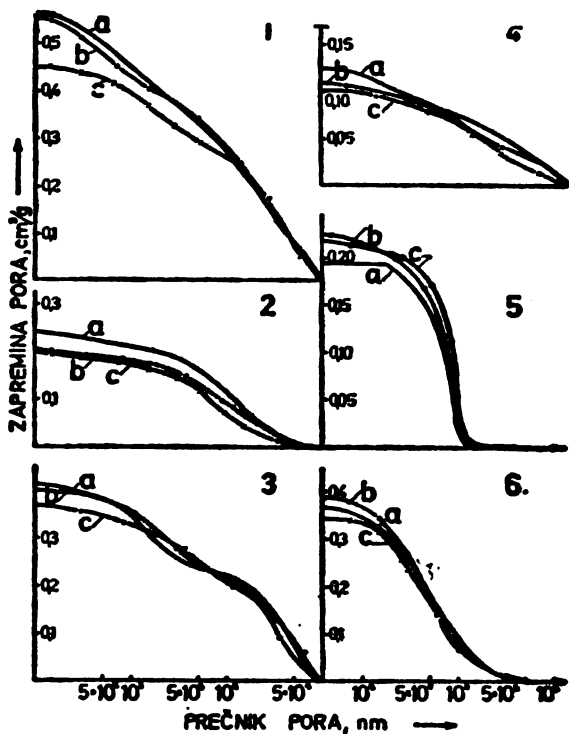
Слика 1 Figure

Рендгенски дијаграми испитиваних катализатора бр. 1 до 5. а — необрађени, б — обрађени на 1100° . ● — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, × — мулит, * — силлиманит, ○ — кристобалит, □ — α -кварц, N — NiO, ○ — NiAl_2O_4

X-ray diffraction pattern of the investigated samples No. 1 to 5. a — untreated, b — treated at 1100°C . ● — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, × — mullite, * — sillimanite, ○ — cristobalite, □ — α -quartz, N — NiO, ○ — NiAl_2O_4

Испитивање специфичне површине необрађених узорка катализатора су показала да сви поседују мало развијене специфичне површине од 2,5 до $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Под дејством повишене температуре на 870° специфична површина им се смањује за око 10–15%, а на 1100° за око 80%.

Резултати испитивања укупне запремине пора и њихове расподеле по величини пречника пора за необрађене узорке и обрађене на 870 и 1100° приказани су на слици 2.



Слика 2 Figure

Расподела запремине пора по њиховој величини за испитивање узорке катализатора бр. 1 до 6. а — необрађени, б — обрађени на 870°, с — обрађени на 1100°.

Pore size distribution in the investigated samples No. 1 to 6. a — untreated, b — treated at 870°C, c — treated at 1100°C

Катализаторе синтетизоване на бази алумосиликата (бр. 1, 2, 3 и 4) карактеришу широке расподеле запремине пора према величини њихових пречника у области макропора, при чему узорци 1, 2 и 3 поседују 30—40% запремине пора у опсегу супер макропора са пречником већим од 15 000 nm.

Катализаторе образоване на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, као носача, карактеришу уске расподеле запремине пора у области макропора, при томе садрже 85—100 запреминских % поре са величином пречника од 200 до 3000 nm. Незнатне промене у порозној структури катализатора обрађених на 870° могу се довести у везу са малим променама које се одигравају у њиховој структури при тим условима обраде катализатора. Ове промене порозне структуре огледају се у промени укупне запремине пора за око 10%, док је тип расподеле пора по њиховој величини остао исти као код необрађених катализатора.

Код узорка катализатора са алумосиликатним носачима, при обради на 1100° настају знатније промене у порозној структури, при томе су највеће промене настале у узорку 1. Стабилније порозне структуре запажене су код катализатора који садржи већи удео $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у носачу. Мања стабилност порозне структуре катализатора чији носачи садрже већи удео алумосиликата, може се објаснити структурним променама које се могу одвијати у њима на повишеној температури, а огледају се у рекристализацији оксида силицијума као и преласку силиманита у мулит и кристобалит.

На основу изведених истраживања може се извести закључак:

- У оксидационој атмосфери на 870° долази до међудејства активне компоненте, никл-оксида, са компонентама носача, без обзира на хемијски и фазни састав примењеног носача који је образован на бази оксида алуминијума и силицијума;
- У испитиваној температурној области са порастом температуре расте брзина међудејства никл-оксида са компонентама носача;
- Без обзира на однос оксида алуминијума и силицијума у носачу, односно на фазни састав алумосиликатног носача, у оксидационој атмосфери на испитиваним температурама реаговао је мерљиво никл-оксид само са оксидом алуминијума градећи мање активни никл-алуминат. Пошто није запажено образовање никл-ортосиликата, може се сматрати да је при примени алумосиликатног носача главни узрок деактивације катализатора у оксидационој атмосфери на повишеној температури образовање неактивног никл-алумината.
- Порозна структура је термички стабилнија у катализаторима, чији носачи садрже већи удео оксида алуминијума који је кристалисао у свом стабилном облику као $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ CATALYSTS ON THEIR THERMAL STABILITY IN OXIDIZING ATMOSPHERE

NADEŽDA N. JOVANOVIĆ, GORDANA L. VALČIĆ and MIROSLAV V. STANKOVIĆ

Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

Within the scope of a systematic study of the rate of deactivation of catalysts used in the process of production of protective atmospheres, the influence of the nature of the support on both the degree of interaction of the active component with the support and on the thermal stability of the porous structure of a $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ catalyst was examined. By X-ray and chemical analyses it was established that nickel oxide, irrespective of the ratio of alumina and silica in the support, reacts with alumina forming a less active nickel aluminate. A reaction product of NiO with silica was not noticed. It was established that catalysts with a higher content of alumina in the support show a better thermal stability of the porous structure.

(Received 14 July 1983).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Акимов, А. А. Сляккин, А. М. Рубинштейн, Н. Ф. Кононов, Л. К. Кошкловская, *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук*, No. 8, 1516 (1961)
2. В. М. Тесленко, В. Н. Анохин, И. П. Мужленов, *Ж. прикл. хим.* **40**, 2663 (1967)
3. Б. П. Корнилов, А. Г. Лейбуш, *Труды ГИАП*, **3**, 54 (1954); **6**, 65 (1956)
4. Ю. И. Ибрагимов, Ъ. А. Хамидов, Л. Ю. Кобилова, М. А. Абидов, „*Научные основы каталитической конверсии углеводородов*”, Наукова думка, Киев 1977, с. 133
5. Г. В. Куколев, „*Химия кремния и физическая химия силикатов*”, Высшая школа, Москва 1966, с. 23
6. С. Грегг, К. Синг, „*Адсорбция, удельная поверхность, пористость*”, Мир, Москва 1970, с. 46, 209.

NOTE — БИЛЕШКА

МОДИФИКАЦИЈА СТАНДАРДНЕ МЕТОДЕ ОДРЕЂИВАЊА САДРЖАЈА ОЛОВА
 У БЕНЗИНИМА

МИЛОШ Б. РАЈКОВИЋ и МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ*

Политехнички факултет, в.бр. 127, 11081 Београд и *Технолошки факултет, в.бр. 494, 11001 Београд,
 Универзитет у Београду

(Примљено 10. јуна 1983)

Извод. Приказана је једна примена вишененаменске електроде за испитивање у реалним системима (узорцима бензина) на бази глобално верификоване методе за одређивање садржаја олова у бензинима.

*

За испитивање садржаја олова у бензинима користи се ASTM D 3341—74 метода¹, која је прихваћена и као метода по JUS-у.

Интенција рада била је испитивање могућности потенциометријског испитивања садржаја олова у бензинима употребом GPE 201.801 јон-селективне електроде, као и примена методе директне потенциометрије. За поређење резултата, добијених употребом јон-селективне електроде, коришћена је комплексометријска титрација уз визуелно одређивање завршне тачке титрације, помоћу индикатора метилтимол-плаво, који препоручује фирма Merck².

Модификована јод-монохлоридна метода проверавана је на узорцима бензина који су истовремено испитивани и у Ваздухопловнотехничком институту у Жаркову, стандардном јод-монохлоридном методом.

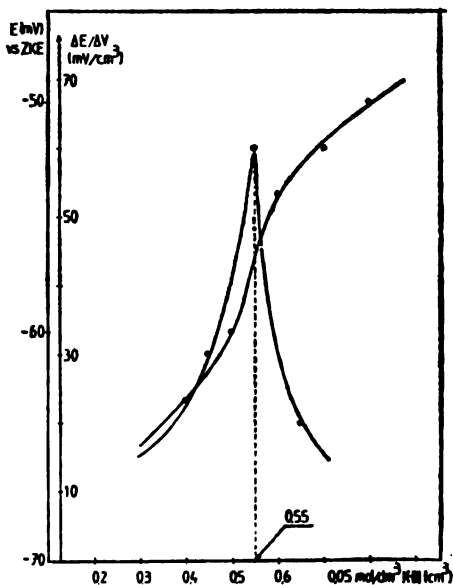
Сви употребљени реагенси били су р.а. степена чистоће.

Као индикаторска електрода употребљена је вишененаменска јон-селективна електрода GPE 201.801, активирана сензорским прахом за олово (PbS/Ag₂S) производња Катедра за Аналитичку хемију ТМФ у Београду. Као референтна електрода коришћена је засићена каломелова електрода, производња Искра, Крањ, са двоструким соним мостом (KNO₃). pH-метар M22 Radiometer, Копенхаген.

Посејуйак. Као и у ASTM методи, реагенс јод(1)-хлорид³ употребљен је за екстракцију

олова из бензина⁴ и добијени екстракт упараван са конц. HNO₃, ради уклањања органских супстанци и превођења олова у бели талог Pb(NO₃)₂. Добијени талог испитиван је:

1. Комплексометријском титрацијом 0,005 mol/dm³ раствором EDTA уз индикатор метилтимол-плаво (pH раствора је претходно подешено на 10);
2. Комплексометријско-потенциометријском титрацијом 0,05 mol/dm³ раствором EDTA уз јон-селективну электроду и подешавање pH раствора на 6 додатком пуфера NaCH₃COO-CH₃-COOH⁶ (сл. 1).



Слика 1 Figure
 Потенциометријско испитивање узорка бензина
 Potentiometric analysis of a gasoline sample

3. Методом директне потенциометрије, наношењем вредности потенцијала непознатог раствора на претходно конструисани калибрациони дијаграм са серијом од 10^{-1} до 10^{-4} mol/dm³ раствора Pb(NO₃)₂, при чему је јонска јачина у свим растворима подешавана на 0,1 додатком 10^{-1} mol/dm³ KNO₃ (сл. 2).

Резултати свих испитивања приказани су у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати испитивања бензина модификованом јод-моноклоридном методом

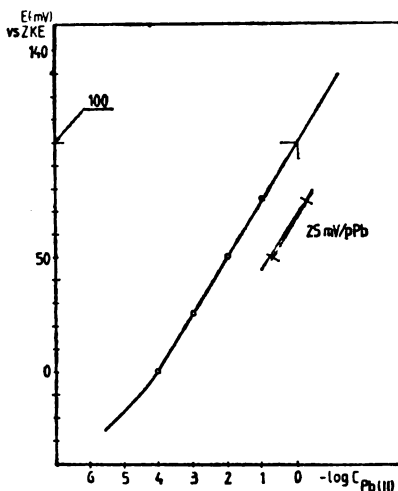
Results of the gasoline analysis by the modified iodine monochloride method

Анализа	Нађено % Found			
	Олово у бензину	Директна потенциометрија	Потенциометријска титрација	Комплексометријска титрација уз индикатор
Analysis	Lead in gasoline (g/dm ³)*	Direct potentiometry	Potentiometric titration	Complexometric titration with indicator
I	0,23	91,3±0,5	100,0±0,0	107,4±0,1
II	0,33	87,8±0,5	106,0±0,1	108,2±0,4
III	0,43	76,8±0,8	100,0±0,0	101,0±0,2
IV	0,54	107,4±0,5	103,7±0,1	104,8±0,1
V	0,64	96,8±0,4	106,2±0,1	109,4±0,2
VI	0,85	80,0±0,9	104,7±0,2	105,8±0,2
VII	0,95	87,4±1,6	97,9±0,4	102,1±0,1

* Резултати испитивања методом ASTM D 3341—74.
Results of the ASTM D 3341—74 analysis

Закључак. Потенциометријска титрација олова, екстрахованог из бензина, уз примену електроде GPE 201.801, активиране сен-

зорским прахом за олово (PbS/Ag₂S) могућа је, иако је концентрација олова у оваквим растворима између 10^{-3} и 10^{-4} mol/dm³. Превој на титрационој кривој још увек је јасно уочљив; уколико се ради са бензинима који имају већи садржај олова, превој на кривој је веома изражен. Према томе, овакав поступак представља електрохемијску модификацију ASTM методе за одређивање садржаја олова у бензинима.



Слика 2 Figure

Калибрациони дијаграм за вишенаменску GPE 201.801 јон-селективну электроду активiranу сензорским прахом за Pb²⁺ јон, конструисан помоћу раствора Pb(NO₃)₂
Calibration graph of the multipurpose ion selective electrode GPE 201.801 activated for Pb²⁺ ions, using Pb(NO₃)₂ solutions.

SUMMARY

MODIFICATION OF THE STANDARD METHOD FOR DETERMINATION OF LEAD IN GASOLINES

MILOŠ B. RAJKOVIĆ and MOMIR S. JOVANOVIĆ*

Faculty of Agriculture, University of Belgrade, P.O.Box 127, YU-11081 Belgrade — Zemun, and *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

A modification of titration part of the ASTM D 3351-84 procedure for the determination of lead content in gasolines is proposed. Applied were both direct potenti-

ometry and potentiometric EDTA titrations using a PbS/Ag₂S sensed ion-selective electrode. Results show acceptable deviations.

(Received 10 June 1983)

ЛИТЕРАТУРА

1. „Annual Book ASTM Standards“, Part 25, 1981, p. 243
2. „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex“, E. Merck, Darmstadt, S. 23
3. J. Cornog, R. A. Karges, „Inorganic Syntheses“, Vol. I, 1934, 165
4. I. J. Frigerio, M. J. McCormick, R. K. Symons, *Anal. Chim. Acta* 143, 261 (1982)
5. E. H. Hansen, J. Ružička, *Ibid.* 72, 365 (1974)

ПРИКАЗ КЊИГЕ

„АТОМСКА АПСОРПЦИОНА И ЕМИСИОНА СПЕКТРОМЕТРИЈА“

Ред. Д. Пешћ, М. Маринковић и Д. Стојановић

Београд, Центар за перманентно образовање ИБК — Винча 1981. Стр. 77

Ова невелика и непретенциозна монографија је намењена онима који у свом раду користе ове технике спектроскопске анализе. Писана концизно, јасно, и на високом професионалном нивоу, она уводи читаоца у теоријске и експерименталне основе, даје врло прегледно детаље о најважнијим техникама анализе као и низ конкретних случајева примене. Кратак преглед најчешће коришћених термина у овој области је вредан прилог стручној терминологији, а критички одабрана литература олакшава читаоцу увид у домаће и стране публикације од непосредног интереса за свакодневни рад.

Књига садржи пет поглавља, врло складно одабраног обима. У првом поглављу (Д. Пешћ) дати су неопходни елементи теорије апсорпционе спектрометрије. Основи експерименталне технике су приказани у другом поглављу (М. Маринковић). Системи за добијање апсорпционих слојева (распршивачи, пламеници, графитне пећи), којима се сада у пракси посвећује посебна пажња, обрађени су врло прегледно. Знатан део текста је посвећен системима за добивање монохроматског зрачења (оптички филтри, монохроматори) и детекторима зрачења. У трећем поглављу су обрађене аналитичке технике (Ш. Месарић), где су дати корисни детаљи у вези са припремањем узорка, као и преглед принципа оптимизације коришћења апаратура. У овом поглављу је (В. Бојовић) сажето дат и врло користан осврт на рутинске методе које су заједничке за апсорпциону и емисиону атомску спектрометрију. Четврто поглавље (Д. Стојановић) је посвећено статистичкој обради експерименталних података са лепо обрађеним типским примерима. Шесто поглавље (Д. Стојановић и Н. Павловић) је посвећено примени атомске апсорпционе спектрометрије у различитим областима. Типични

примери припреме узорака и поступака за одређивање дати су за биолошке материјале (пића, храна, биљни материјали), као и за анализе у рутинској медицинској и ветеринарској клиничкој пракси. Врло су прегледно приказани и поступци за анализу земљишта и вода. Металургија је такође добила значајан простор: као примери су продискутоване анализе алуминијума и бакра и њихових легура, гвозђе и челик, анализе легура цинка и анализе лакотопивих легура тешких метала.

У новом издању, које треба пожелети заједно са ефикасном дистрибуцијом (за сада се ова корисна монографија може добити једино код издавача), читалац би можда пожелео више информација о инструментацији које се последњих година врло много развила. Овај недостатак ни у ком случају не умањује вредност монографије којом нас колектив аутора најефикасније уводи у једну значајну област спектрохемије. Нема никакве сумње да ни једна лабораторија у којој се користи атомска спектрометрија не би смела да буде без ове књиге.

И још нешто о колективу аутора: дао је један врло хомоген текст који се чита скоро као да га је у једном даху написао један човек. А дошли су из разних средина: Институт за нуклеарне науке „Б. Кидрич“ у Винчи (Д. Пешћ и М. Маринковић), Института „Р. Бошковић“ у Загребу (Ш. Месарић), Универзитета у Београду (В. Бојовић), Института за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, ветеринарству и шумарству у Земуну (Д. Стојановић) и Фабрике обојених метала „Б. Салај“ у Нишу (Н. Павловић). У текст монографије су успешно утkali разнолика искуства из свакодневних активности.

И. Г. Драганић

ПРИКАЗ КЊИГЕ

Др Слободан Рибњикар

„СРПСКОХРВАТСКО-ЕНГЛЕСКИ РЕЧНИК“

Хемија и сродне области

Београд, Српско хемијско друштво, 1983. Стр. 243.

У времену у којем живимо енглески језик је главно оруђе за комуникацију међу хемичарима: ефикасно саопштити резултате свога рада том братству расутом широм света и бити у току са овим што ово ради у датој области, значи користити се енглеским језиком. Полице у нашим библиотекама не оскудевају у добрим енглеским речницима, али је овај први који хемичару даје најдиректнији приступ фонду израза који су му потребни за стручну комуникацију. Садржи само око 11 000 појмова и то му је добра стравна: омогућује брзо налажење потребног израза јер у случајевима вишезначности даје у преводу само оне облике који имају везе са хемијом. Једина одступања, и то врло корисна, су појмови из хемије граничних области (физике, математике) или хемијом протеканих подручја (фармација, геологија, минералогја).

Богатство српског језика чине и речи које су употребљавају у хрватској терминологији и номенклатури. Лингвисти би можда поузданије могли утврдити у којој је мери аутор успео у свом настојању да и о овоме води рачуна. Мени се чини да је речник обогаћен са хрватско-српским изразима који се дају, и да је реч о нечем веома корисном а не само о покушају вредном поштовања.

Ово би могло да се каже и за сам речник: добили смо драгоцену књижницу без које ни један хемичар не би требало да буде. И да пожелимо да ново издање има и свој други део: енглеско-српскохрватски речник, који ће хемичару бити ништа мање користан од овога који је сада добио.

Верујем да ће и до тога доћи. Човек треба да буде не само добар познавалац хемије и језика, матерњег и енглеског, него и истински заљубљеник у овакав посао да би га се прихватио. Аутор речника, С. Рибњикар, је несумњиво и једно и друго: репомнирани истраживач у области физичко-хемијских наука (године рада у Институту у Винчи), врстан педагог (ништа мање времена на Природно-математичком факултету Универзитета у Београду) и успешан уредник научног хемијског часописа (Гласник Хем. друштва Београд). Он је пишући своје и редигујући радове својих колега, изванредно добро осетио праве потребе и успешно на њих одговорио приређивањем овог српскохрватско-енглеског речника. Ново издање проширено са енглеско-српско-хрватским биће нова драгоценост помоћ успешнијем комуницирању наших хемичара са колегама чији матерњи језик није српско-хрватски.

И. Г. Драганић

САДРЖАЈ КЊИГЕ 48

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (INORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>H. Perišiћ-Jaṡiћ, D. Baјkin и A. Mук:</i> Спектрофотометријско испитивање реакције баријума и калцијума са реагентом 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диокси-нафтален-3,6-дисулфонском киселином. I.	525
<i>B. Ж. Глигоријевић:</i> Сметње при одређивању платине атомском апсорпционом спектрофотометријом	789
<i>M. B. Рајковић и M. C. Јовановић:</i> Модификација стандардне методе одређивања садржаја олова у бензинима (Белешка)	

ОРГАНСКА ХЕМИЈА (ORGANIC CHEMISTRY)

<i>D. A. Miљković, J. A. Petrović and D. J. Čanadi:</i> Chemical behaviour of 5 α -chloro-cholestane derivatives. I.	107
<i>A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam and M. A. El-Gazzar:</i> Synthesis of some new quinoline amino acid derivatives	113
<i>D. A. Miљković, V. J. Popsavin and J. T. Hranisavljević:</i> Synthesis and chemical behaviour of some 2,5-anhydro-D-aldopentoses. I.	211
<i>D. A. Miљković, V. J. Popsavin and B. S. Slavica:</i> Synthesis and chemical behaviour of some 2,5-anhydro-D-aldopentoses. II.	219
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, S. Gojković, S. Milosavljević and S. Konstantinović:</i> The lead tetraacetate oxidation of <i>t</i> -2, <i>t</i> -4, <i>t</i> -6-trimethyl- <i>r</i> -1-cyclohexaneethanol	283
<i>G. Karminski-Zamola and L. Fišer-Jakić:</i> Synthesis of some new 2-aryl-3-(5-substituted-2-furyl)acrylic acids	293
<i>I. Aljančić-Šolaja, M. Bralović, B. Šolaja and M. Stefanović:</i> Preparation of steroidal dimethyl acetals from alcohols. A new application of pyridinium chlorochromate oxidation	299
<i>D. Miљković, N. Vukojević and Lj. Milenković:</i> 5-Bromo-5-deoxy-3-O-acetyl-1,2-O-cyclohexylidene- α -D-xylofuranose. I. Neighbouring acetoxy-group participation	303
<i>S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović and N. L. Kobilarov:</i> Synthesis of <i>N</i> -ethylamine phenylacetic acid	393
<i>K. Sirotnanović-Maletić, M. Bajlon-Pastor and R. Marković:</i> Reactions of some arylmethylene dicarbamates with ethyl vinyl ether	401
<i>I. Sušnik-Rybarski, N. Filipović-Marinić, D. Baturić and M. Lačan:</i> Synthesis and structure determination of new 1,5-benzodiazepines from 1-5-diaryl-1,3,5-pentanetrione and <i>o</i> -phenylenediamines	489
<i>P. R. Dvornić and R. W. Lens:</i> Preparation of 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene and 4,4'-bis(dimethylhydroxysilyl)phenyl ether	575
<i>M. Stefanović, D. Jeremić, S. Solujić and S. Sukdolak:</i> New synthetic approach to the sesquiterpenic lactone vernolepin. Synthesis of 6,6-ethylenedithio-10-methylperhydroisochroman-3-one	
<i>Ž. Čeković, B. Mušicki, J. Bošnjak and M. Lj. Mihailović:</i> Intramolecular cyclization versus β -fragmentation in the lead tetraacetate oxidation of cycloalkanemethanols	681
<i>C. B. Anderson and R. Marković:</i> Carbonylation products of acetato-bridged methoxy-palladium adduct of 1,5-cyclooctadiene	
<i>Ž. Čeković and T. Srnić:</i> Regioselective chlorination of long-chain aliphatic esters by phenyliodine dichloride	705

ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (ORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>D. S. Veselinović and M. D. Jelikić:</i> Spectrophotometric determination of tetracycline in pharmaceutical preparations (Note)	539
--	-----

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА (PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY)

<i>I. Gutman and H. Hartmann:</i> Hückel molecular orbitals of heteroanalogous polyvinylidenes	121
--	-----

<i>E. Clar</i> : The correlations between aliphatic „double” bonds and mobile aromatic double bonds	207
<i>I. Gutman, Lj. Nedeljković and A. V. Teodorović</i> : Topological formulas for total π -electron energy of benzenoid hydrocarbons. A comparative study	495
<i>Lj. Došen-Mišević</i> : Empirical function for the calculation of medium effect on conformational equilibria	607

ХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА (CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS)

<i>R. M. Jankov, V. Šoškić and M. Stefanović</i> : Microbiological transformation of steroids. IX. Fermentation of androstane 16,17-epoxides by <i>Curvularia clavata</i> Jain	121
<i>M. Šaban, Ž. Tešić and D. Vitorović</i> : Isoprenoid hydrocarbons in the oil shale from Aleksinac	309
<i>M. Đorđević, A. Ambès and D. Vitorović</i> : Multistage alkaline permanganate degradation of a type I kerogen	655
<i>M. J. Gašić and R. Palić</i> : Monoterpenoids in <i>Satureja Horvatii Šilic</i> and <i>Satureja subspicata</i> Bartl. ex Vis. subsp. <i>subspicata</i>	691
<i>M. Hranisavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović, V. Pavić and M. Vrvić</i> : Structural studies of polysaccharides from edible mushrooms. I. A glucan from <i>Agaricus bisporus</i> (L) Sing. S-56	

БИОХЕМИЈА (BIOCHEMISTRY)

<i>V. Leskovac, D. Peričin and S. Trivić</i> : Hemolysis of pigeon erythrocytes by dl-propranolol (Note)	181
<i>B. I. Grujić-Injac, B. V. Vučelić and N. M. Krušić</i> : Application of chemical methods for selective partial hydrolysis of pheasant (<i>Phasianus colchicus</i> L.) hemoglobin	665

МАКРОМОЛЕКУЛИ (MACROMOLECULES)

<i>M. N. Govedarica</i> : Über mechanische Eigenschaften von Polycarbonat-Folien II.	29
<i>O. S. Gal, Lj. R. Novaković, V. M. Marković and V. T. Stanmett</i> : Influence of antioxidant type on the properties of polyethylene. Thermooxidative stability	599

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА (GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY)

<i>S. V. Mentus and B. B. Radak</i> : Physical modelling of molten potassium chloride	41
<i>D. Stoilković and S. Jovanović</i> : Relations between characteristic volumes of matter	49
<i>И. П. Кушталова, Д. П. Ускокович и М. М. Ристич</i> : Роль прочност и пластичности тугоплавких соединений в создании абразивов и твердых сплавов	63
<i>S. Bačić, S. Lazić and Ž. Vuković</i> : Sorption of strontium by microcrystals of barium carbonate (Note)	103
<i>П. Савич</i> : Некоторые вопросы физической химии фазовых переходов	135
<i>М. В. Власова, С. И. Горбачук, Н. Г. Казакей, В. М. Мельник, М. Д. Смолин, С. М. Радич, Д. П. Ускокович и М. М. Ристич</i> : Влияние высоких давлений на электронный парамагнитный резонанс иона Mn^{2+} в литографском камне	143
<i>M. I. Trtanić, Z. B. Maksimović and A. Lj. Ruvarac</i> : Heats of solution of pentrite, hexogene and trinitrotoluene in different solvents. Microcalorimetric measurements	235
<i>М. Нешич, В. Петровић и М. М. Ристич</i> : Кинетика и механизам начальной стадии спекания некристаллических материалов	627
<i>B. J. Valenij, A. Ž. Tasić, B. D. Borževij and D. K. Gроздачић</i> : Утицај температурно зависних Wilson-ових параметара на корелисање допунске енталпије система ацетона — циклохексан	249
<i>C.-F. Chien and R. J. Laub</i> : Experimental evaluation of cybotactic behavior of alkyl halide liquids in spherical and chain-like diluent solvents	319
<i>S. K. Milonjić, M. M. Kopećni and Z. E. Ilić</i> : Stability of silica sols in the presence of various sodium salts	351
<i>R. J. Laub</i> : Solution and complexing in non-electrolyte media. Regression of solute partition coefficients with binary-solvent composition (Review)	377

<i>Lj. Arsov, T. Grčev, M. Cvethovska and Gj. Petrov</i> : Conformational behaviour of polyacrylamide adsorbed on metal surfaces and physical properties of the adsorbed layers	417
<i>D. S. Veselinović and I. K. Mačić</i> : Determination of the dissociation constant of pralidoxime chloride	433
<i>J. B. Sačković-Stevanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević</i> : Vapor-liquid equilibrium in systems with association in both phases. I. Development of the algorithms of data reduction procedure	439
<i>J. B. Sačković-Stevanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević</i> : Vapour-liquid equilibrium in systems with association in both phases. II. Extension of the data reduction procedure to ternary systems	447
<i>A. N. Grizo and N. T. Petrovska</i> : Extraction of boric acid from dilute sulphuric acid solutions with organic extracting agents. I. Extraction with 2-ethylhexanol	513
<i>M. Mitrović, F. Radovanović and Wu Quilin</i> : Dual membrane separation of organic binary mixtures and emulsions	519
<i>H. A. Пейрановић</i> : Инклузија соли у зеолитским структурама (Преглед)	541
<i>P. Savić and M. M. Ristić</i> : Solid state reactions and phase transitions under high pressures in Earth's layers	713
<i>M. Stevanović</i> : Thermodynamic characteristics of silicon vaporization	723
<i>I. J. Zsigrai and K. Mészáros Szécsényi</i> : Dissolution equilibria of silver halides in molten calcium nitrate tetrahydrate	731
<i>F. A. Poposka, D. A. Tomić and A. N. Grizo</i> : Extraction of copper by an alkylated 7-hydroxyquinoline	773

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА (ELECTROCHEMISTRY)

<i>R. R. Adžić</i> : Electrocatalytic effects of foreign metal adatoms (Review)	1
<i>M. V. Šušić, M. G. Pješić and S. V. Mentus</i> : Thermal and electrochemical properties of the solid binary $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$ system	35
<i>K. I. Popov, M. D. Maksimović, B. Ž. Nikolić and V. M. Nakić</i> : A time optimal electrodeposition of metals from a bath with insoluble anode and limited volume of solution	153
<i>P. M. Зејнловић, М. Н. Турчић, и Н. Ј. Марјановић</i> : Кинетичко-каталитичко одређивање натријумтисулфата, цистеина, аскорбинске киселине и калијумфероцијанида примјеном графитне радне електроде	167
<i>P. M. Зејнловић, М. Н. Турчић, и Н. Ј. Марјановић</i> : Кинетичко-каталитичко одређивање смјеса од више супстрата	177
<i>M. L. Avramov-Ilić and R. R. Adžić</i> : Oxidation of formaldehyde on noble metal electrodes in alkaline solutions	357
<i>B. M. Јовановић, М. В. Букановић и М. С. Јовановић</i> : Јон-селективне електроде — потенцијали чврстих мембрана (Преглед)	477
<i>D. M. Dražić and A. R. Despić</i> : Electrochemistry of aluminium in aqueous solutions	S 5
<i>F. Barz and W. Vielstich</i> : Hydrogen evolution during open-circuit corrosion and anodic polarization of Al, Mg and Li	S 37
<i>E. L. Littauer</i> : Electrochemistry of lithium in aqueous electrolytes	S 49
<i>Ch. Fabjan, Kh. El.-Khalaf and M. Jaskula</i> : The electrochemistry of magnesium (the anodic behaviour of magnesium in aqueous solutions)	S 83
<i>Ya. M. Kolotyркин and G. M. Florianovich</i> : Chemical dissolution of metals	S 125
<i>G. Perrault</i> : A review of the thermodynamics of subvalent ions (Al^+ , Mg^+) and hydrides equilibrium	S 155
<i>C. D. S. Tuck, G. M. Scamans and M. A. Lunn</i> : The use of electron microscopy and ESDA in the study of aluminum electrochemistry and corrosion	S 221
<i>W. Schneider and K. Wiesener</i> : Magnesium and aluminium anodes in alkaline-electrolyte batteries	S 241
<i>E. L. Littauer, R. P. Hollandsworth and D. J. Levy</i> : Rapidly-refuelable aluminium-air battery	S 259
<i>N. S. Lidorenko, N. E. Dmitrenko and V. P. Kasyura</i> : The present state and prospects in the realization of aluminium-air traction batteries for electric vehicles	S 279
<i>N. Størkersen</i> : Anodic and cathodic reaction rates for Al-Sn alloys in neutral solutions	S 285
<i>A. R. Despić and D. M. Dražić</i> : Developments in aluminium-air batteries in neutral electrolytes	S 299
<i>I. Ilić</i> : Air electrodes for aluminium-air batteries	S 317
<i>F. Barz, R. Holze and J. Willsau</i> : New methods for characterizing oxygen diffusion electrodes	S 339

СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА (ATOMIC SPECTROSCOPY)

<i>E. András:</i> Modified versions of the hollow cathode (Review)	183
<i>N. Đ. Kovačić:</i> Temperature measurements in inductively coupled plasma using the absolute radiance method	531
<i>H. H. Икономов:</i> Хемијске реакције у плазми електричних пражњења (Преглед)	559

СПЕКТРОСКОПИЈА, МОЛЕКУЛСКА (MOLECULAR SPECTROSCOPY)

<i>J. M. Баранац, Б. М. Георгијевић—Вукановић и Д. Ч. Сивридоновић:</i> Испитивања сол-вентохромних ефеката на електронским апсорпционим спектрима хлорофила b	55
<i>D. S. Veselinović and D. L. Malešev:</i> Investigation of hydroxybenzene — calcium, strontium and barium complex compounds	159
<i>D. S. Veselinović, S. A. Grujić, S. R. Trifunović and D. J. Radanović:</i> Investigation of the complex of Cr(III) and trimethylenediamine-N, N'-diacetic acid	245
<i>V. M. Radak, U. B. Mioč, T. S. Ceranić and T. M. Lukić:</i> Infrared investigation of adsorbed CO ₂ on faujasite type zeolites exchanged with transition metal ions	507
<i>S. M. Ristić and J. M. Baranac:</i> The problem of isomeric relations and the number of possible isomers in the analogous series of hydroxylated flavylum salts	593
<i>V. M. Vasić, D. Lj. Stojić and A. A. Muk:</i> Spectrophotometric investigation of the copper reaction with 1,8-dioxo-2-(pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid	613
<i>D. S. Veselinović, D. A. Marković and M. V. Obradović:</i> Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. V. Absorption spectra of 1,3-dihydroxybenzene solutions in concentrated sulphuric acid solutions	619
<i>M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, V. Andrejević, S. Gojković and S. Konstantinović:</i> NMR spectroscopy and configurational differentiation of the two at C(1) epimeric 2e,4e,6e-trimethylcyclohexaneethanols	641
<i>Д. Малешев и З. Радовић:</i> Спектрофотометријско испитивање комплекса цинк(II) — морин у водено-алкохолним растворима	745
<i>Н. Перишић-Јанчић, Д. Бајкин и А. Мук:</i> Спектрофотометријско испитивање реакције баријума и калцијума са 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диоксинафтален-3,6-дисулфонском киселином. II.	751
<i>J. M. Баранац, Б. М. Георгијевић—Вукановић и Д. Ч. Сивридоновић:</i> Спектрохемијско испитивање хлорофила са пећинских и других локалитета	765

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА И ФОТОХЕМИЈА (RADIATION CHEMISTRY AND PHOTOCHEMISTRY)

<i>M. M. Kosanić, R. P. Đajić-Jovanović and A. D. Nikolić:</i> Temperature effect in the photo-catalytic evolution of hydrogen from aqueous solution of proflavine	229
<i>T. Rajh and O. I. Mičić:</i> Visible-light induced hydrogen formation from aqueous solutions of various electron donors in cadmium sulphide suspensions	335

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСА (CHEMISTRY OF COMPLEXES)

<i>R. Herak and K. Simon:</i> Conformations of six-membered cobalt(III)-amino acid chelate rings	343
<i>К. Велашевић и З. Радовић:</i> Испитивање утицаја средине на стварање комплекса бакра(II) и 3-хидроксифлавона	427
<i>N. P. Eymiridis, J. M. Tsangaris and S. P. Perlepes:</i> Synthesis and coordinating properties of N,N'-tetra(o-aminobenzyl)-ethylenediamine (Note)	473
<i>S. M. Nešić, P. N. Radivojsa and M. B. Čelap:</i> Absolute configuration of optical isomers of <i>cis, cis, cis</i> -bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) complexes	673
<i>D. S. Veselinović and M. D. Jelikić:</i> Complex compounds of iron(III) and tetracycline in acid medium	739

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА (CATALYSIS AND REACTION KINETICS)

<i>Љ. Колар-Анић</i> : О процесу нуклеације (Преглед)	195
<i>Đ. J. Boban and I. J. Gal</i> : Kinetics of Cu^{2+} substitution in Co(II)-EDTA complex	239
<i>Ž. D. Jovanović and M. M. Stefanović</i> : Changes in the composition of a carbon monoxide catalyst during hydrogen reduction III. Low-temperature chromium-zinc-copper catalyst	365
<i>Ž. D. Jovanović</i> : Changes in the composition of a carbon monoxide catalyst during hydrogen reduction. IV. Low-temperature zinc-copper-chromium catalyst	371
<i>M. Orlić-Nuber, G. Karminski-Zamola, L. Filser-Jakić and K. Jakopić</i> : Photoinduced reactions. V. Photodehydrocyclization of benzoyl- and 2-furoyl-chloroanilines	409
<i>Lj. Kolar-Anić</i> : New solutions for the kinetic model of homogeneous nucleation. II. Approximate calculations	501
<i>M. Nešić, V. Petrović and M. M. Ristić</i> : Kinetics and mechanism of early stage sintering of noncrystalline materials	627
<i>V. Čerujnoska, J. Veličković and Gj. Petrov</i> : Kinetics of radical polymerization of acrylonitrile in presence of cadmium diethylenetriaminopentaacetic acid	585
<i>H. H. Jovanović, Г. Л. Валчић и М. В. Силакковић</i> : Утицај физичко-хемијских својстава $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ катализатора на њихову термичку стабилност у оксидационој атмосфери	781

МЕТАЛИКА (METAL SCIENCES)

<i>П. Фодор, А. Михајловић и Д. Михајловић</i> : Структура завареног споја легуре Al-5Zn-1Mg	257
<i>Ђ. П. Видојевић, Н. М. Новковић-Симовић и Б. М. Анђелић</i> : Понашање maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при вишеструком поновљеном загревању	465
<i>Ђ. П. Видојевић, Н. М. Новковић-Симовић и Б. М. Анђелић</i> : Утицај полне структуре на дилатометријске понашање maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при каљењу	71

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО (CHEMICAL ENGINEERING)

<i>М. Бурић и М. Новаковић</i> : Симулација стационарног, изотермског транспорта природног гаса кроз мреже сложене конфигурације	453
<i>G. Ramić and V. Šeremović</i> : Contribution to the explanation of lime ammonium nitrate caking mechanism	633

ИСТОРИЈА ХЕМИЈЕ (HISTORY OF CHEMISTRY)

<i>С. Бојовић</i> : Угемљивачи хемије у Србији, Михаило Рапковић, Сима Лозанић и Марко Леко. Прилог историји природних наука у Србији	79
---	----

ПРИКАЗИ КЊИГА (BOOK REVIEWS)

<i>И. Драганић</i> : „Атомска апсорпциона и емисиона спектрометрија”, под редакцијом Д. Пешића, М. Мариновића и Д. Стојановића	793
<i>И. Драганић</i> : „Српскохрватско-енглески речник — хемија и средње области” од С. Рибњикара	795

ИНДЕКС АУТОРА

- Абд Ел-Салам А. М. (Abd El-Salam A. M.) 113
 Аврамовић-Ивић М. Ј. 357
 Аљанчић-Шолаја И. 299
 Амбле А. (Amblès A.) 655
 Андерсон Ц. Б. (Anderson C. B.) 697
 Андраши Е. (Andrási E.) 183
 Андрејевић В. 283, 641
 Анђелић Б. М. 71, 465
 Арсов Љ. 417
 Ахмед Ф. С. М. (Ahmed F. S. M.) 113
 Аџић Р. Р. 1, 357
- Бајкин Д. 525, 751
 Бајлон-Пастор М. 401
 Баранац Ј. М. 55, 593, 765
 Барц Ф. (Barz F.) S 37, S 339
 Батурић Д. 489
 Бачић С. 103
 Бобан Ђ. Ј. 239
 Бојовић С. 79
 Бошњак Ј. 681
 Браловић М. 299
- Валент В. Ј. 249
 Валчић Г. Ј. 000
 Васић В. М. 613
 Велашевић К. 427
 Величковић Ј. 585
 Веселиновић Д. С. 159, 245, 433, 539
 619, 739
 Видојевић Н. П. 71, 465
 Визенер К. (Wiesener K.) S 241
 Вилсау Ј. (Willsau J.) S 339
 Виторовић Д. 309, 655
 Власова М. В. 143
 Врвић М. 691
 Вуковић Ж. 103
 Вукојевић Н. 303
 Вуцелић Б. В. 665
- Гал И. Ј. 239
 Гал О. С. 599
 Гашић М. Ј. 677
 Георгијевић-Вукановић В. М. 55, 765
 Глигоријевић В. Ж. 759
 Говедарица М. Н. 29
 Гојковић С. 284, 641
 Горбачук С. И. 143
 Гризо А. Н. 513, 773
 Грозданић Д. К. 249
 Грујић С. А. 245
 Грујић-Ињац Б. И. 665
 Грчев Т. 417
 Гутман И. 127, 495
- Дворнић П. Р. 575
 Деспић А. Р. S 5, S 299
 Дмитренко Н. Е. S 279
 Дошен-Мићовић Љ. 607
- Дражић Д. М. S 5, S 299
- Ђајић-Јовановић Р. П. 229
 Ђикановић М. В. 477
 Ђорђевић Б. Д. 249, 439, 447
 Ђорђевић М. 655
 Ђурић М. 453
- Евмиридидис Н. П. (Eymiridis N. P.) 473
 Ел-Газар М. А. (El-Gazzar M. A.) 113
 Ел-Нагар А. М. (El-Naggar A. M.) 113
 Ел-Халаф Х. (El-Khalaf Kh.) S 83
- Жигран И. Ј. (Zsigrai I. J.) 731
- Зејниловић Р. М. 167, 177
- Икономов Н. Н. 559
 Илић И. S 317
 Илић З. Е. 351
- Јакопчић К. 409
 Јанков Р. М. 121
 Јаскула М. (Jaskula M.) S 83
 Јеликић М. Д. 539, 739
 Јеремић Д. 645
 Јовановић В. М. 477
 Јовановић Ж. Д. 365, 371
 Јовановић М. С. 477, 789
 Јовановић Н. Н. 781
 Јовановић С. 49
- Каказеј Н. Г. (Kakazej N. G.) 143
 Кармински-Замола Г. 293, 409
 Касџура В. П. (Kaschora V. P.) S 279
 Килин В. (Quilin W.) 519
 Клар Е. (Clar E.) 207
 Кобиларов Н. Ј. 393
 Ковачић Н. Ђ. 531
 Колар-Анџи Љ. 195, 501
 Колотирски Ј. М. (Kolotyrskij J. M.) S 125
- Константиновић С. 641
 Кошечни М. М. 351
 Крушчић Н. М. 665
 Косанић М. М. 229
 Купталова И. П. 63
- Лазич С. 103
 Лан М. А. (Lunn M. A.) S 221
 Лахан М. 489
 Леви Д. П. (Levy D. J.) S 259
 Лауб Р. П. (Laub R. J.) 319, 377
 Ленц Р. В. (Lenz R. W.) 575
 Лесковац В. 181
 Литтаур Е. Ј. (Littauer E. L.) S 49, S 259
 Лидоренко Н. С. S 279
 Лукић Т. М. 507
- Максимовић Б. 235

- Максимовић М. Д. 153
 Малешев Д. Л. 159, 745
 Марјановић Н. Ј. 167, 177
 Марковић В. М. 599
 Марковић Д. А. 619
 Марковић Р. 401, 697
 Мачић И. К. 433
 Мельник В. М. (Мельник В. М.) 143
 Менгус С. В. 35, 41
 Месарош Сечењи К. (Mészáros Szécsényi К.) 731
 Миленковић Љ. 303
 Миловић С. К. 351
 Милосављевић С. 283, 641
 Миоч У. Б. 507
 Митровић М. 519
 Мићић О. И. 335
 Миљковић Д. А. 107, 211, 219, 303
 Миљковић-Стојановић Ј., 691
 Михаиловић М. Љ. 283, 641, 681
 Михајловић А. 257
 Михајловић Д. 257
 Мук А. А. 525, 613, 751
 Мушицки Б. 681
- Накић В. М. 153
 Недељковић Љ. 495
 Нешић М. 627
 Нешић С. М. 673
 Николић А. Д. 229
 Николић Б. Ж. 153
 Новаковић Љ. Р. 599
 Новаковић М. 453
 Нововић-Симовић Н. М. 71, 465
- Обрадовић М. В. 619
 Орлић-Нубер М. 409
- Павић В. 691
 Палић Р. 677
 Перишић-Јањић Н. 525, 651
 Перичић Д. 181
 Перлепес С. П. (Perlepes S. P.) 473
 Перо Ж. (Perrault G.) S 155
 Петрановић Н. А. 541
 Петровић Ђ. 417, 585
 Петровић В. 627
 Петровић Ј. А. 107
 Петровић С. Д. 393
 Петровска Н. Т. 513
 Пјешчић М. Г. 35
 Попов К. И. 153
 Попоска Ф. А. 773
 Попсавин В. Ј. 211, 219
- Радак Б. Б. 41
 Радак В. М. 507
 Радаковић Д. Ј. 245
 Радивојша П. Н. 673
 Радич С. М. 143
 Радовановић Ф. 519
 Радовић Э. 427, 745
 Рајковић М. Б. 789
- Рајх Т. 335
 Расулић Г. 633
 Ристић М. М. 63, 143, 627, 713
 Ристић С. М. 593
 Руварац А. Љ. 235
- Савић П. 135, 713
 Савковић-Стевановић Ј. Б. 439, 447
 Сиротановић-Малетић К. 401
 Скаманс Г. М. (Scamans G. M.) S 221
 Славица Б. С. 219
 Смолиц М. Д. 143
 Солујић С. 645
 Спиридоновић Д. Ч. 55, 765
 Срњић Т. 705
 Станковић М. В. 781
 Стевановић М. 723
 Стенет В. Т. (Stannett V. T.) 599
 Стеркерсен Н. (Stærkersen N.) S 285
 Стефановић М. 121, 299, 645
 Стефановић М. М. 365
 Стојановић Н. Д. 393
 Стојановић О. К. 393
 Стојиљковић Д. 49
 Стојић Д. Љ. 613
 Сукдолак С. 645
 Сушњик-Рибарски И. 489
- Так Ц. Д. С. (Tuck C. D. S.) S 221
 Тасић А. Ж. 249, 439, 447
 Теодоровић А. В. 495
 Тешић Ж. 309
 Тонић Д. А. 773
 Тривић С. 181
 Трифуновић С. Р. 245
 Тртањ М. И. 235
 Турчић М. Н. 167, 177
- Ђелап М. Б. 673
 Ђеранић Т. С. 507
- Ускоковић Д. Р. 63, 143
- Фабјан Х. (Fabjan Ch.) S 83
 Филиповић-Маринић Н. 489
 Филштих В. (Vielstich W.) S 37
 Фишер-Јакић Л. 293, 409
 Флоријановић Г. М. (Флорјановић Г. М.) S 125
 Фодор П. 257
- Хартман Х. (Hartmann H.) 127
 Херак Р. 343
 Холце Р. (Holze R.) S 339
 Холандсворт Р. П. (Hollandsworth R. P.) S 259
 Хранисављевић Ј. Т. 211
 Хранисављевић-Јаковљевић М. 691
- Цангарис Ц. М. (Tsangaris J. M.) 473
 Цветковска М. 417
- Чанади Ђ. Ј. 107

Чепујноска В. 585
Чеховић Ж. 681, 705
Чен Ц. Ф. (Chien C. F.) 319
Шабан М. 309
Шимон К (Simon K.) 343

Шнајдер В. (Schneider W.) S 241
Шолаја Б. 299
Шопкић В. 121
Шћепановић В. 633
Шушкић М. В. 35

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 Хемijsког друштва Београд публикује ежесечно стaтjа из области теоретичкој и прикладној хемии на енглиском, немцком, руском, србско-хрватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следећем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стопност годишњег подпискa 70 доллaров США (или в любой другој конвертируемой валути, по курсу). Оплата осущестлвљется через предприятие „Југословенскa књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ. A. DESPIĆ. M. DRAGOJEVIĆ. 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

R. ADŽIĆ. M. BOGOSAVLJEVIĆ. Z. ČEKOVIĆ. M. ČELAP. I. DRAGANIĆ. D. DRAŽIĆ. B. ĐORĐEVIĆ.
S. ĐORĐEVIĆ. F. GAAL. I. GUTMAN. S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ. LJ. LORENC. U. MIĆO. A. MUK. M.
MUŠKATIROVIĆ. S. NIKETIĆ. V. REKALIĆ. M. RISTIĆ. M. ROGULIĆ. A. STOJILJKOVIĆ. V. ŠĆE-
PANOVIĆ. M. TENC-POPOVIĆ. A. TOLIĆ. V. VAIGAND. A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Ж. Чековић и Т. Срњић: Региоселективно хлоровање алифатичних естара дугачког низа помоћу фенилјод-дихлорида	705
*П. Савић и М. М. Ристић: Реакције у чврстом стању и фазни прелазни под високим притисцима у Земљиним слојевима	713
*М. Стевановић: Термодинамичке карактеристике испаравања силицијума	723
*И. Жиграи и К. Месарош Сечењи: Равнотежа растварања сребрових халогенида у растопу калцијум-нитрата тетрахидрата	731
*Д. С. Веселиновић и М. Д. Јеликић: Комплексна једињења гвожђа(III) и тетрациклина у киселој средини	739
Д. Малешић и З. Радовић: Спектрофотометријско испитивање комплекса цинк(II) — морин у водено-алкохолним растворима	745
Н. Першић-Јанјић, Д. Бајкин и А. Мук: Спектрофотометријско испитивање реакције баријума и калцијума са 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диоксинафтален-3,6-дисулфонском киселином. II	759
В. Ж. Глигоријевић: Сметње при одређивању платине атомском апсорпционом спектрофотометријом	665
Ј. М. Баранац, В. М. Георгијевић-Вукановић и Д. Ч. Спиридоновић: Спектрохемијско испитивање хлорофила пећинских и других локалитета	773
*Ф. А. Попоска, Д. А. Томић и А. Н. Гризо: Екстракција бабра помоћу алкилованог 8-хидроксикинолина	781
Н. Н. Јовановић, Г. Л. Валчић и М. В. Станковић: Утицај физичко-хемијских својстава NiO/Al ₂ O ₃ — SiO ₂ катализатора на њихову термичку стабилност у оксидационој атмосфери	789
М. Б. Рајковић и М. С. Јовановић: Модификација стандардне методе одређивања садржаја олова у бензинима (Белешка)	773
И. Драганић: „Атомска апсорпциона и емисиона спектрометрија” под редакцијом Д. Пешића, М. Маринковића и Д. Стојановића (Приказ књиге)	791
И. Драганић: „Српскохрватско-енглески речник — Хемија и сродне области” од С. Рибникара (Приказ књиге)	793
Садржај књиге 48	795
Индекс аутора	801

* На страном језику

CONTENTS

Ž. Čeković and T. Srnjić: Regioselective chlorination of long-chain aliphatic esters by phenyl iodine dichloride	705
P. Savić and M. M. Ristić: Solid state reactions and phase transitions under high pressures in Earth's layers	713
M. Stevanović: Thermodynamic characteristic of silicon vaporization	723
I. J. Zsigrai and K. Mészáros Szécsényi: Dissolution equilibria of silver halides in molten calcium nitrate tetrahydrate	731
D. S. Veselinović and M. D. Jelikić: Complex compounds of iron(III) and tetracycline in acid medium	738
*D. Melešev and Z. Radović: Spectrophotometric investigations of zinc(II) — morine complexes in water — alcohol solutions	745
*N. Perišić-Janjić, D. Bajkin and A. Muk: Spectrophotometric investigation of reactions of barium and calcium with 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid. II	751
*V. Ž. Gligorićević: Interferences in the determination of platinum by atomic absorption spectrophotometry	759
*J. M. Baranać, V. M. Georgijević-Vukanović and D. Č. Spiridonović: Spectrochemical study of varicous chlorophylls from cave and other localities	765
F. A. Poposka, D. A. Tomić and A. N. Grizo: Extraction of copper by an alkylated 7-hydroxyquinoline	773
*N. N. Jovanović, G. L. Valčić and M. V. Stanković: Influence of physical and chemical properties of NiO/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ catalysts on their thermal stability in oxidizing atmosphere	781
*M. B. Rajković and M. S. Jovanović: Modification of the standard method for determination of lead in gasolines (Note)	789
*I. Draganić: „Atomic Absorption and Emission Spectrometry”, Edited by D. Pešić, M. Marinković and D. Stojanović (Book review)	791
*I. Draganić: „Serbo-Croatian — English Dictionary — Chemistry and Related Sciences” by S. V. Ribnikar (Book review)	793
Contents of Volume 48	795
*Author index	801

*In Serbo-Croatian

77 Srpsko hemijsko društvo.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA
ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 48 VOLUME

ДОДАТАК
SUPPLEMENT



БЕОГРАД
1983

PHYSICAL SCIENCE
JAN 23 1984
LIBRARY

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва, Хемijsког друштва Војводине 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 широкана шtamпања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибњикар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентска трг 16, 11000

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 200 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 1.000 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

Редактор ове свеске: ДРАГУТИН ДРАЖИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ПАНИЋ

Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,
И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ,
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАЦ, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШЕЉПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“, Мије Ковачевића 5, Београд

PROCEEDINGS

OF THE

**WORKSHOP ON ELECTROCHEMISTRY OF
HIGH ENERGY DENSITY LIGHT METALS IN
AQUEOUS SOLUTIONS**

AND THE

**SECOND INTERNATIONAL WORKSHOP ON
REACTIVE METAL – AIR BATTERIES (BELGRADE)**

SEPTEMBER 1 – 4, 1982

BELGRADE

**LABORATORY FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION
INSTITUTE OF ELECTROCHEMISTRY ICTM
BELGRADE, YUGOSLAVIA**

Preface

The Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, and the 2nd International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade Meeting) was organized by UNESCO within the activities of the Expert Committee on Electrochemistry of the European and North American Region in cooperation with the Institute of Electrochemistry, ICTM Belgrade, and Yugoslav Committee for UNESCO.

The aim of the workshop was to gather eminent specialists in the field of electrochemistry with the purpose to focus attention on the processes occurring during the active dissolution of high energy density light metals (e.g. Li, Mg, Al, etc.) in aqueous solutions. The aim was to try to discover the reasons at the atomic scale level for the rather high irreversibilities of these processes and consequently ways and means for better utilization of chemical energy stored in these metals in practical applications in power sources (e.g. metal-air batteries, sacrificial anodes for corrosion protection, protective coatings, etc.). The topics of primary interest discussed were: mechanisms of anodic dissolution reaction, unstable reaction intermediates (Al^+ , Mg^+ , etc.) role of anions (e.g. Cl^- , etc.), hydrogen evolution during anodic polarization (negative difference effect), effect of foreign elements in metal and oxide phase, chemical dissolution of metals, methods of studying etc.

In the Workshop on Reactive Metal-Air Batteries, the aim was to convey to the participants the results of the research and development efforts in the realization of workable models of Al-air , Zn-air and Li-air batteries.

Taking into account the great interest shown by the participants and the importance of the field discussed, the organizers of the Workshop made an effort to collect the presented papers, and these Proceedings are appearing as the result, with the financial aid of UNESCO-Paris and Yugoslav Committee for UNESCO

ELECTROCHEMISTRY OF ALUMINIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS*

Dragutin M. Dražić and Aleksandar R. Despić

Laboratory for Electrochemical Energy Conversion,
Institute of Electrochemistry ICTM and
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade
P.O.B. 494, Karnegijeva 4, 11001 Belgrade, Yugoslavia

Introduction

When looking into the literature more thoroughly one realizes that the electrochemical behaviour of aluminium in aqueous solutions has not been studied systematically and much less then for many other metals, although one can find many experimental details scattered around. Put together they might give important information on the complex behaviour of Al. However, since most of these experiments were carried out under ill defined experimental conditions it is very difficult (and questionable) to use them quantitatively for proper electrochemical analysis, as we are used to doing in electrochemical kinetics.

Most of our knowledge of the behaviour of Al comes from studies related to the corrosion stability of Al as a construction material and also the use of Al or its alloys with Zn or Mg as a sacrificial anodic material for corrosion protection, predominantly in sea water. Lately, the possibility of

* Based on an invited lecture presented at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

using Al as an anodic material in electrochemical power sources has seriously been reconsidered.

In analysing the electrochemical properties of Al one has to start with its thermodynamics. But, neither is its thermodynamics simple, nor does the real electrochemistry of Al follows its thermodynamics. There are several reasons for that, the most important one being the large electronegativity of Al compared to H_2O . Because of that an oxide layer on the metal-solution interface is produced, accompanied with H_2 evolution. On the other hand, H_2 evolution and the large hydration energy of the Al^{3+} ion do not permit the cathodic deposition of Al from aqueous solutions so that the cathodic deposition process is lacking in the electrochemistry of Al in aqueous solutions.

Thermodynamics of aluminium

From the Pourbaix potential-pH diagrams¹ one can see that the reversible potential of Al is very negative, the standard value being $E^\ominus = -1.66$ V. With the increase of pH, the reversible potential becomes more negative, reaching -2.377 V at pH = 14, if one assumes that Al_2O_3 is insoluble.

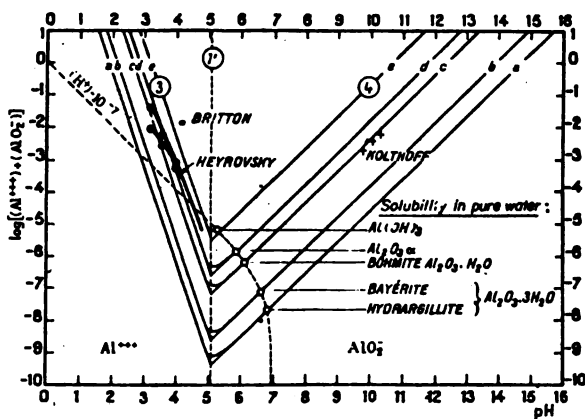


Fig. 1. Influence of pH on the solubility of Al_2O_3 and its hydrates, at 25°C.

However, taking the amphoteric character of Al into account, and at low aluminate ion concentrations (e.g. when Al is in contact with pure hydroxide), the reversible potential should become even more negative, i.e. $E^{\ominus} = -2.483$ V.

Presently, it is neutral or alkaline electrolytes that can be used for Al-air electrochemical cells^{2,3}. In these cases one should expect the theoretical cell voltage of 2.78 V, or even 2.886 V if the alkaline electrolyte is not allowed to accumulate ions (e.g. by constant renewing).

In literature one finds different figures for the reversible Al electrode potential and Al-oxygen cell voltage. This is because aluminium oxide, the product of the electrochemical reaction can exist in at least 5 more or less stable forms, having somewhat different physico-chemical properties, the most important one being the solubility. The diagram shown in Fig. 1. illustrates the effects.

It represents the pH dependences of the solubilities of 5 different forms of Al_2O_3 . These differences in the properties of Al_2O_3 cause the difference in the Pourbaix diagrams, as shown for two examples in Fig. 2. Hence, in order to give a

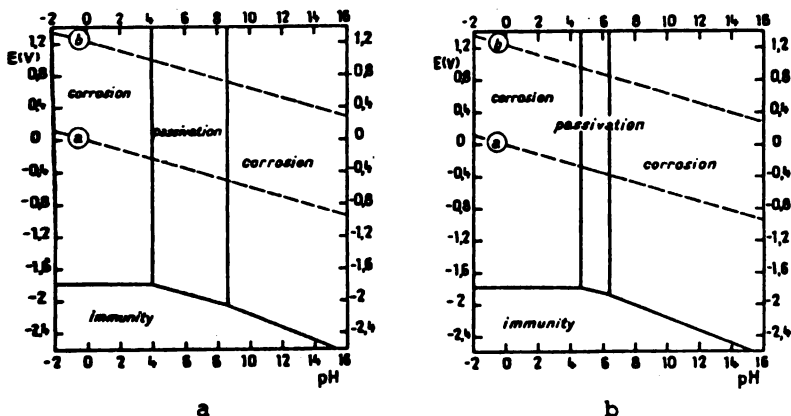


Fig. 2. Theoretical conditions of corrosion, immunity and passivation of aluminium, at 25°C.
 (a) Passivation by a film of hydrargillite $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
 (b) Passivation by a film of Böhmite $Al_2O_3 \cdot H_2O$

proper thermodynamic analysis one has to know exactly in which form Al_2O_3 is present (which is rarely known), or to take into account at least 5 Pourbaix diagrams, i.e. 5 thermodynamics for Al in aqueous solution. The possibility⁴ that Al can make hydrides and introduce additional thermodynamics has been (perhaps unrightly) ignored in this paper.

These differences in the properties of the oxides forming a layer on Al are not only of academic interest. As we shall see later, the electrochemical behaviour of Al in real situations, especially in neutral electrolytes, is governed by the properties of these oxide films. Since their structures and even the composition, can be complex, depending on solution composition, temperature, ageing, etc., it is not surprising that the same sample of Al often produces different and often irreproducible anodic behaviour.

The open circuit behaviour of aluminium

Inspection of Pourbaix diagrams shows the corrosion instability of Al in aqueous solution for practically all pH values. For the pH = 4-9 region if hydrargillite is the reaction product, or the pH = 4.5-6.5 region if böhmite is the product, one can expect an increased corrosion stability, compared to the corrosion at other pHs due to the passivation of the surface by oxide film. The rate of corrosion, and also the effectiveness of passivation depends very much on pH, temperature and solution composition. An example¹ of the corrosion rate dependence of Al on pH in Cl^- ions containing solutions is given in Fig. 3. This is corrosion with H_2 evolution and it was measured at potentials taken spontaneously after some time after the immersion of Al into the solution.

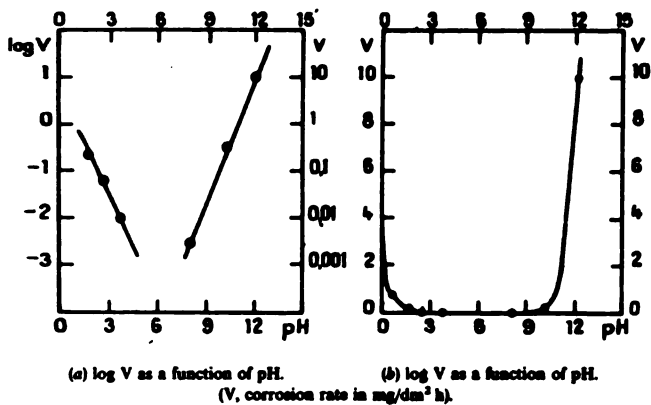


Fig. 3. Influence of pH on the corrosion rate of aluminium

This open circuit, or stationary, or corrosion potential depends on pH, as depicted by the graph shown in Fig. 4. It

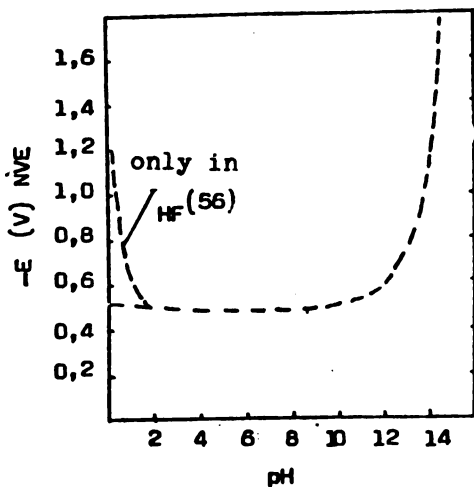


Fig. 4. Open circuit potential of aluminium as a function of pH

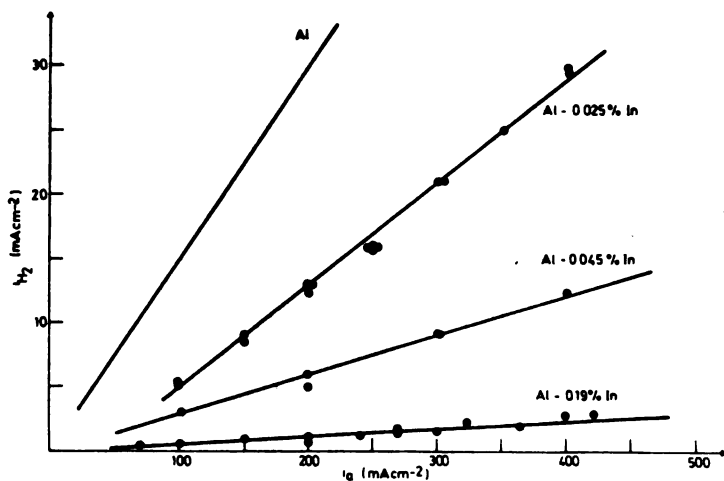


Fig. 5. Rate of hydrogen evolution as a function of anodic current density for aluminium and its alloys (the negative difference effect)

it is dissolved electrochemically producing the external flow of electrons while the quantity of Al equivalent to H_2 evolved is lost by local corrosion. Hence, the anodic current efficiency is always less than 1 and practically independent of current density.

In alkaline solutions, however, H_2 evolution follows the normal Wagner-Traud behaviour (i.e. positive difference effect), and the current efficiency, due to rather intensive open circuit corrosion is much smaller than 1 at small current densities, approaching unity at higher current densities.

The negative difference effect, and many other properties are related to the existence of the oxide film.

There is ample literature on the properties, structure and conditions for obtaining oxide films on Al, which can be used for various purposes¹⁰. So, by anodization in citrate, borate and similar electrolytes, one can obtain a compact barrier-type oxide film, able to sustain several hundred volts

before its breakdown. They are suitable for use in electric condensers and similar devices. On the other hand in sulphuric or oxalic acid one obtains thick porous films suitable for colouring and good for corrosion protection. The thickness of these films can be several thousand monolayers of oxide and are composed of two or more layers, the closest one to the metal surface being usually of the barrier type. The structures of these layers are schematically presented by the well known Alcoa model with hexagonal pores or by the more recent Murphy-Michelson model¹¹ shown in Fig. 6.

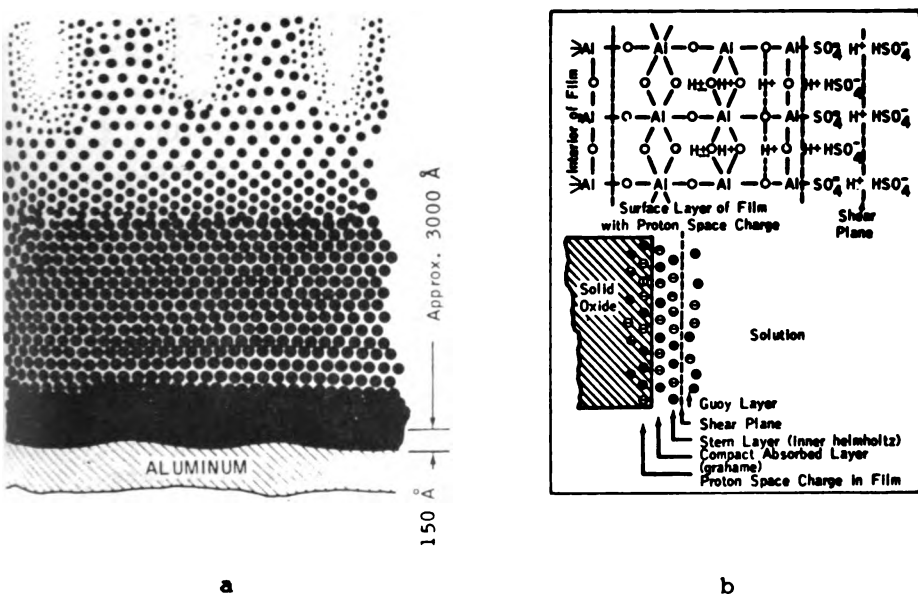


Fig. 6. (a) Murphy-Michelson model of the porous aluminium oxide layer
 (b) Possible ionic arrangement at the aluminium oxide film-electrolyte interface

Even though we are now not going to analyze the properties of thick Al oxide films obtained by anodization, there

should be stressed that open circuit potentials are very much dependent on solution composition, the time elapsed after immersing Al into the solution, or interruption of the polarizing current, Al composition, impurities in the metal, etc. However, in all cases these potentials are very far from the reversible potentials, in some cases being more positive up to more than 1 V. In alkaline solutions these differences are smaller, but corrosion is more severe.

The negative difference effect

When speaking about the corrosion of Al one has to point out that in the neutral pH range Al, together with some other metals having an oxide film at the metal-solution interphase (e.g. Mg, stainless steel, etc.), behaves anomalously when polarized anodically. Namely, like in most corroding electrochemical systems, following the Wagner-Traud interpretation of the mixed, or corrosion potential, one would expect the decrease of the rate of the H_2 evolution reaction⁷. Since the expected behaviour would mean a positive difference between the open circuit H_2 evolution rate, or E_{corr} , and the one during anodic polarization, this experimentally easily observed effect is known in Russian literature⁸ as the positive difference effect, and represents the normal Wagner-Traud behaviour. On the contrary, in the case of Al, and some other metals, this difference is negative, i.e., the larger the anodic polarization, the larger is the H_2 evolution rate. This is illustrated by the graph⁹ shown in Fig. 5.

A rather interesting experimental fact is that in most cases there is a linear relationship between the H_2 evolution rate, i.e. the negative difference effect and the anodic current density. A good explanation of the anodic dissolution mechanism should include explanation of this phenomenon. Needless to say, the existence of the negative difference effect means that during the anodic dissolution of Al only a part of

is an important phenomenon related to the protective properties of oxide films, which should be mentioned. Namely, in the presence of Cl^- and some other ions the protective passivating properties are disturbed at a certain electrode potential by local anodic attack with the formation of pits¹. Therefore, this characteristic potential when the anodic current starts enlarging is of importance for avoiding the pitting corrosion of Al and is often referred to as the pitting potential. An illustration of that¹² is given in Fig. 7. It shows the effect of different ions on the value of the pitting potential.

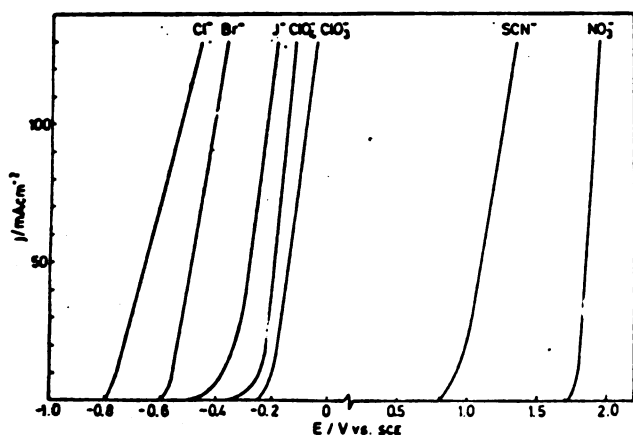


Fig. 7. Potentiodynamic curves for aluminium (IR drop not corrected) in different electrolytes

However, the concept of the pitting potential is somewhat obscure since it is not only the type but also the concentration of ions which is of importance. In some cases, depending on the Al alloy composition, the increase of the anodic current is followed by fairly uniform dissolution, i.e. without pits. For practical use in corrosion protection technology this perhaps might be sufficient.

Transient behaviour

It can be illustrated by a set of cyclic voltammograms obtained on pure Al in 2M NaCl solution as depicted by Fig. 8.

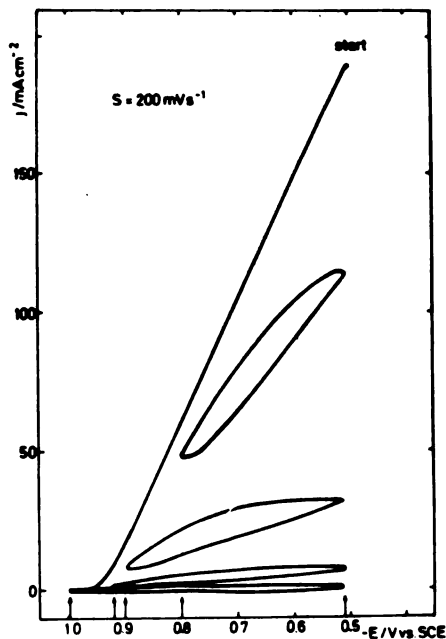


Fig. 8. Cyclic voltammograms for aluminium in 2M NaCl solutions for different cathodic limits.

The difference between the voltammograms shown is only in the value of the cathodic limit of the voltammograms, the highest polarization curve representing the single sweep, starting after holding the electrode at the most positive potential value for 15 minutes.

A characteristic feature of this diagram is that it shows passivating effects if the electrode is allowed to go negative, and an activating effect if the electrode is kept for some time at positive potentials.

The similar, rather unusual behaviour shows the potential response to galvanostatic pulses as can be seen from the osciloscopic recordings¹³ shown in Fig. 9. One can distinguish and

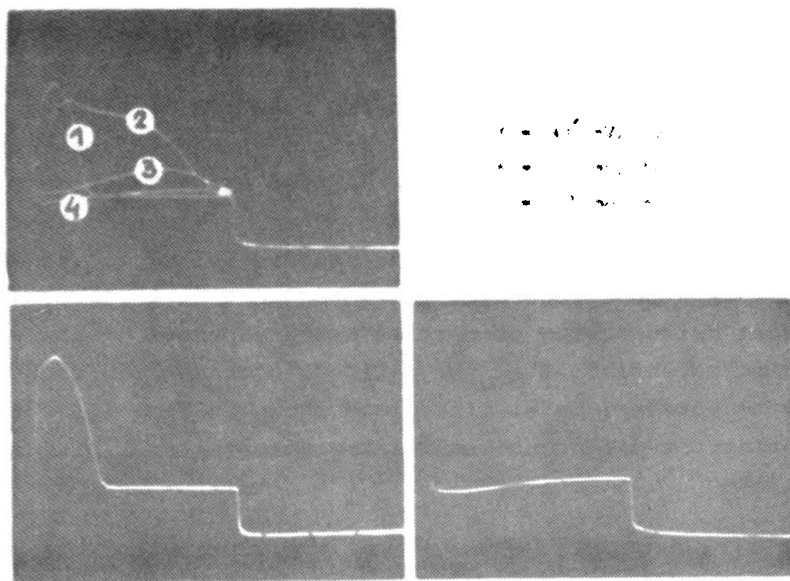


Fig. 9. Galvanostatic transients for non-activated Al-Ga(0.2%) alloy (a) several successive pulses; (b) the first pulse; (c) the fourth pulse

record the potential of the peak or of the quasi steady state. Also, since the surface seem to be dependent on the actual electrode potential (or anodic current density applied) it is of interest also to record galvanostatic transients of the pulses superimposed on the constant anodic current. Then, the potential recorded should correspond to the same state of the surface. Namely, if we assume that the potential changes observed are due to the changes of the properties or the oxide film, then the initial overshooting means a larger passivating (or inhibiting) effect of the oxide formed at the open circuit or at the same current densities. At larger current densities the passivating properties of the oxide seem to vanish, which might be the main reason for the successful "activation" process at high current density. It has also been shown¹⁴ that the pulsating regime of

the anodic dissolution process is beneficial in decreasing the anodic polarization.

In a rather comprehensive study of the anodic behaviour of Al in a buffered acetate solution of pH = 5.25 Valand¹⁵ realized the problem of the existence of different oxide films at different potentials interfering with the measured polarizations and devised a particular technique for determining the reaction rates of both the anodic and cathodic reaction by keeping potentiostatically the electrode at a certain prechosen stabilizing potential, for 24 hours so that a defined oxide layer corresponding to that potential could be formed. Then, he assumed that, by applying potentiostatic anodic and cathodic pulses to all electrodes the polarizations recorded, corresponded to the electrode covered with the oxide having properties which depended on the value stabilizing potential, i.e. the defined thickness. By such a technique he obtained Tafel line plots shown in Fig. 10, which were different for different stabilizing potentials.

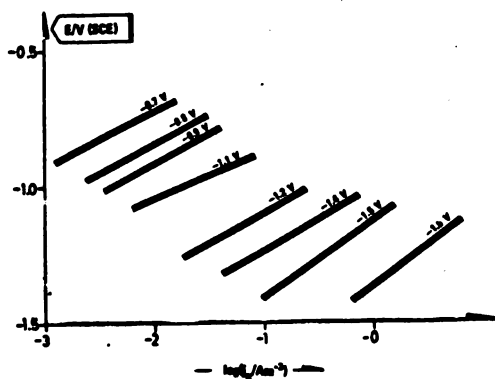


Fig. 10. Anodic Tafel curves for electrodes stabilized at different potentials (indicated by numbers in the figure)

As can be seen, the more negative was the stabilization potential, the larger was the rate of the anodic reaction. Valand assumed that this was due to the thinning of the oxide

film when the potential was more negative. Thermodynamically, we should expect the oxide to vanish at potentials more negative than -2.05 V (SCE). Taking the intersection points of the Tafel lines with the stabilization potentials as the measure of the anodic rate at different potentials Valand obtained the diagram shown in Fig. 11.

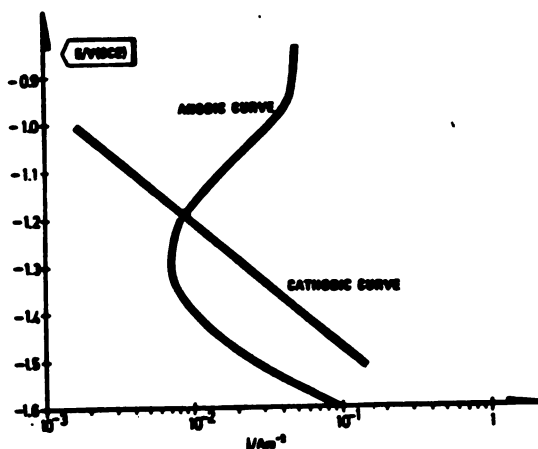


Fig. 11. The stationary potential-current density curves for 99.999% Al at $\text{pH} = 5.25$

It comes from that analysis that the slowest anodic reaction was in the range of -1.3 V, i.e. hindrance of the anodic reaction was the largest by oxides formed at these potentials. This is in accord with our findings¹² that allowing the electrode to come spontaneously or potentiostatically to this potential range led always to partial electrode passivation.

The changes that occur during the transients can also be illustrated by potentiodynamic curves for Al shown in Fig. 12 obtained by Rozenfeld et al.¹⁶ showing the very large dependence of the shape of the active parts of the curves on the sweep rate and concentration of Cl^- ions.

From all that one can draw a general conclusion that in the range of potentials in which Al dissolves anodically, and also when polarized cathodically with H_2 evolution, that the Al sur-

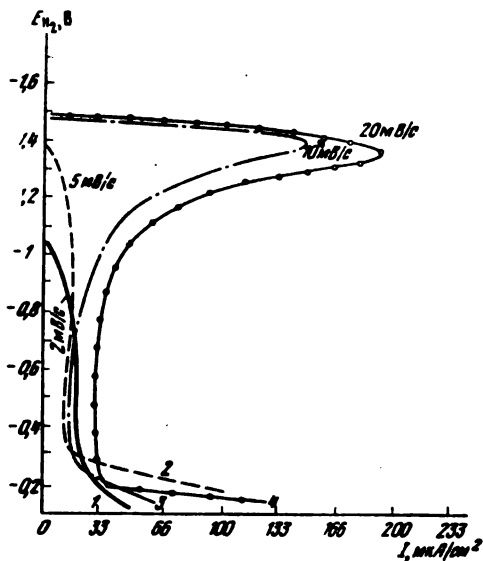


Fig. 12. Dependence of the rate of anodic dissolution of aluminium on the sweep rate

face seems to be covered all the time with an oxide layer, the properties of this layer being dependent on many factors.

Steady state polarizations

The results of transient measurements indicate that the potential of an Al electrode depends very much on time and the previous history of the electrode. Nevertheless, the stationary polarization curves can be determined. After careful correction for the ohmic drop almost horizontal, i.e. potential independent, polarization curves were obtained as shown in Fig. 13. In some cases ¹⁷ even a negative anodic slope was observed such as that shown in Fig. 14. The appearance of the unexpected and unusual negative anodic slope for the largest anodic polarizations, meaning formally the negative overall reaction resistance, can

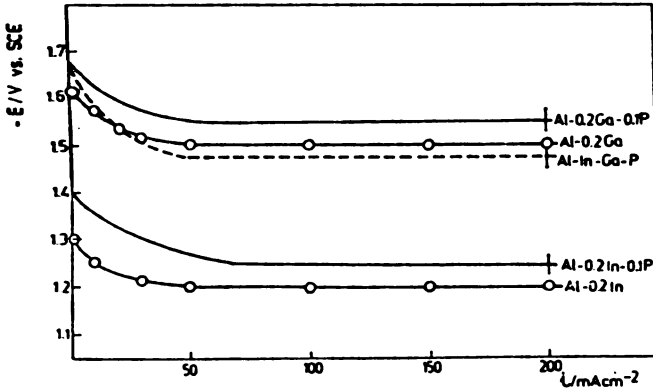


Fig. 13. Potential-anodic current density curves for different aluminium alloys in 2M NaCl (corrected for IR drop)

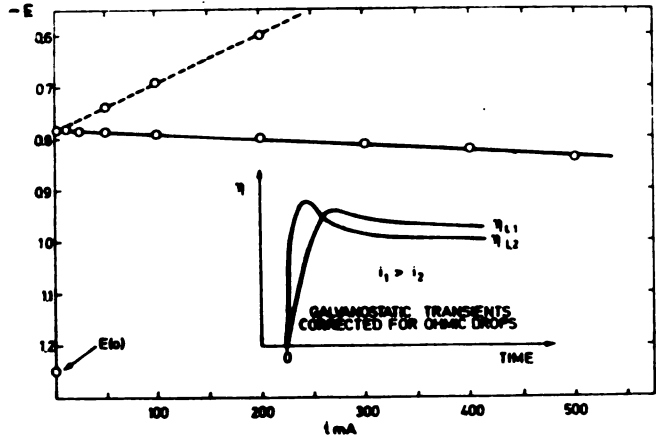


Fig. 14. Anodic polarization curves for Al in 2M NaCl measured (dashed line) and corrected (full line) for IR drop

also be seen on the diagram of steady state polarizations constructed by Cowan and Harrison¹⁸ from their impedance measurements.

The characteristic of the anodic polarization curve is an unstable, steep part at current densities lower than ca 1 mA cm^{-2} , where the passivating oxide probably forms spontaneously, and the range of higher current densities, usually shown in graphs having more or less stable and flat characteristics.

Similar results were obtained by Vielstich and his group¹⁹ as shown in Fig. 15.

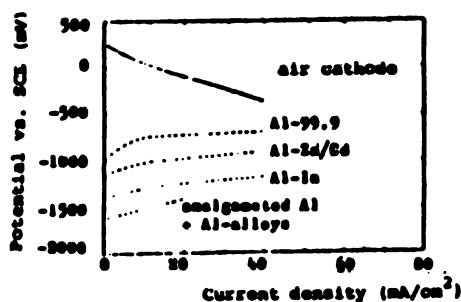


Fig. 15. Current density-potential plot for different Al-anodes in $3\text{M NH}_4\text{Cl} + 10\%$ citric acid, 20°C

In alkaline solutions the situation is similar except that the corrosion rates are much higher, the potentials are more negative and there is no negative difference effect, as in neutral solutions.

An overview of the behaviour of Al in alkalies can be obtained from the results of Koshel et al.²⁰ presented in Fig. 16.

Similar results were obtained by others, e.g. in the Lawrence Livermore Labs²¹, Hoepecke²², and other laboratories²³.

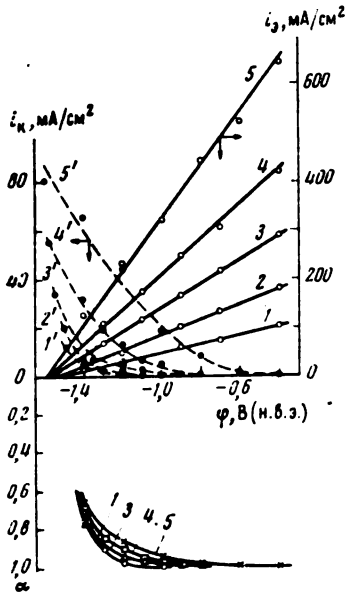


Fig. 16. Dependence of the anodic dissolution rate, i_3 , rate of corrosion, i_k , and dissolution efficiency, α , on potential in 2M KOH for different temperatures: 1-5 is for 25, 35, 45, 55 and 70°C respectively

Influence of additives

When looking for the effects of additives on the Al-electrolyte system one can make a distinction between adding into the metal phase, i.e. alloying or having impurities in Al, and having additives in the electrolyte, even though, as shown later, in some cases there is not much difference.

In our laboratory there has been a lot of research effort put into studying the effects of alloying Al with small amounts of Ga and In.^{9,24,25} Typical examples of the effects that the presence of these elements can produce, are shown in Figs. 17 & 18.

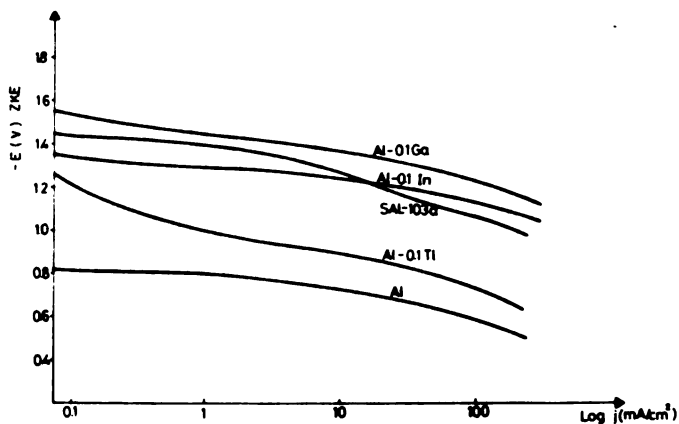


Fig. 17. Potential-current density diagram for pure Al and alloys with Ga, In and Tl

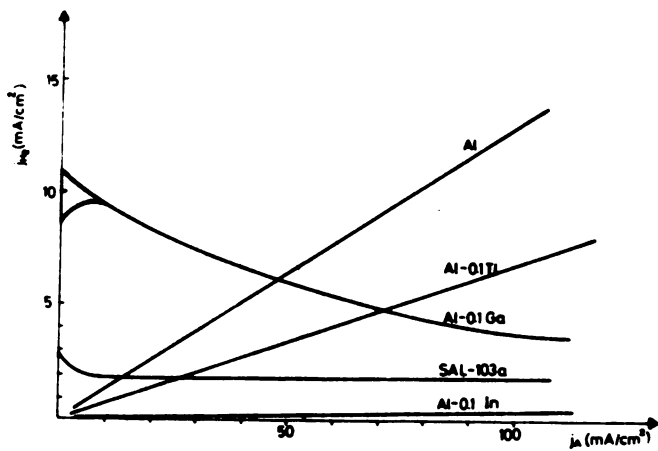


Fig. 18. Negative difference effect for Al-alloys

The main beneficial effects are the shift of the electrode potential, both at open circuit and under polarization, closer to the reversible potential for up to 500 mV and decrease of the negative difference effect. Unfortunately, the open circuit corrosion rate is somewhat increased, for larger Ga content even up to several tens of mA cm^{-2} .

These results were the impetus for further more elaborate research in trying to make use of Al as an electrochemically active anode material.

The presence of Ga seems to be beneficial for Al in alkaline electrolytes as well. This can be seen from the polarization curves reported by Morris²⁶ for the Reynolds Rx 808 alloy containing 0.13% Ga and presented schematically in Fig. 19.

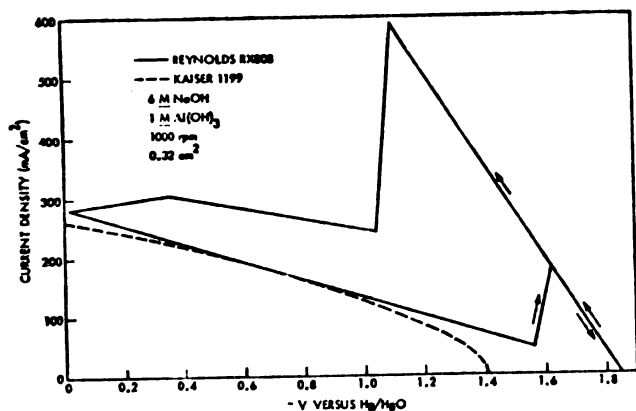


Fig. 19. Polarization curves for aluminium (Kaiser 1199) and Al-Ga alloy (Reynolds Rx808) in alkaline electrolyte at 35°C

Both, the open circuit potential and polarization curve are shifted into the negative direction, compared to that for pure Al. However, the open circuit corrosion rate was increased from ca. 80 mA cm^{-2} to 500 mA cm^{-2} . The increase of temperature

decreases the polarization so that at 60°C at 800 mA cm⁻² the electrode potential is ca. -1.5 V (vs. Hg/HgO).

However, it is not the very presence of the alloying component that is important, but rather the thermal and other treatments of the alloy. Since the solubilities of many elements in Al are rather low, with a tendency to build intermetallic compounds, which might accumulate as the separate phases (e.g. at grain boundaries), the necessity to properly control the alloy preparation is obvious. In our experience this is one of the most important reasons for the irreproducibilities often observed.

The presence of the components, e.g. Sn, Fe, according to Valand¹⁵ do not seem to affect the anodic but affect the H₂ evolution reaction, as shown in Fig. 20a and 20b.

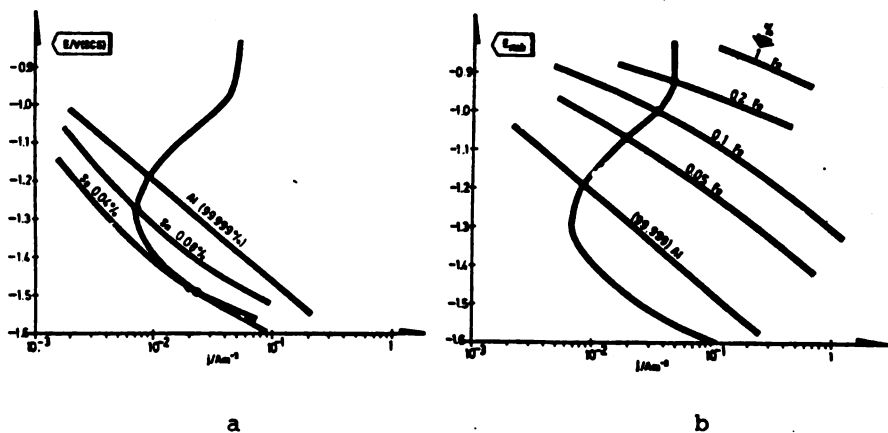


Fig. 20. The stationary potential - cathodic current density curves for pure and alloyed Al in pH = 5.25; (a) alloyed with Sn; (b) alloyed with Fe

As can be seen the presence of Sn inhibits H₂ evolution, while that of Fe enhances the H₂ evolution reaction.

However, according to our experience, the presence of impurities in technical grade Al has a negative effect on

open circuit potential anodic polarization, and corrosion in 2M NaCl.

In an attempt to find out which component in Al is the most detrimental, the Fe^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions were added into the solution. As seen in Fig. 21. the presence of copper is very dangerous.

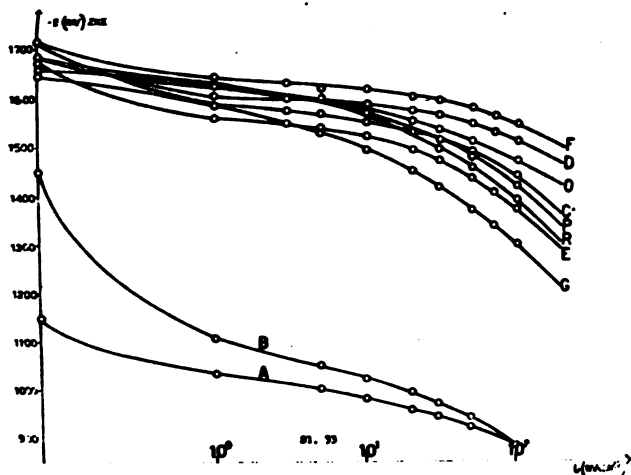


Fig. 21. Anodic polarization curves in 2M NaCl solutions (not corrected for IR drop). A.- Al(pure)-0.2 Ga-0.1 Cu; B.- Al(pure)-0.2 Ga - 0.005 Cu; C.- Al(pure) -0.2 Ga - 0.005 Fe; D.- Al(pure) - 0.2 Ga - 0.1 Fe; E.- Al(pure) - 0.2 Ga (quenched from 560°C); F.- Al (pure) - 0.2 Ga (fast cooled on metal plate); G.- Al (techn.) - 0.2 Ga; O.- Al(t) - 0.2 Ga - 0.01 Zn; P.- Al(t) - 0.2 Ga - 0.03 Zn; R.- Al(t) - 0.2 Ga - 0.05 Zn

Similarly, Morris²⁶ reports an increase of the anodic polarization when impurities were introduced into the alkaline electrolyte by dissolving into it a certain amount of less pure Al.

On the other hand, the presence of other ions in the solution might have a beneficial effect as well. We have found for neutral, and Bonnstedt²⁷ for alkaline solutions that the addition of Ga^{3+} ions to the electrolyte has a similar effect as

alloying Al with it.

Similarly, the presence of stannate ions in solution has an inhibitory effect on corrosion, while the accumulation of aluminate ions as the reaction product somewhat increases polarization and makes passivation easier²⁶.

Impedance measurements

In order to find out whether the impedance method can provide some data on the electrode capacities and hopefully obtain some insight into the properties of the probably always present oxide layers, the impedances of anodically polarized Al electrodes were measured. The measurements were carried out with an extra pure Al electrode in NaCl solutions of different concentrations²⁸ and also in alkaline electrolytes used for obtaining polarization curves shown in Fig. 22.

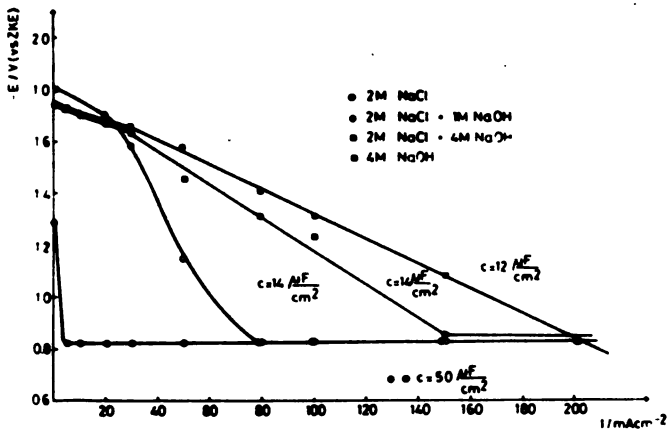


Fig. 22. Steady state anodic polarization curves for Al in chloride solutions of different pH

typical complex plane diagrams for the Al electrode in 1M NaCl for several constant anodic current densities are shown in Fig. 23.

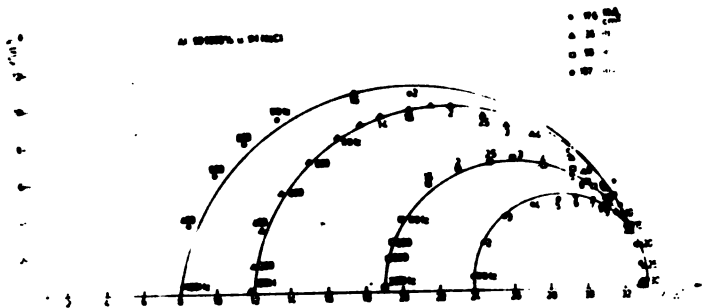


Fig. 23. Complex plane diagrams for Al electrode for different steady state anodic current densities

From the diagram which exhibits an extraordinary regular semi-circular shape, the Faradaic resistivities, θ , and double layer capacitances, C_{DL} , can be elucidated. Only on the diagrams for the smallest concentration a second small and less regular semi-circle appeared. The θ and C_{DL} values calculated from these diagrams are shown in Figs. 24 and 25, as a function of the current densities for different concentrations of NaCl (10^{-2} -2 M). As seen, there is a hyperbolic relationship between θ and i . On the other hand double layer capacitances are practically independent of the current density, being about $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, except for the lowest concentration when it drops down to about $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. It is of interest to note that these C_{DL} values are related to the state of the electrode surfaces corresponding to the "horizontal" parts of the polarization curves in neutral solutions. In more alkaline solutions, when there is a marked difference in the behaviour of the polarization curve between the lower and higher current density regions, as shown in Fig. 22., the C_{DL} values

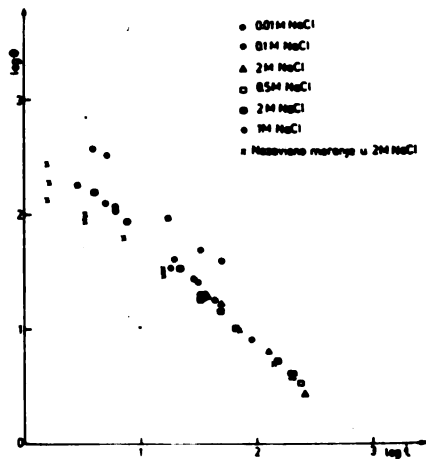


Fig. 24. Dependence of the Faradaic resistance, θ , of Al electrode on the anodic current density

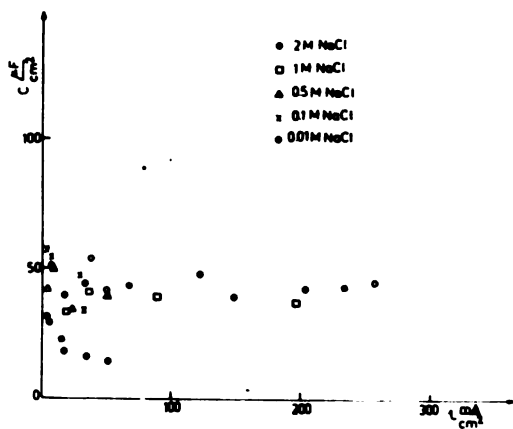


Fig. 25. Electrode capacitances of Al electrodes for different anodic current densities and NaCl concentrations

are much smaller at the descending parts of the curves, as indicated by the corresponding numbers on the same graph. Lower C_{DL} values indicate the existence of a thicker oxide layer at lower current densities.

As said, the dependence of the Faradaic resistance, θ , on the current density is hyperbolic. This is possible only if the polarization is independent of the current density.

$$E - E(o) = \text{const} = \frac{\alpha}{\delta} x l = \theta x l$$

where δ is the thickness of the oxide layer and α its conductivity. This relation might be valid if the anodic reaction rate is controlled by the ionic transport through the oxide layer. On the other hand, if the reaction is charge transfer controlled, a relation of the type

$$i = k_o \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_o) \right]$$

should be satisfied. But it does not produce the hyperbolic relation of θ vs i . Similarly, Mott-Schottky field dependent ionic transport through very thin layers should satisfy a relation of the type

$$i = \frac{\alpha}{\delta} \exp \left[\frac{k(E - E(o))}{\delta} \right]$$

However, it also produces a logarithmic relation between the polarization and current density as in the case of the charge transfer relation given above, i.e. it is not hyperbolic. On the other hand there is a difficulty in correlating the current independent C_{DL} values of about $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ with the properties of the oxide film, especially if one has to assume that either α and δ are constant, or that the α/δ ratio is constant.

The anion adsorption model of the activation of the anodic reaction

The activating effect of anions shown in Fig. 6. otherwise known to be specifically adsorbed on metal surfaces, obviously can be related to their absorptive properties. There are many suggestions that these anions attack the oxide layer, and by dissolving them at some particular spots leads to pitting, i.e. non-uniform dissolution. However, the adsorption of anions can produce the redistribution of charges in the double layer which might be detrimental for the overall process. Indeed, such a possibility is a real one and a model of the possible effects of anion adsorption is given¹² in Figs. 26-28.

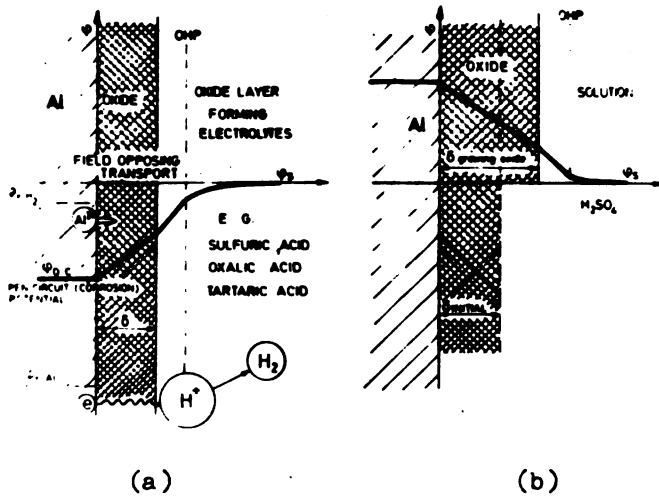


Fig. 26. Change of the electric field sign effect of the adsorption of chloride ions in the anodic dissolution of aluminium, a model. Potential distribution through the interphase when oxide layer forming electrolytes are used (a) at open circuit potential; (b) during anodic polarization

Fig. 26a represents inner potential (ψ) distribution through the interphase in the usually used electrolytes for the anodization of aluminium. As seen (Fig. 26b) only when the potential becomes very positive does the ionic transport through the oxide layer become field assisted and the oxide film can grow. Otherwise, at open circuit (Fig. 26a), the field opposes ionic transport and the dissolution rate, i.e. corrosion, is small.

In the presence of Cl^- ions the adsorbed (or perhaps absorbed) ions, as shown in Fig. 27. can change the whole potential distribution picture and by changing the direction of the electric field through the oxide layer increase the dissolution rate by field assisted transport both at the open circuit potential (Fig. 27a) and even more when anodically polarized (Fig. 27b).

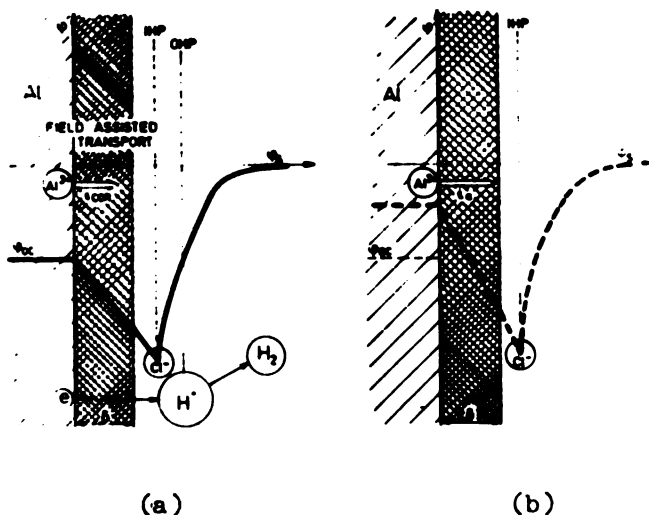


Fig. 27. The same as Fig. 26 but in chloride ion containing solutions. Adsorbed (or absorbed) negative ions change the field sign inside the surface layer

The rather unusual hyperbolic dependence of θ on i (i.e. independence of the anodic dissolution rate on polarization) or even the negative apparent reaction resistance can also be visualized qualitatively by the same model, as shown in Fig. 28.

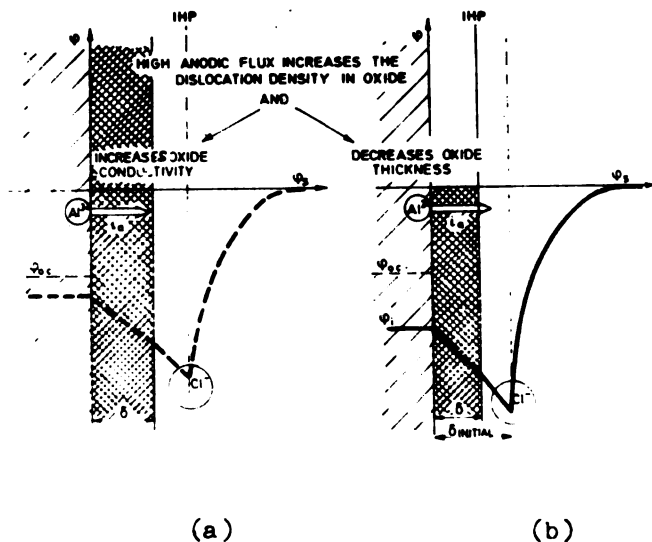


Fig. 28. At high anodic current densities the structure of the surface layer can differ considerably from the equilibrated layer structure leading to the increased conductivity (a) or decrease of layer thickness (b) or combination of both

Namely, with the increase of the anodic current density, the ionic flux through the layer increases. This might lead to: (a) an increase of the ionic conductivity, κ , due to the increase of lattice irregularities, and (b) an increase of the rate of oxide dissolution at the oxide-solution interface for the same reasons, which should result in a decrease of the stationary state oxide thickness, δ . Hence, the model can explain, at least qualitatively, the observed behaviour.

An additional feature of this model is that one can assume that it is the Al^{+} ions which migrate through the layer. Then,

their reaction with H_2O and H_2 formation is the logical explanation of the negative difference effect and its remarkable linearity with the overall anodic current density. However, a more elaborate quantitative treatment of this model is necessary, and will be attempted in the near future. It is needless to say that the same model can be applied to the well known activation of passive iron by halide ions.

Acknowledgment: The authors wish to express their thanks to Mr. S.K. Zečević, Miss Lj. Gajić and Mrs. Lj.D. Atanasoska who carried out most of the experimental work mentioned in this paper as coming from our laboratory, some of which has not been published yet elsewhere.

REFERENCES

1. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, Cebelcor, Brussels 1966 pp 168-175
2. A.R. Despić, D.M. Dražić, S.K. Zečević, T.D. Grozdić, "Power Sources 6", Academic Press, London - New York 1977, p 361;
D.M. Dražić, A.R. Despić, S.K. Zečević, M. Atanacković, I. Ilić, "Power Sources 7", Academic Press, London - New York 1979, p. .
3. J.F. Cooper, E.L. Littauer, Mechanically Rechargeable Metal-Air Batteries for Automotive Propulsion, 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, August 20-25, 1978, San Diego California
4. G.G. Perrault, J. Electrochem. Soc. 126, 199 (1979)
5. B. Jovanović, Master Thesis, University of Belgrade 1979
6. M.E. Straumanis, Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 102, 305 (1955)
7. K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer, Berlin 1901
8. N.D. Tomashov, "Theory of Corrosion and Protection of Metals" Izd. Akad. Nauk. SSSR (in Russian); English transl. publ. by the MacMillan Co., New York, 1966
9. A.R. Despić, D.M. Dražić, M.M. Purenović, N. Ciković, J. Appl. Electrochem., 6, 527 (1976).
10. J.W. Diegle, T.C. Downie, C.W. Gouldine, Chem. Rev., 69, 365 (1

11. As cited in: "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", (A.J. Bard Ed.), Vol. VI, Marcel Decker, New York 1976, pp 112-113
12. D.M. Dražić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, A.R. Despić, "The Effect of Anions on the Electrochemical Behaviour of Aluminium", Electrochim. Acta (accepted for publication); 31 ISE Meeting, Venice, Sept. 22-26, 1980, Ext. Abs. No. 30A
13. S.K. Zečević, Master Thesis, University of Belgrade, 1979
14. S.K. Zečević, Lj. Gajić, A.R. Despić, D.M. Dražić, Electrochim. Acta, 26, 1625 (1981)
15. T. Valand, "The behaviour of Al electrodes in aqueous solutions", Norwegian Defence Research Establishment NDRE/Publ.-81/1003; *ibid.* NDRE/Publ.-82/4001; T.Valand, G. Nelsson, Corrosion Sci. 16, 591 (1976); *ibid.* 17, 931 (1977)
16. I.L. Rosenfeld, V.P. Persianceva, V.E. Zorina, Zashchita Metallov, 15, 89 (1979)
17. A.R. Despić, D.M. Dražić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, 26, 173 (1981)
18. H.G. Cowan, J.A. Harrison, Electrochim. Acta, 25, 1153 (1980)
19. G. Hoffman, M. Ritschel, W. Vielstich, Proceedings of the I International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries, University of Bonn, July 9-11, 1979, p. 2
20. N.D. Koshel, A.N. Verba, O.S. Ksenzhek, Elektrokimiya, 12, 1615 (1975)
21. J.F. Cooper, Proceedings of the I International Workshop on Metal-Air Batteries, University of Bonn, July 9-11, 1979, p. 8

22. J. Ruch, *ibid.* p. 3
23. K.H.M. Kamel, S.A. Awad, A. Kassab, *J. Electroanal. Chem.*, 99, 121 (1979)
24. M.M. Purenović, A.R. Despić, D.M. Dražić, *Elektrokhimiya*, 12, 296 (1976)
25. A.R. Despić, Proceedings of the I International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries, University of Bonn, June 9-11, 1979, p. 9
26. J.L. Morris, *ibid.* p. 12
27. W. Böanstedt, *ibid.* p. 14
28. A.R. Despić, Lj.D. Atanasoska, D.M. Dražić, "Impedance of Aluminium in Chloride Solutions During Anodic Dissolution at High Current Densities", *Electrochim. Acta* (accepted for publ.)

UDC 541.138:546.11+

+546.621+546.34+546.46

Conference Paper

HYDROGEN EVOLUTION DURING OPEN-CIRCUIT CORROSION AND ANODIC POLARIZATION OF Al, Mg AND Li⁴

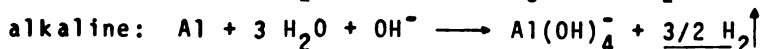
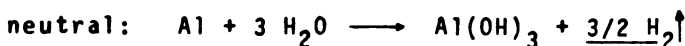
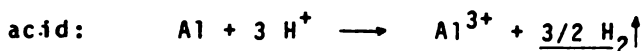
F. Barz and W. Vielstich

Institute of Physical Chemistry, University of Bonn, FRG

Light metal electrodes are attractive for the development of reactive metal/air batteries despite of open-circuit corrosion and parasitic hydrogen evolution during anodic polarization. The reasons are the rather negative o.-c. potential promising a high cell voltage and the high energy density expected from the low specific weight.

I. CORROSIVE AND PARASITIC HYDROGEN EVOLUTION AT ALUMINUM

Due to its un noble character aluminum corrodes in aqueous solutions, under hydrogen evolution. The o.-c. corrosion depends on the pH and may be written in the simplified form:



These equations imply already different corrosion rates due to the fact, that in alkaline and acid electrolyte the reaction products are soluble, whereas in neutral electrolyte the insoluble Al(OH)₃ will prevent further corrosion.

⁴ Based on an invited lecture presented at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

The most clearly arranged and complete presentation of the stability and solubility equations of aluminum and its oxidation products is given by the potential/pH equilibrium diagram after Pourbaix /1/ (see also D. Dražić: The Electrochemistry of Aluminum, these proceedings). Perrault has modified this diagram by taking aluminum hydrides into account /2/.

The theoretical domains of immunity, corrosion and passivation (by a layer of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hydrargillite)) at 25°C are shown in Fig. 1 (after Pourbaix).

Chatalov /3/ has studied the rate of corrosion in dependence of the pH for several buffered solutions. His results are depicted on a linear and on a logarithmic scale in Fig. 2 and confirm the statements made above about the rates of corrosion.

With reference to the rate of corrosion, our group at the Bonn University was mainly interested in the (unfortunately disadvantageous) influence of additives to "neutral" electrolytes, which had been selected for other reasons (improved performance of neutral electrolyte aluminum/air batteries). Some of our results are shown in Fig. 3. For comparison the rate effected by hydrochloric acid is also shown in this plot. The strong difference between the case of hydrochloric and perchloric acid can be understood because of the general tendency of oxygen rich compounds (like sulfate, phosphate, chromate, nitrate, etc.) to stabilize or intensify the passivation layer and hence decrease the rate of corrosion. Halide ions generally support the formation of pores in the oxide layer.

The following table shows the influence of sulfate on the coulomb efficiency of Al 99.9 and an Al-In alloy in $3\text{M NH}_4\text{Cl}$ electrolyte plus 10% citric acid, under a load of 20 mA/cm^2 .

ELECTRODE (c.d.: 20 mA/cm ²)	ELECTROLYTE	CELL VOLTAGE	COULOMB EFFICIENCY
Al 99.9	3M NH ₄ Cl + 10% citric acid	0.65 V	0.77
	2M NH ₄ Cl + 0.5M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 10% citric acid	0.65 V	0.79
Al-In(0.1%)	3M NH ₄ Cl + 10% citric acid	1 V	0.44
	2M NH ₄ Cl + 0.5M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 10% citric acid	1 V	0.62

For a complete Al/air cell the loss of water due to corrosion is a minor problem, as the loss by water evaporation through the porous cathode and by water consumption during the formation of the gel-like reaction product is much higher. For a 160 ml cell we found a loss of water due to:

corrosion: 1.5% (calcul. from the H₂ evolution)
 evaporation: 12.5% (experimentally determined)
 Al(OH)₃ formation: 5 % (calcul. from the reaction eqs.)
 gel formation: 5 % (estimated)

Kordesch /5/ has shown that aluminum can be protected against o.-c. corrosion in 5M KOH very efficiently by adding small amounts of tin (0.05M Na₂SnO₃) and mercury (0.001M) to the electrolyte. Furthermore he found, that the current efficiency under a load of 50 mA/cm² gets very close to 100% in a 6M KOH solution, if 5g K₂SnO₃·3H₂O and 5g K₃C₆H₅O₆·H₂O are added to 250 ml 6M KOH.

Våland /6/ has applied a potential step technique in order to separate the anodic (oxide forming or aluminum dissolution) and the cathodic reaction (hydrogen evolution) at aluminum under steady state conditions (potentiostatic control over several hours) in an acetate buffered "neutral" electrolyte. (For more details see paper of Størkesen, these proceedings.) He could clearly demonstrate how the corrosive hydrogen evolution is diminished by alloying with tin e.g., whereas impurities of iron increase the hydrogen evolution immensely.

II. CORROSIVE AND PARASITIC HYDROGEN EVOLUTION AT MAGNESIUM

As for aluminum, the stability and solubility of magnesium and its oxidation products can be seen most clearly in the potential/pH equilibrium diagram after Pourbaix /7/. Also in this case Perrault has modified the diagram, by including mono-valent magnesium and magnesium hydrides /8/. The theoretical domains of immunity, corrosion and passivation at 25°C are sketched in the potential/pH diagram of Fig. 4, after Pourbaix. In contrast to aluminum, magnesium passivates in alkaline solutions above pH=12, about.

Whitby /9/ has studied the o.-c. corrosion of Mg by measuring the hydrogen evolution in several electrolytes, some decades ago already. Some of his results are given in the following table:

Solution	Rates of Corr. of Mg 99.9 after 6 min	after 2 h	in 10 ⁻³ ml H ₂ /min after 24 ^h
1 N KCl	60	6.7	39
KBr	75	3.0	2.7
KI	65	2.7	1.5
K ₂ SO ₄	60	6.2	0.9
10 ⁻³ N KCl	75	0.8	-
KBr	85	1.3	-
KI	90	1.7	-
K ₂ SO ₄	85	0.8	-
10 ⁻³ N KOH, pH=12	80	0.8	-
sat. Mg(OH) ₂ , pH=11	80	1.3	-
dist. H ₂ O, pH=6.5	75	1.7	-

The results in this table include several surprising features:

- The 10⁻³N halide and sulfate solutions effect a higher initial rate of corrosion than the corresponding 1 N solutions.
- The initial rate of corrosion is higher in distilled water than in the 1 N halide or sulfate solutions.
- The rate of corrosion decreases with time in all the cases, except for the 1 N KCl solution, where the rate runs through a minimum after more than one hour.

- In comparison to the chloride and sulfate solutions, the bromide and iodide solutions effect higher rates of corrosion, except for the 1 N solutions.

Recently Bagshaw et al. /10/ reported on the anodic dissolution of several magnesium alloys in 3% NaCl solution. They performed a series of experiments, using rotating disc electrodes made of the magnesium alloys: AZ61 (6.5% Al, 1% Zn, 0.2% Mn), MN150 (1.5% Mn), AT61 (6% Al, 1% Sn), AP65 (6.3% Al, 4.8% Pb, 1% Zn, 0.2% Mn), MTA75 (5.1% Al, 7.1% Ti) and A5 (5% Al). Starting the experiments with an electrode potential of -2000 mV vs. Ag/AgCl, they found:

- The increase of anodic current coincides with the onset of pitting and increased rate of hydrogen evolution.
- The order of the pitting potentials of the alloys used is different for the cases of potentiostatic or galvanostatic control.
- The breakdown of the passivation layer by low current densities (under galvanostatic conditions) is associated with an excessive polarization of pure magnesium, in comparison to the alloys.
- The order of the curves, representing the current/time response of the alloys to a potential step from -2000 mV to -1400 mV vs. Ag/AgCl, changes drastically during the first 30 seconds.

Fig. 5 shows the hydrogen evolution rates from the above listed alloys in 3% NaCl at 22°C as a function of current density. The lowest rate - and hence the highest current efficiency - was obtained with the magnesium alloy AZ61 (6.5% Al, 1% Zn, 0.2% Mn).

In contrast to aluminum, magnesium shows an increasing rate of hydrogen evolution with increasing anodic polarization. This so called "negative difference effect" is well known, its interpretation is still in discussion. Several models have been suggested, such as the formation of monovalent magnesium (Petty et al., 1959), the breakdown of the passiva-

tion film (King, 1963), the formation of hydrides (Perrault, 1970) and a pitting model, including the formation of an intermediate $Mg(OH)^+$ -aquo complex (Wiesener et al., 1975).

Fig. 6 shows the magnesium anode efficiency in dependence of alloying with aluminum and zinc, given by Robinson /11/ for a Magnesium-Leclaché type cell, discharged on a 4 Ohm general-purpose intermittent test. The highest efficiency was obtained with an alloy containing 3% Al and 0.5-1 % Zn.

The behavior of the magnesium electrode in alkaline solution has been studied by Pelz et al. /12/. In order to operate the anode (which is usually covered with an oxide layer in alkaline media), they used perchlorate as activating additive. Disadvantageously this activation enhances the parasitic evolution of hydrogen, in principle.

III. CORROSIVE AND PARASITIC HYDROGEN EVOLUTION AT LITHIUM

Not many investigations dealing with the system Li/H_2O have been published so far. The most intensive studies have been reported by Littauer and Tsai /13-16/. They were the first who constructed a potential/pH equilibrium diagram of the system Li/H_2O based upon available thermodynamic and solubility data. The most important feature with respect to an application as or in a battery is the fact, that Li passivates above about $pH=15.5$, by forming a protective layer of $LiOH$ or a mixture of Li_2O and $LiOH$; this can be achieved experimentally by anodic polarization. e.g..

Fig. 7 shows the o.-c. corrosion rate measured as a function of temperature up to $60^{\circ}C$, by Littauer and Tsai /14/. The rate was obtained with a hydrogen gas measuring system, directly as a real-time corrosion rate, and expressed in terms of current density (10 kAm^{-2} is equivalent to about $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). During the time of preparing the measurements at elevated temperatures, the Li sample was protected by a passivation layer obtained by anodic polarization, in order to avoid "thermal runaway". Nevertheless it was difficult to maintain isothermal conditions for more than about half a minute at temperatures above about $45^{\circ}C$.

Transforming the results of Fig. 7 in an Arrhenius plot gave an apparent activation energy for the Li corrosion of $E_{act} = 15.5$ kcal/mol.

Fig. 8 shows the corrosion rate of Li as a function of the molar LiOH concentration at 25°C, experimentally determined by Littauer and Tsai /14/. The results suggest a linear relationship for the reaction of Li and H₂O. The extrapolation of the plot to zero corrosion points to a concentration of 5.41 M LiOH, which (makes sense, because it) is slightly above the maximum solubility of LiOH in H₂O at 25°C.

From evaluating these results and further measurements of the corrosion potential as a function of temperature, Littauer and Tsai could derive a semiempirical expression for the rate of corrosion under o.-c. conditions:

$$V_{oc} = (54.1 - 10 [\text{LiOH}]) \cdot \exp(25.04 - E_{act}/RT)$$

where 54.1 and 25.04 are semiempirical calibration constants, 10 the sum of the coordination numbers of Li⁺ (6, accepted) and OH⁻ (4, experimentally determined) in the respective aquo complexes and $E_{act} = 15.5$ kcal/mol, mentioned above.

Furthermore, Littauer and Tsai derived a rate equation for the general case of the parasitic hydrogen evolution reaction at a polarized Li electrode:

$$j_{H_2} = j_{cor} \exp(-\alpha nF(E-E_c)/RT)$$

with $j_{cor} = k(54.1 - 10 \text{ LiOH})$, $k = \text{constant}$ (at const. temp.) and E_c the open-circuit potential. (For further details see reference /14/.)

Littauer and Tsai have suggested a theoretical model of the dissolving lithium electrode, involving the diffusion of the soluble species through the oxide layer on the electrode and through the diffusion layer of the adjacent (flowing) electrolyte. From this model they could derive the relationship:

$$j - j_c = k \cdot t_p^{-1/2} \quad (k = \text{const.})$$

with j the net current density (anodic), j_c critical c.d. and t_p the time to passivation. This theoretical relationship is consistent with the empirical equation, found by Farmer and Webb /17/ for the passivation of zinc in flowing electrolyte.

Littauer and Tsai have studied the thickness of the oxide layer, by which the hydrogen evolution reaction is inhibited, as a function of temperature, flow rate of the electrolyte and position along the electrode in flow direction. Based upon this study they could calculate the current efficiency of the lithium anode as a function of current density and temperature. Fig. 9 shows the computed results (dashed curves) and the corresponding experimental curves (solid) in quite a good agreement. This figure demonstrates, that a reasonably high current efficiency can be obtained by applying a sufficiently high (temperature dependent) current density.

As the o.-c. and parasitic hydrogen evolution at aluminum, magnesium and lithium deteriorate the performance of these light metal electrodes and their applicability in batteries, the reaction mechanisms have to be understood, in order to achieve control of the current efficiency. So far there is some knowledge, especially in the case of lithium, but further investigations need to be done.

References

- /1/ M.Pourbaix, Atlas d'équilibres electrochimiques, Gauthiers-Villars, Paris 1963, p.139
- /2/ G.Perrault: A Review on the Thermodynamic of subvalent ion (Al^+ and Mg^+) and hydride equilibrium (these proceedings)
- /3/ A.Y.Chatalov, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 86 (1952) 775
- /4/ G.Hoffmann, Diplomarbeit, Bonn (1979)
- /5/ K.V.Kordesch, US patents 3,850,693 (1974) and 3,880,671 (1975)
- /6/ T.Våland, 160th ECS Meeting, Oct.11-16, 1981
- /7/ M.Pourbaix, Atlas d'équilibres electrochimiques, Gauthiers-Villars, Paris 1963, p.168
- /8/ G.Perrault, J.Electroanal.Chem., 51 (1974) 107
- /9/ L.Whitby, Trans.Faraday Soc., 29 (1933) 853
- /10/ N.E.Bagshaw, J.Thompson, S.Warrell, Power Sources Symposium, Brighton (1980), p.117
- /11/ J.L.Robinson, The Primary Battery, Vol.II, p.149, John Wiley, New York 1976
- /12/ R.Pelz, W.Gläser, K.Wiesener, J.Power Sources 1 (1976/7) 221
- /13/ E.L.Littauer, K.C.Tsai, J.Electrochem.Soc., 123 (1976) 771; 123 (1976) 965
- /14/ E.L.Littauer, K.C.Tsai, J.Electrochem.Soc., 124 (1977) 850
- /15/ E.L.Littauer, K.C.Tsai, R.P.Hollandsworth, J.Electrochem.Soc., 125 (1978) 845
- /16/ E.L.Littauer, K.C.Tsai, J.Electrochem.Soc., 127 (1980) 521
- /17/ E.D.Farmer, A.H.Webb, J.Appl.Electrochem., 2 (1972) 123

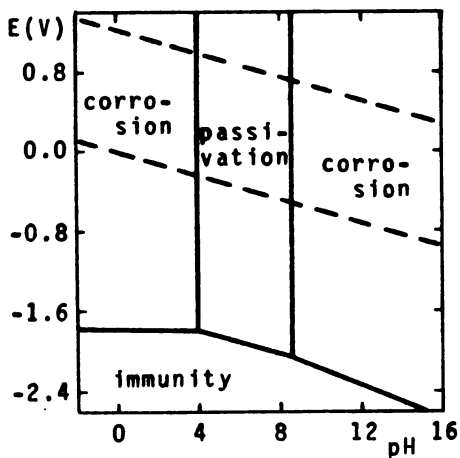


Fig. 1
Theoretical domains of immunity, corrosion and passivation of aluminum (by a layer of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, after Pourbaix) at 25°C
dashed lines: hydrogen and oxygen electrode, resp.

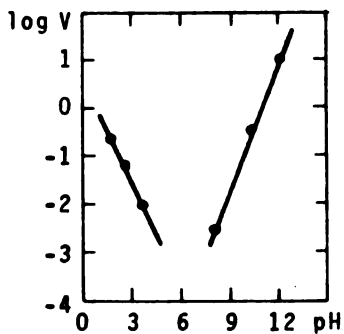


Fig. 2a

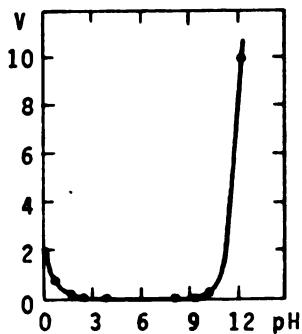


Fig. 2b

Fig. 2
pH dependence of the rate of corrosion V in $\text{mg Al} / \text{dm}^2 \cdot \text{h}$ (after Chatalov)

Fig. 2a: semilogarithmic plot

Fig. 2b: linear plot

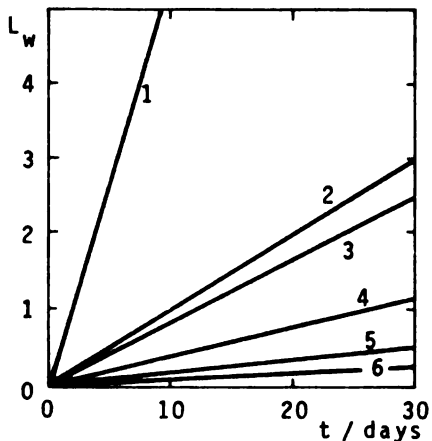


Fig. 3
Loss of weight L_w in $\text{mg Al} / \text{cm}^2$ in dependence of time at 20°C for different electrolytes:

- 1 = 2M HCl
- 2 = 2M HClO_4
- 3 = sat.tart.acid in 3M NH_4Cl
- 4 = 3M NH_4Cl + 10% citric acid
- 5 = 3M NH_4Cl
- 6 = 3M KCl

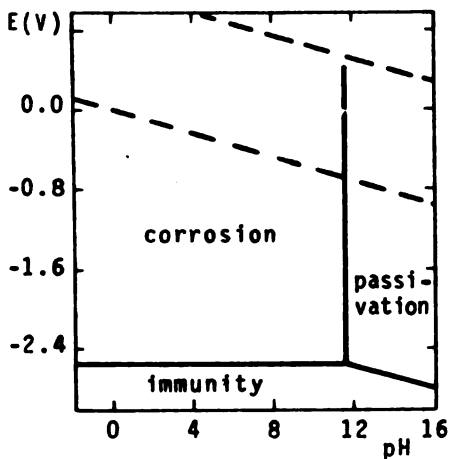


Fig. 4

Theoretical domains of immunity, corrosion and passivation of magnesium at 25°C (after Pourbaix)

dashed lines: hydrogen and oxygen electrode, resp.

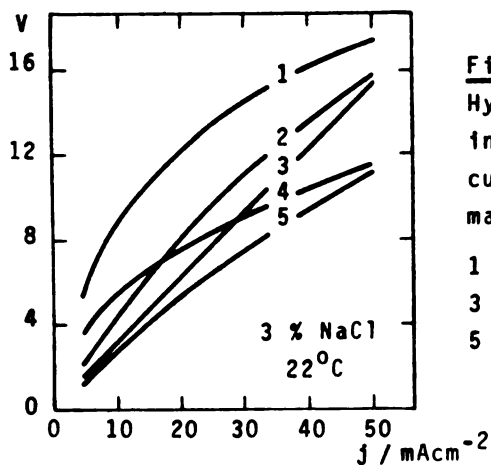


Fig. 5

Hydrogen gas evolution rate V in cm^3/min as a function of current density from different magnesium alloys (c.f. text)

- | | |
|-----------|----------|
| 1 = MTA75 | 2 = AT61 |
| 3 = MN150 | 4 = AP65 |
| 5 = AZ61 | |

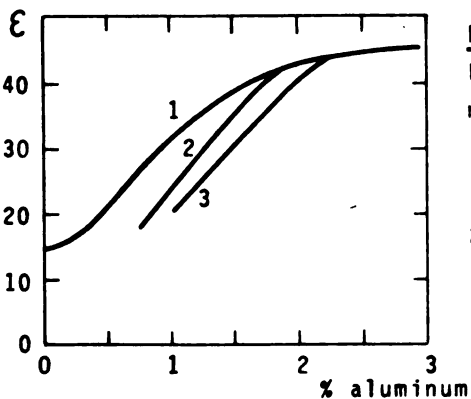


Fig. 6

Effect of alloy composition on magnesium anode efficiency ϵ in %

- | |
|-------------------------------|
| 1 = 0.5 - 1.0 % Zn |
| 2 = 1.5 % Zn |
| 3 = 2.0 % Zn |
| 1 to 3: 0.1-0.2% Ca, 0.05% Mn |

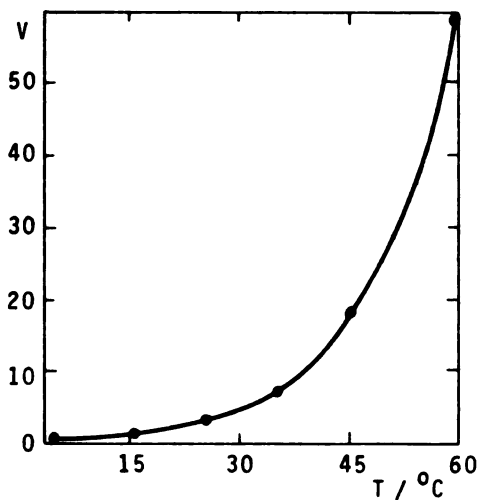


Fig. 7
Lithium corrosion rate V in kAm^{-2} as a function of temperature in 4.5 M LiOH

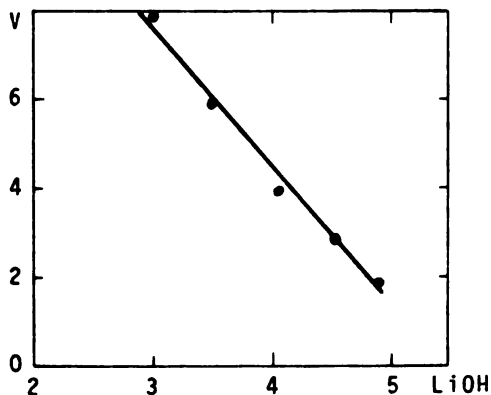


Fig. 8
Lithium corrosion rate V in kAm^{-2} as a function of the molar concentration of LiOH at 25°C

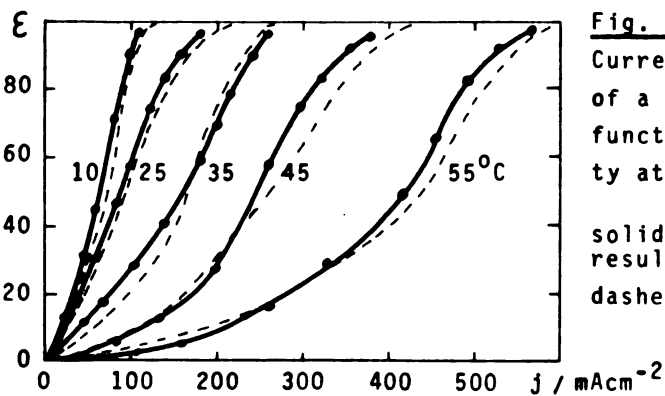


Fig. 9
Current efficiency ϵ in % of a lithium anode as a function of current density at various temperatures
solid curves: experimental results,
dashed curves: theoretical

ELECTROCHEMISTRY OF LITHIUM IN AQUEOUS ELECTROLYTES[†]

by

E. L. Littauer

**Lockheed Missiles & Space Company, Inc.
Lockheed Palo Alto Research Laboratory**

The discovery at Lockheed in the late 1960's that lithium could be used efficiently as an anode in aqueous solution prompted an extensive study of the electrochemistry of the metal in such solutions. In terms of the practical value of this work, Lockheed has developed over the years a number of battery systems in which lithium is coupled to an inert cathode at which hydrogen is evolved or alternatively hydrogen peroxide or another species is reduced and provides higher cell voltage. Another system involves a lithium anode and a solid cathode reactant such as silver oxide. To successfully develop these systems it was necessary to first understand the basics of the electrochemistry and this talk deals with that topic.

Under certain anodic polarization conditions the metal follows the classical passivation path but, unlike virtually all other metals which form passivating films at open circuit, it manifests a potential fairly

[†] *Based on an invited lecture presented at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia.*

close to that expected from thermodynamic calculations, and thus studies of its corrosion rate at OCV can provide key kinetic information.

I will address the following topics: passivation behavior in terms of transient and mechanical phenomena and subsequently I will discuss the influence of electrolyte transport, electrolyte concentration, and electrolyte temperature on the anodic characteristics.

The chemistry of the lithium-water system is relatively simple but the electrochemistry is complex because the reaction rate between lithium and water is very fast and the major portion of the metal is always covered with a fairly thick oxide film of at least duplex structure. Further, any hydrogen evolution at the metal's surface creates pores within the film and this in turn complicates the picture. The significant reactions which occur are shown in Slide 1.

Most of the work reported here was performed using a small cell shown in Slide 2. The electrode area was approximately 11.4 cm^2 . In this cell the counter electrode at which hydrogen is evolved comprises a steel screen mounted on a ribbed backplate. Because the lithium is always covered with a thick protective film, this film acts as a separator and the anode and cathode can actually be pushed together without shorting. A picture of the film is shown in Slide 3. The imprint of the cathode can be clearly seen. In some experiments it was required to measure the film thickness as a function of polarization conditions. This was accomplished with a probe penetrometer. Other instrumentation comprised hardware to permit constant load polarization, potentiostatic and galvanic polarization and sensitive current, voltage and time measuring instruments.

Transient Passivation

Slide 4 shows the highly unusual transient passivation behavior when subject to three polarization techniques. Under constant-load or resistive polarization the curve ABCD is obtained with the transient passivation phenomenon being shown as BM. The portion of the polarization curve shown as ABC is exclusively resistive and corresponds to transport across the anodic film.

In the region CD under galvanostatic conditions the film formation rate exceeds the film dissolution rate and this leads to mechanical passivation. Under constant load-resistive polarization a different situation exists and is described later.

To characterize the transient passivation effect occurring at point B, and to determine if it could be isolated as a kinetic or thermodynamic phenomenon, galvanostatic and potentiostatic polarization techniques were used. It was postulated that, if the effect had exclusively a kinetic basis, its onset would occur at different potentials according to the experimental conditions. On the other hand, the electrochemical formation of a new phase would be revealed potentiostatically, ABCE in Slide 4 represents the potentiostatic polarization curve with the transient passivation being shown as BL. Curve ABCF represents the galvanostatic polarization, the transient passivation is BN.

It should be pointed out here that exceptional experimental reproducibility was obtained with this system provided the anode was momentarily placed at OCV prior to performing a polarization. It was necessary to maintain experimental conditions constant, such as anode-cathode contact pressure, electrolyte composition, temperature and flow rate.

Reproducibility from run to run of 10 mV was easily attained and generally a steady-state reading at any point was achieved almost instantaneously ($<10^{-1}$ sec). The exception to this was the sequence of events representing the actual transient passivation.

Under constant load polarization, the carbon pile resistor was adjusted slowly but continuously until point B was reached as indicated by a sudden decrease of current and voltage. At this point, the load was not altered until the recorder pen returned to B. Polarization was then continued as before. The time for the sequence BMB was about 30 seconds under the specified experimental conditions. (At higher flow rates or at lower electrolyte concentration, the time would be less and vice versa.) A similar 30-second sequence BLB occurred under potentiostatic polarization. Under galvanostatic polarization, the transient passivation became permanent, shown by BN, but on interruption of the current the potential returned to B, and on reimposing current the polarization curve followed BF.

It was observed that the process leading to transient passivation is irreversible since upon reversing the polarization from D, E, or F, toward open circuit, no discontinuity appeared at B or elsewhere on the curve. It should also be noted that for transient passivation to occur the anode did not have to be returned to 0CV (2.76 NHE). It was only necessary that it be returned to a point slightly negative to B.

Slide 5 shows the influence of electrolyte flow velocity on transient passivation at constant load. At the lowest flow rate tested, 6 cm-sec^{-1} , the sequence took longer than 1 minute. At the maximum flow rate, 36 cm-sec^{-1} , no passivation was manifested. It was observed that the

transient passivation sequence time was more or less inversely proportional to the flow velocity. The potential for the onset of passivation was found to be virtually independent of flow velocity, i.e., -2.64 NHE at 6 cm-sec^{-1} and -2.67 NHE at 27 cm-sec^{-1} .

It was also observed that the duration of the passivation sequence was proportional to electrolyte concentration but it can be seen from Slide 6 that the potential at which it occurs is essentially independent of concentration. In 5M LiOH, the anode required more than 1 hour to recover to the active state. On the other hand, if the anode was in its passive state and the electrolyte was suddenly diluted from, say, 5 to 4M, recovery occurred almost immediately.

Under normal conditions in a cell, the transient passivation is not encountered, because the cell is operated within a region of the polarization curve well removed from that where it occurs. If such passivation can be reproducibly controlled, it offers a method to essentially terminate reaction while electrolyte remains in contact with the Li. This, then, could be an effective means to turn off a Li-H₂O battery without the need to drain the electrolyte.

In the absence of this passivation, the Li is covered with a porous film of LiOH, illustratively shown in Slide 7. No doubt, at the base of the pores adjacent to the Li, a complex situation exists because the activity of water is very low. Thus a series of layers of Li compounds of different levels of dehydration would be expected to exist in between the LiOH at the film solution interface and the metal surface. The fact remains, however, that in order for Li to exhibit extremely low anodic polarization at high

current densities it is necessary that mass transport occur predominantly through the pores. It was noted above that once the transient passivation sequence has run its course, further polarization is a continuation of the curve which existed prior to passivation. Also, on reversing polarization, it does not reappear. It follows that the phenomenon is caused by the formation of a compound within the pores which can effectively insulate the active metal from the electrolyte for periods ranging from seconds to hours. It has been shown conclusively via three different electrochemical techniques that the onset of transient passivation occurs at a specific potential $E_{Tp} = -2.66$ (NHE) and thus must represent the electrochemical oxidation of Li or a Li-containing species within the pores. To obtain an insight into the problem, a pH-potential diagram for the Li-H₂O system was constructed and is shown in Slide 8.

Inspection shows that at the average electrolyte pH, i.e., 14.3, the thermodynamically stable phase is Li⁺. In practice, the Li electrode does initially dissolve rapidly with formation of Li⁺. Then, to retain electrical neutrality, hydroxyl ions migrate to the surface at a rate equal to the rate of ionization of Li and, at the same time, water is repelled from the surface. A situation then develops such that the solubility of LiOH is exceeded and the salt precipitates. It follows that directly adjacent to the Li, the water activity will be very low and it is believed that the film actually forms a series of compounds. These compounds will be proportionately rich in Li at the metal-film interface, and moving away from the metal there will be increasing hydration until LiOH predominates. The film, which is in a state of quasi-equilibrium when the anode is in the active state, dissolves at the film solution interface at the same rate as it forms at the metal surface. The fact

that LiOH does form a stable product on Li indicates that the pH within the film at the active surface must exceed ca. 15.5. Of interest to this study is the electrochemical formation of Li₂O. It is apparent that, as Li is polarized beyond line 3, LiOH and Li₂O are both thermodynamically stable phases. The observed potential at the onset of passivation $E_{TP} = -2.66$ V which falls on line 3 at a pH of ca. 16. The chemical significance of such pH values is open to question, the data does however confirm that when dealing with a system as reactive as lithium-water, extreme compositional variations exist.

As was shown in Slide 5, the extent of passivation and the corresponding time to recovery is directly affected by the electrolyte flow velocity. Analogously, as was shown in Slide 6, electrolyte concentration influences the extent of passivation and the recovery time. The explanation for these related observations is the fact that at higher flow rates and lower hydroxyl ion concentration, the equilibrium for LiOH formation and dissolution is shifted such as to lead to a thinner film.

From the above, the conclusion is reached that the occurrence of transient passivation is an essentially spontaneous, thermodynamically controlled process. Its onset is solely a function of the potential of the Li surface. However, recovery of the anode to an active state from the passivated state is a kinetic phenomenon.

Li₂O has physical properties dissimilar to LiOH. It is more dense and it has a cubic structure vs tetragonal for LiOH. It is hypothesized that whereas LiOH forms as a porous loose film on the metal, Li₂O may form as a compact insulating layer at active Li sites. If this is the case, the

formation of Li_2O would cause a sudden shift in the equilibrium for the anodic film formation and dissolution of E_{TP} . This shift would simultaneously lead to an imbalance between the rates of film formation and film dissolution, such that the former would exceed the latter and lead to passivation.

It is known that Li_2O is unstable in contact with water but, as mentioned above, at the location where it initially forms, i.e., at the active Li sites, the water activity is low.

Also, the Li_2O in contact with alkaline electrolyte at the pore solution interface will be unstable and will convert to the final stable reaction product LiOH . LiOH is readily soluble in the electrolyte and this could account for the disappearance of the passivation as the equilibrium between film formation and dissolution once again dominates.

The fact that the transient passivation is observed only when Li is polarized from a potential slightly negative to E_{TP} suggests that a subtle but permanent change takes place on the anode's surface during the passivation sequence.

Mechanical Passivation

Whereas the transient passivation phenomenon is essentially unique to lithium, its mechanical passivation characteristics are classical and are observed with metals such as lead, zinc, aluminum, and others. The major difference is the time scale involved and the remarkable reproducibility. This reproducibility is tied to the fact that under fixed conditions the surface reestablishes identical characteristics when placed on OCV.

Experimentally, resistive polarization curves were obtained as shown in Slide 9 and from these the critical cd shown as b was obtained. Next a series of chronopotentiograms were obtained by polarizing the anode at points between b and c. The time to passivation was obtained from the E-t curves using an oscilloscope.

As mentioned above, point b has to be exceeded before passivation will occur. The relationship between C.D. and time to anodic passivation for electrochemical systems which follow the classical diffusion limited process is

$$i = k' t_p^{-1/2} \quad (\text{Sand equation}) \quad \text{Slide 10}$$

where k' is a constant. Plots of i vs $t_p^{-1/2}$ are given in Slide 11.

It is evident that the curves do not pass through the origin which would have been the case if Eq. [1] was implicitly obeyed. However extrapolation of the linear plots to $t_p^{-1/2} = 0$ gives intercepts which were very close in value to the i_c 's in Slide 9.

Returning now to the classical Sand equation Slide 10

$$i = k' t_p^{-1/2}$$

where $k' = 1/2 nFA (\pi D)^{1/2} \Delta C$, A is the active surface and ΔC is the concentration difference between reactive species at the metal surface and the bulk solution, satisfactorily describes the response of metals which form sparingly soluble and thin protective films. Examples are Fe, Ni, Au, Cr and Cr-Fe alloys. Here, the basic assumption is that the passivation C.D. i_p is equivalent to the limiting diffusion C.D. i_d at t_p . This assumption generally requires an initial boundary condition where the cation

concentration at the metal surface is equal to the bulk concentration. However, for a metal which forms a protective film in a strongly corroding medium, such as Li or Zn in alkaline solution or Ni in acid solution, a concentration gradient will exist even at OCV. In this situation the Sand equation will not hold. To resolve this, it is necessary to include an additional term γ in Eq. [1] to account for the initial concentration gradient across the film. Obviously, the OCV corrosion rate will influence the value of γ .

Slide 12

An empirical equation

$$(i - \gamma) = k' i_p^{-1/2}$$

where γ is a constant, was first proposed to account for the passivation behavior of Zn and γ was considered to be due to convection effects or to various rates of film growth. These explanations do not offer an analytical solution to the existence of the critical current density i_c .

Lithium unlike Zn does not form complex ions in alkaline solution. It is much more reactive than Zn and forms considerably thicker films, ca. 10^{-2} cm thick, at the metal surface. An analysis of the controlling processes between the Li surface and the electrolyte may therefore be undertaken. Slide 13 represents a one-dimensional model for a filmed Li anode surface in a flow electrolyte. In this model it is assumed that mass transport of Li^+ occurs exclusively via diffusion across a porous oxide layer of constant thickness (x_0) and through an adjacent diffusion layer of electrolyte of thickness δ . In a flowing electrolyte system operating under laminar flow, mass transport can be assumed to occur exclusively across these two layers. The transport of Li^+ away from the diffusion layer is controlled by convection.

The diffusion equation for the oxide layer can be mathematically represented in terms of the diffusion coefficient of Li^+ in a porous oxide medium and by selecting the appropriate boundary condition and using the Laplace transform technique, the relationship between the current density and time to passivation may be obtained theoretically. It turns out to be

$$i - i_c = k' t_p^{-1/2}$$

Slide 14

and this is identical to that which empirically satisfied the experimental result.

Hence in conclusion, when Li is anodically polarized to a level just prior to the critical current density, the film existing on its surface is in a state of dynamic equilibrium with the electrolyte. The thickness of the film is fixed by the electrolyte flow rate, anode to cathode contact pressure, and molarity. At the critical polarization level, the direct parasitic reaction is essentially zero while the electrochemical reaction rate is near to its maximum.

As the C.D. exceeds the critical level, the dynamic equilibrium is disturbed as precipitation of reactive species occurs within the film and the active sites diminish and eventually disappear entirely. The diminution of active sites is reflected as a sudden increase in polarization and within a short period the cell potential decreases indicating the onset of passivation.

An analytical solution for the passivation phenomenon has been predicted on the mass transport of Li^+ through the anodic oxide film and through the diffusion layer. The experimental data support the model which is based on the assumption that at OCV there exists a concentration gradient of Li^+

across the film. It is this premise which differs from the classical basis of the Sand equation. It is believed that the equation (obtained experimentally and confirmed by theoretical consideration) will apply to the passivation of other metals which have a high OCV corrosion rate, e.g., Zn.

Influence of Operating Variables on Anodic Behavior

It has been found that the rates of the electrochemical and parasitic reactions respond reproducibly to

- (i) anode-cathode contact pressure
- (ii) electrolyte activity
- (iii) electrolyte temperature
- (iv) OH^- concentration

All these factors influence the properties of the LiOH protective film.

Slide 15 shows a rather interesting result, namely that the film thickness does not change with polarization, provided flow rate etc. are kept constant. However, flow velocity and contact pressure have some influence on film resistance and film thickness; certainly sufficient influence to be control variables in operation of a cell.

As will be shown, by far the most important effect is that of OH concentration. Over the span of the active polarization region, steady-state conditions are observed. A quasi-equilibrium state exists between active and inactive sites. The effective resistance across the film, R , may be tied to the tortuosity of the film by the relationship

Slide 16

$$R = \frac{T_{\text{eff}}}{kA(1 - \theta)}$$

where x_0 is the film thickness, k is the average specific conductivity of electrolyte permeating the film, A is the projected surface area, T is the tortuosity, and θ_0 is the surface coverage by the oxide film.

Slide 17 shows that x_0/R and therefore θ_0 change significantly with concentration, especially above 4M LiOH, whereas in the cases of flow rate and constant pressure, the ratio of x_0/R and therefore θ_0 do not change greatly over the ranges studied. This effect serves to explain why the anodic polarization of Li is very strongly influenced by OH^- concentration especially at high molarities, and electrolyte flow rate and contact pressure have been observed to be of secondary importance in cell operation.

Assessment of the surface coverage requires knowledge of the tortuosity factor τ . For the present discussion, τ is assumed to be 1. Errors arising from this are not important since we are interested in significant changes in surface coverage. Values are plotted in Slide 18. Inspection of this figure shows how sensitive the surface coverage is to varying electrolyte concentrations. Over the range 3.5 - 5M LiOH the active surface area decreases from ca. 25% to 5%.

In this active polarization region a steady-state polarization is established almost immediately; it may be assumed that the concentration of Li^+ at the active surface equals the initial concentration. The rate of removal of Li^+ by diffusion is equal to the total Li^+ flux and no concentration buildup occurs at the surface. In the subsequent polarization region the anodic behavior depends upon the way the experiment is performed. Under forced flux-galvanostatic polarization the pores in the film become plugged by LiOH

precipitation. However, under constant load or resistive polarization passivation as such is not observed, rather we see a form of concentration polarization, with the flux of Li^+ diffusing away from the active surface defining the polarization observed. It is possible to calculate the limiting current for any specific set of operating conditions. The diffusion layer thickness ranges from about 11×10^{-4} cm in 4.8M LiOH and decreases to 5×10^{-4} in 3M. The variation of diffusion layer thickness as a function of electrolyte molarity is shown in Slide 19. It thus becomes apparent that electrolyte flow within and parallel to the pores in the film is extremely important and this then ties to the configuration of the screen, the contact pressure and electrolyte flow rate.

Temperature

It has been found in practice that lithium aqueous cells will only discharge at high efficiencies at temperatures less than ca. 50°C . Studying the influence of temperature on the anodic characteristics reveals that the thickness of the oxide film decreases with increasing temperature as does the film resistance, Slide 20. Also when considering the lithium corrosion reaction, it has been found that the rate controlling reaction is not lithium oxidation, rather it is the rate of the hydrogen evolution reaction. In fact, the current efficiency in the battery is governed by the ratio of the two competing reactions, i.e., the anodic dissolution reaction and the parasitic self-corrosion reaction, Slide 1. Note also that the maximum current obtainable never exceeds the OCV corrosion rate.

The importance of polarizing the electrode to inhibit the hydrogen evolution reaction is seen clearly from Slide 21 in which experimentally

measured current efficiency is plotted against temperature for various polarization levels. The efficiency can actually be calculated using the equation

$$i_{\text{app}} = i_{\text{pr}} \exp \left(\frac{-\alpha n F (E - E_0)}{RT} \right)$$

shown in Slide 22

where E_0 is the OCV at a given temperature. α , 0.14, is the transfer coefficient (which has been experimentally obtained) and

$$\eta(\%) = \frac{i}{i + i_{\text{pr}}}$$

from these equations it is possible to compare experimentally obtained efficiencies and those obtained from theory. The comparative curves are shown in Slide 23. Thus, in conclusion, lithium in aqueous electrolyte shows a number of novel electrochemical features. Because of its high reactivity at OCV it is an ideal metal for study - perfectly reproducible starting conditions are obtained inherently. It manifests two distinct types of passivation, one the transient passivation is unique. Under normal conditions the surface film exists in a quasi-steady state condition and passivation is not observed, rather, at high c.d. a limiting current is seen. The corrosion reaction is controlled by the rate of hydrogen evolution which, if it is polarized sufficiently, enables lithium to be discharged with very high coulombic and energy efficiency. Control parameters are flow rate, temperature, and hydroxyl ion concentration, the latter being by far the most effective.

BACKGROUND LITERATURE

E. L. Littauer and K. C. Tsai

Journal Electrochemical Society

<u>Volume</u>	<u>No.</u>	<u>Year</u>
123	6	1976
123	7	1976
124	6	1977
125	6	1978
127	3	1980

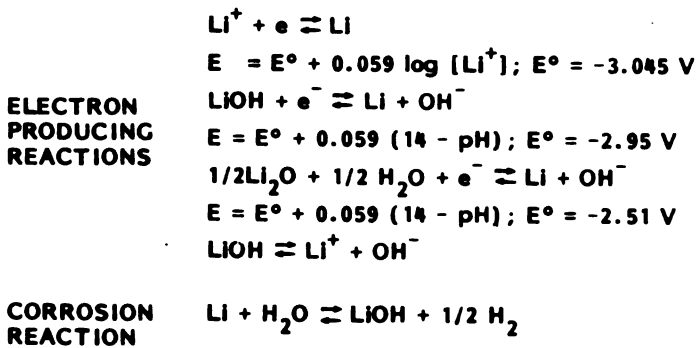


Fig. 1 Reaction of Lithium in Aqueous Electrolyte

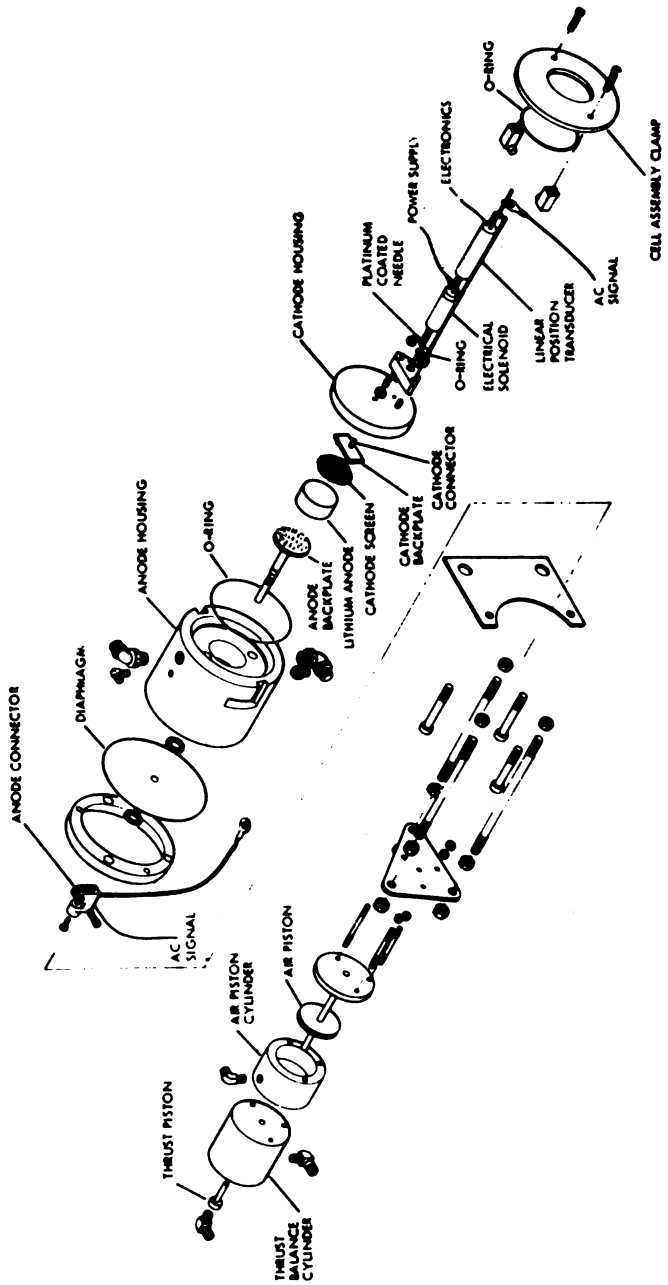


Fig. 2 Electrochemical Cell (Active Anode Area = 11.4 cm²)

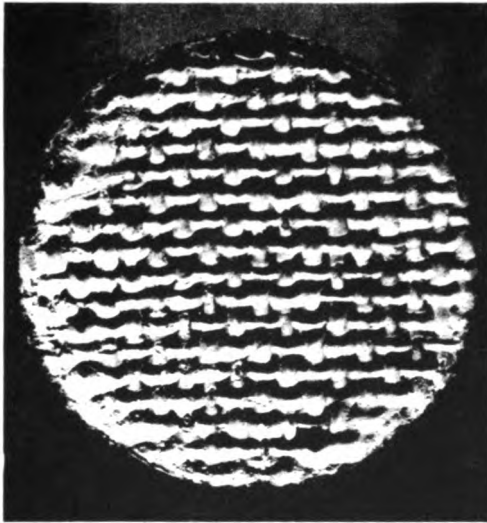


Fig. 3 Illustration of Anode With LiOH Film Showing Indent of Cathode Screen Counter Electrode

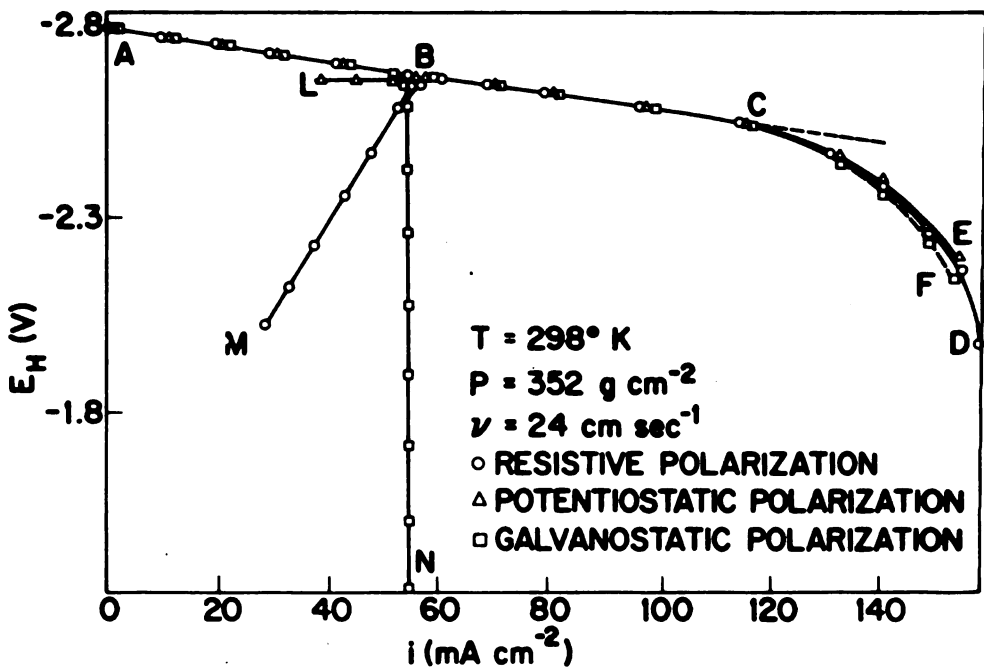


Fig. 4 Transient Passivation of Lithium in 4M LiOH

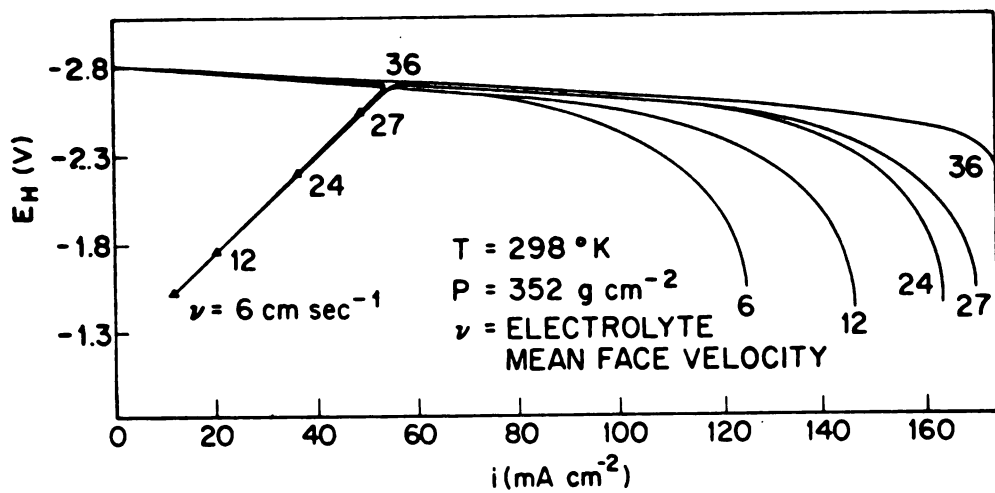


Fig. 5 Influence of Flow Rate on Transient Passivation

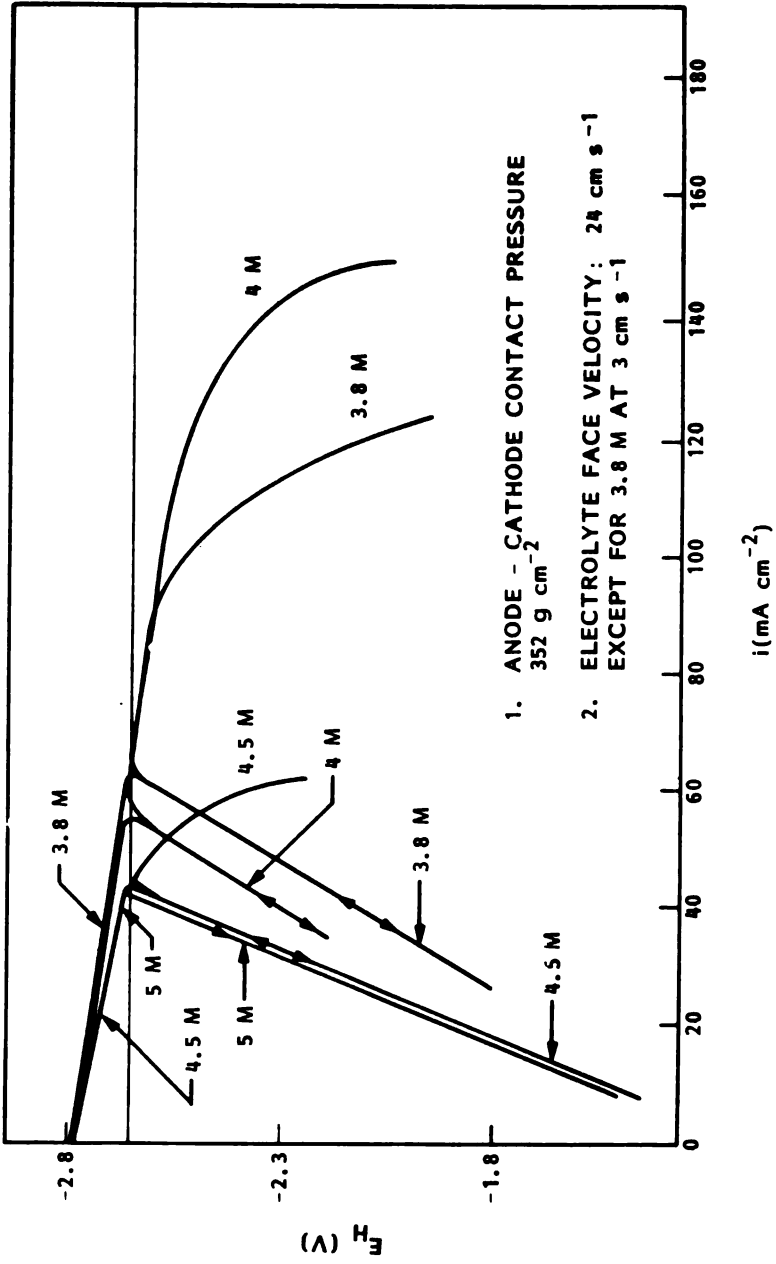


Fig. 6 Effect of Electrolyte Concentration on the Transient Passivation of Lithium at 25°C

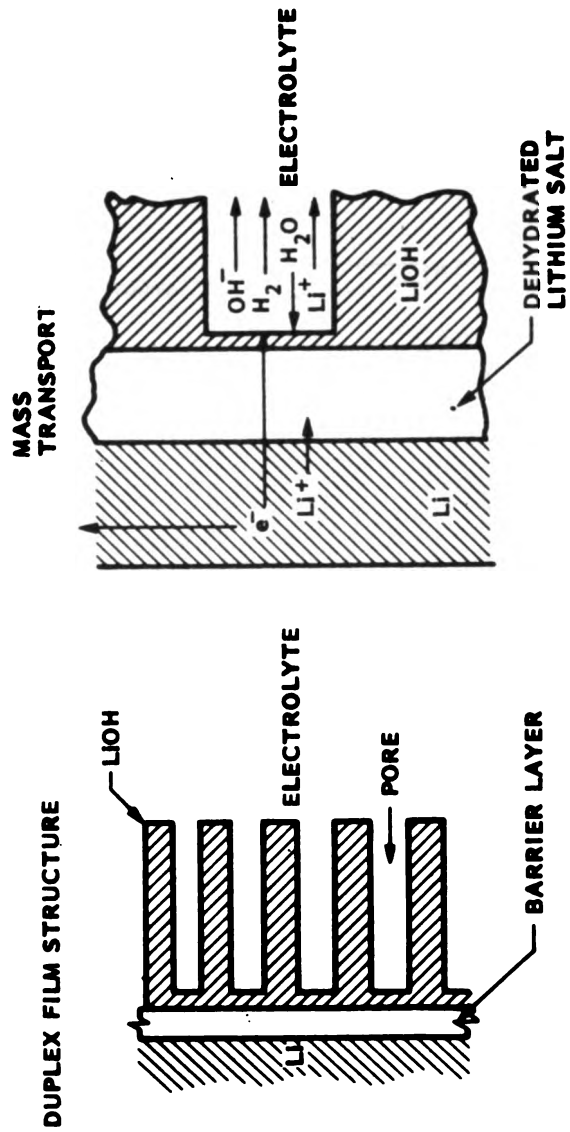


Fig. 7. Tentative anode model

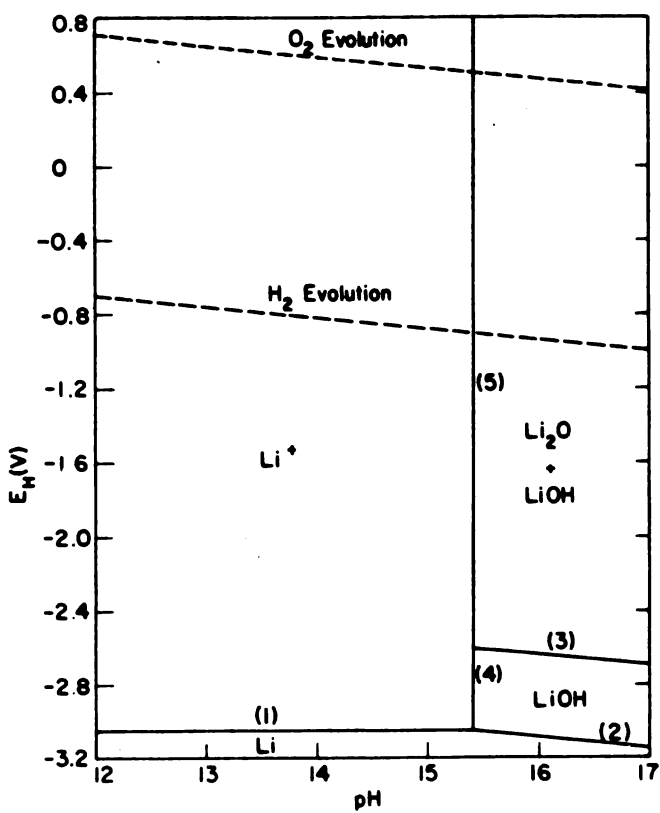


Fig. 8 pH-Potential (Pourbaix) Diagram of Li-H₂O System

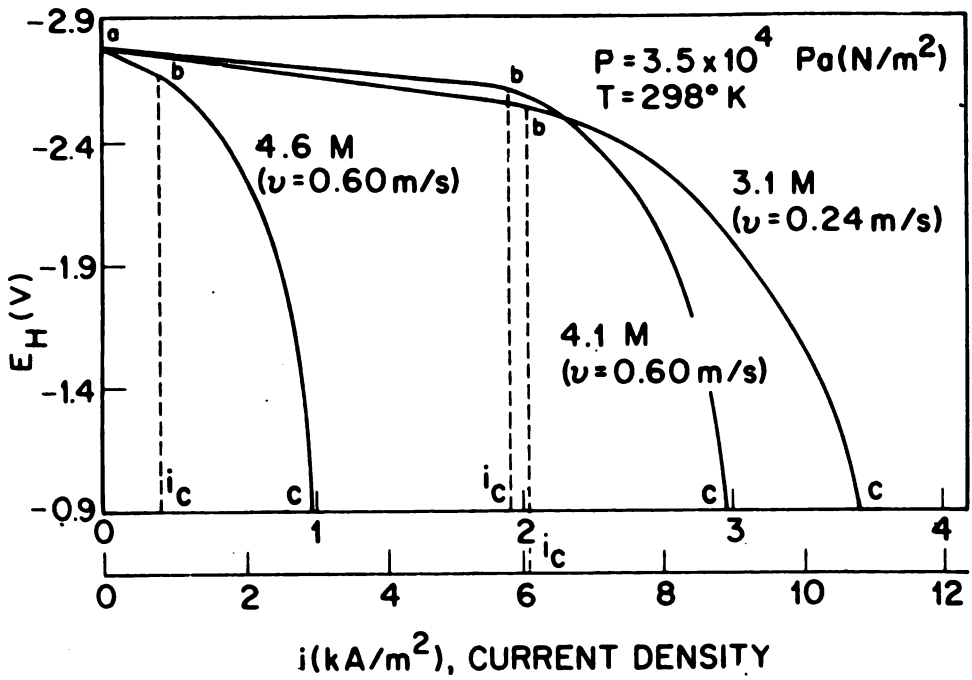


Fig. 9 Anodic Polarization of Lithium Showing Critical Current

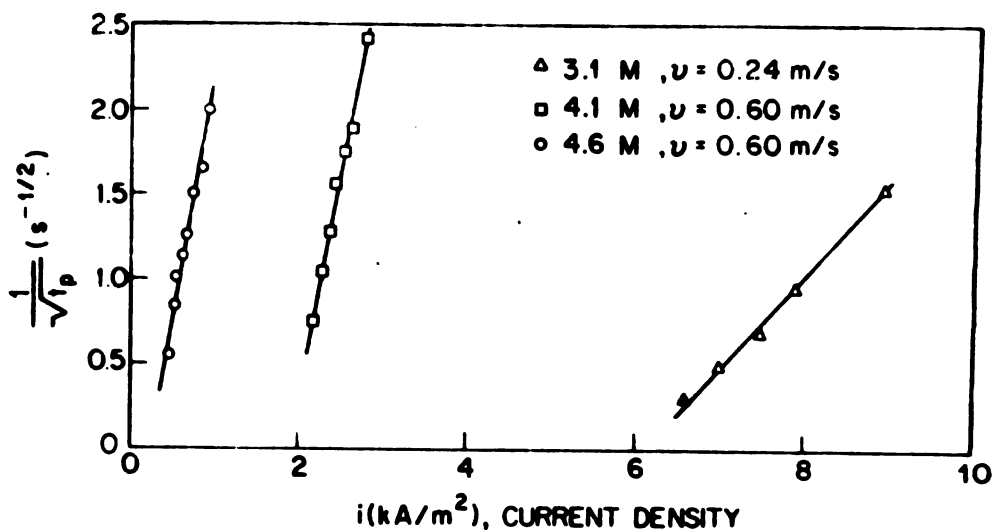


Fig. 11 Variation of Time to Passivation With Current Density

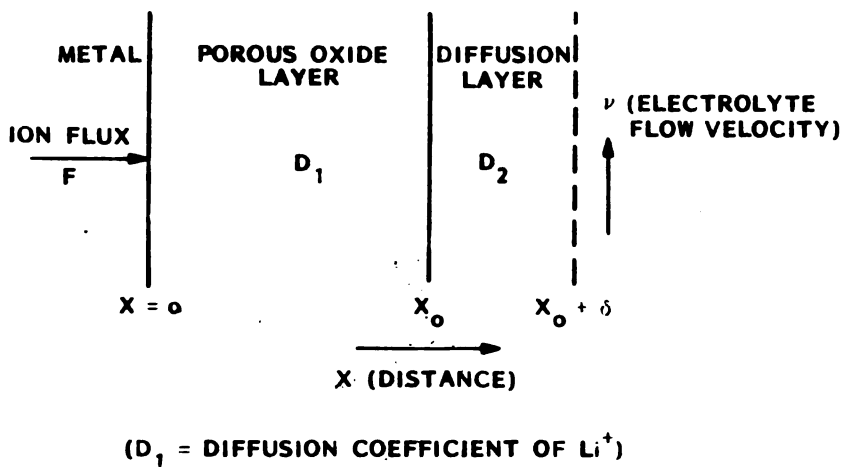


Fig. 13 One-Dimensional Model of Electrode/Porous Oxide Layer/Diffusion Layer (Electrolyte) System

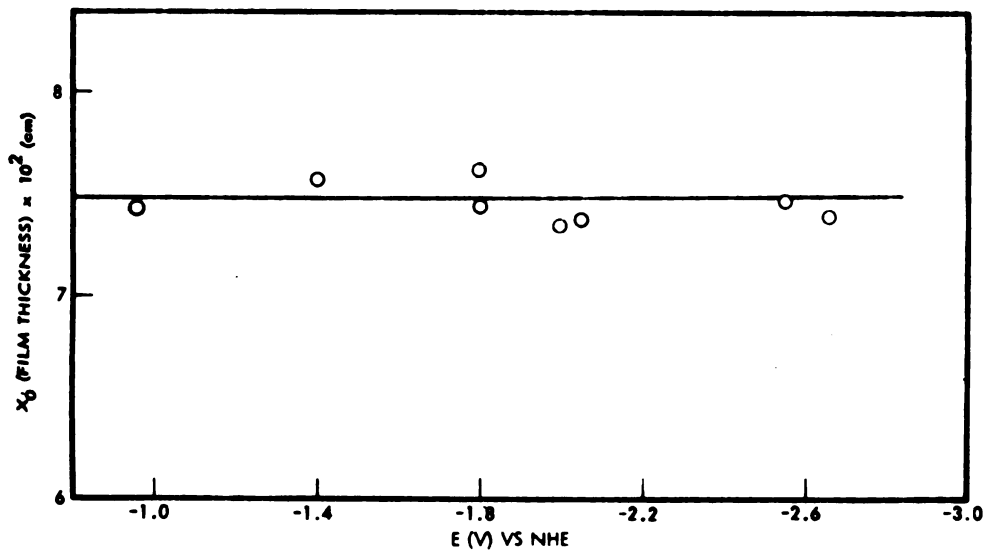


Fig. 15 LiOH Film Thickness Versus Anode Potential

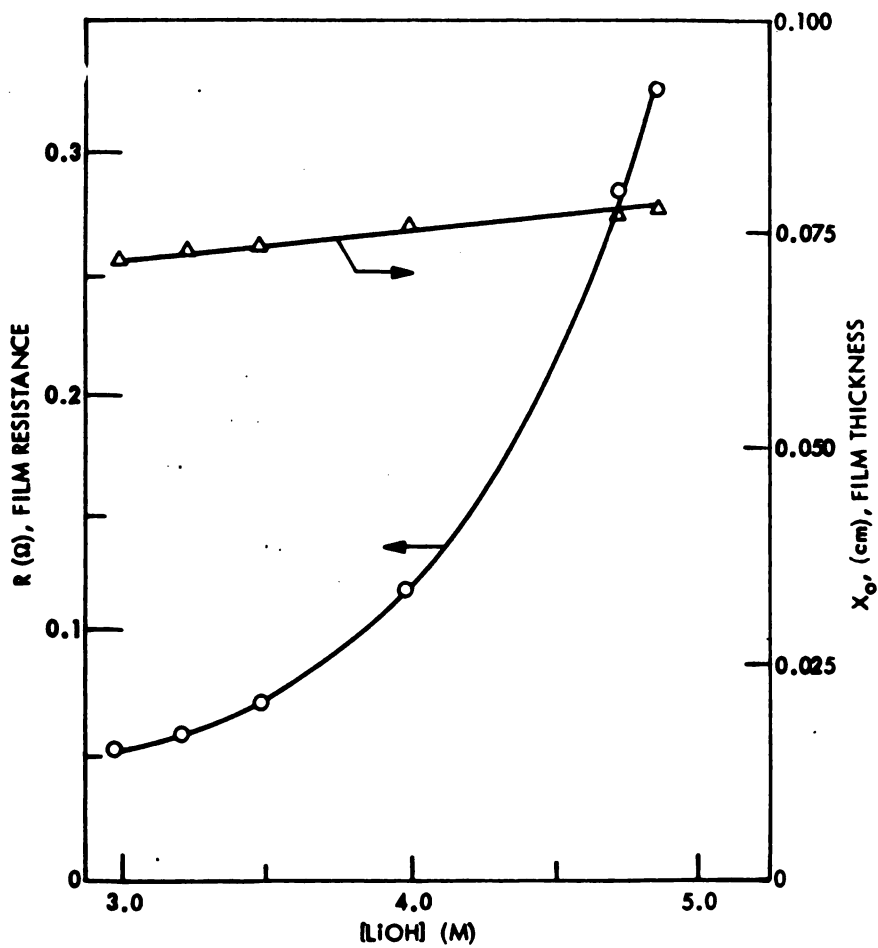


Fig. 17 LiOH Film Thickness and Resistance as Functions of LiOH Molarity

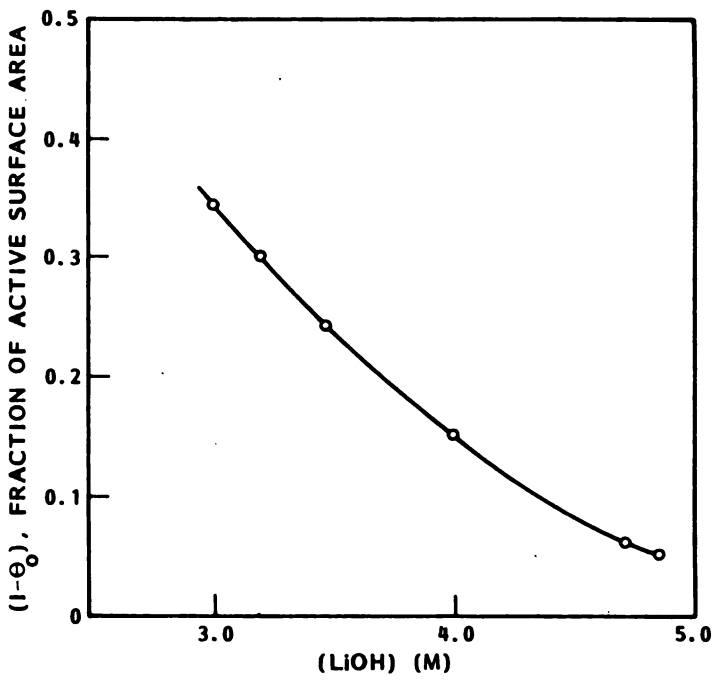


Fig. 18 Influence of Electrolyte Concentration on Active Surface Area

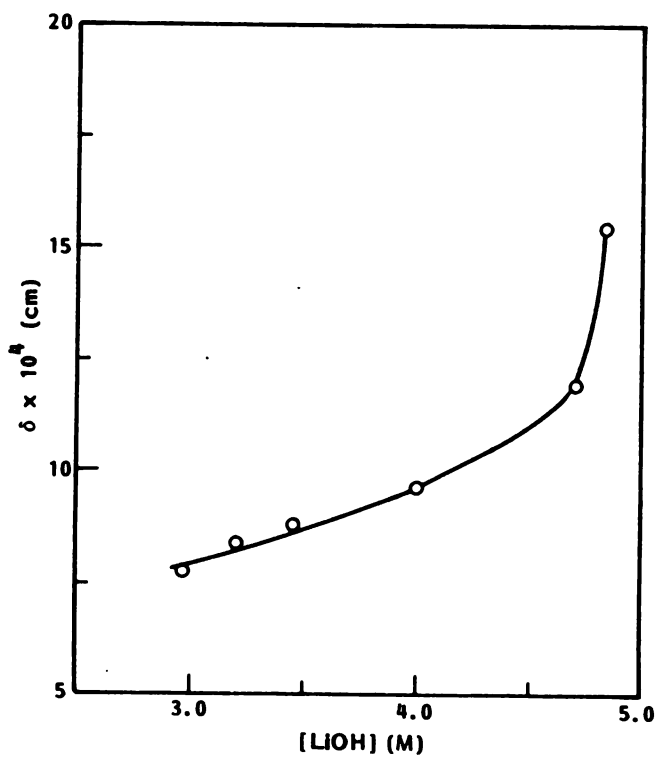


Fig. 19 Concentration Dependence of Effective Diffusion Layer

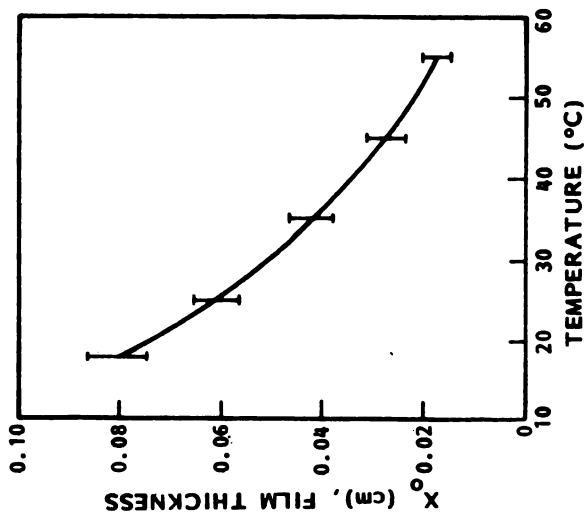
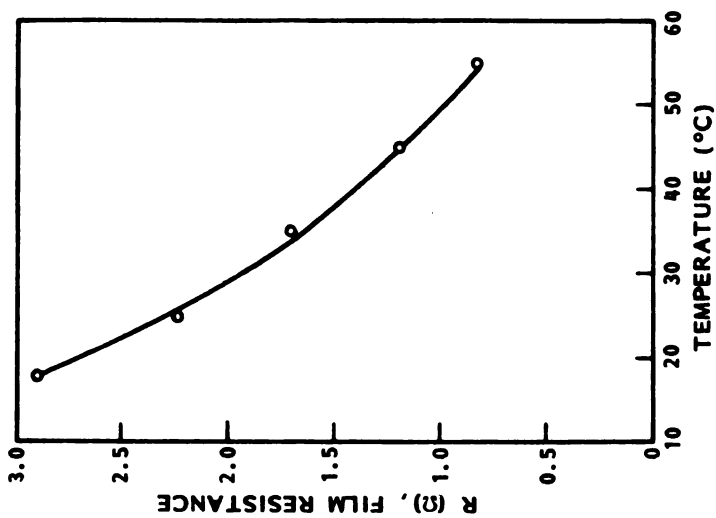


Fig. 20 Influence of Temperature on LiOH Film Thickness and Resistance

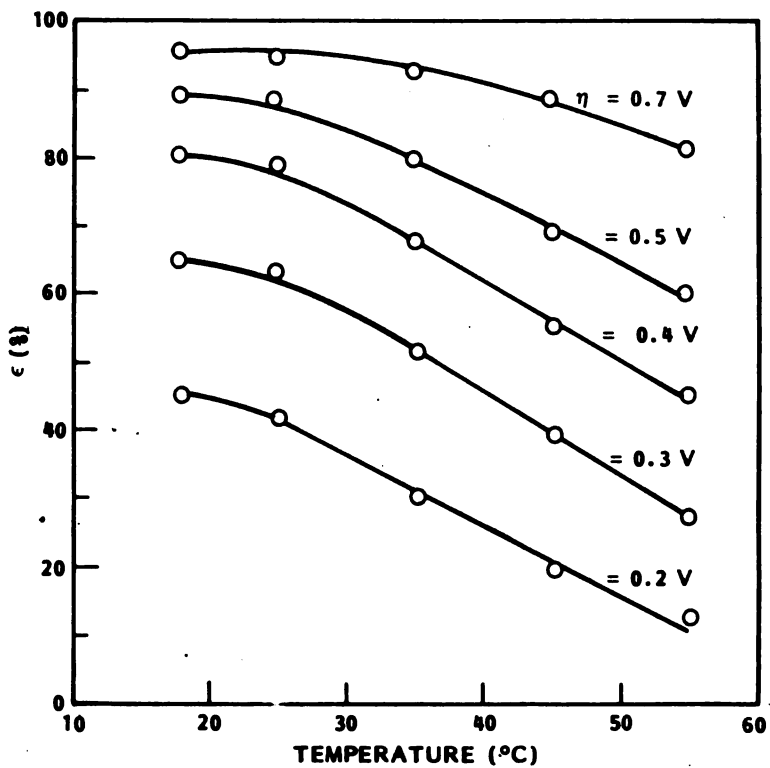


Fig. 21 Influence of Anodic Polarization on Faradaic Efficiency Over Temperature Range 18°C to 55°C

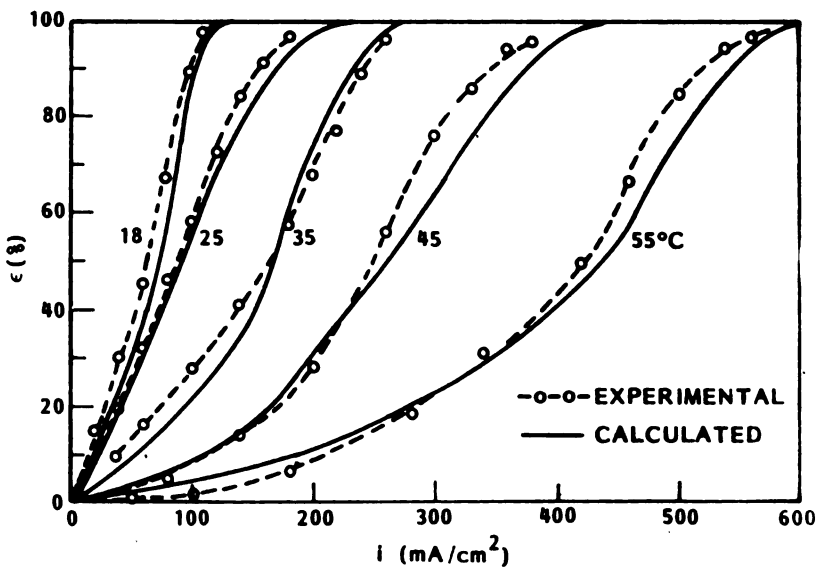


Fig. 23 Current Efficiency - Theoretical Versus Experimental From 18°C to 55°C

THE ELECTROCHEMISTRY OF MAGNESIUM ^{*1)*}
(THE ANODIC BEHAVIOUR OF MAGNESIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS)

Ch.Fabjan, Kh.El-Khalaf and M.Jaskuža ^{**}

As the cathodic deposition of magnesium from aqueous electrolytes has not been achieved, except on mercury, most of the investigations deal with the anodic behaviour of this metal, especially when the efforts concern the development of useful batteries with magnesium anodes.

Indeed magnesium offers several rather attractive and promising features from the thermodynamic viewpoint: Table 1 shows a series of standard potentials for anodic reactions of materials suitable for primary and (or) secondary batteries. The data for magnesium are among the most negative values, thus providing high cell voltages. Besides the two electrode reactions concerning magnesium listed the formation of a monovalent magnesium-cation (Mg^+) is discussed, the calculated standard potential of which is -2,66 V. (The existence of the Mg^+ -ion has been proposed as possible intermediate involved in the anodic oxidation process of the metal).

On account of the excellent storage capacities of the light metals considered, exceedingly high energy densities can be ex-

* Based on an invited lecture presented at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

*1) Dedicated to honour the sixtieth birthday of Prof.Dr.K.V.KORDESCH

** Prof.Dr.Ch.Fabjan and Kh.El-Khalaf, Inst.f.Techn.Elektrochemie TU-Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien/Austria

Dr.M.Jaskuža, Jagellonian University, Inst.of Chemistry, Dept.Phys. Chemistry and Electrochemistry, 30-060 Krakow, Krupnicza Str.41, Poland

pected developing systems like metal air cells (Table 2). Again magnesium is one of the front runners among the candidates presented.

Two major problems are encountered with magnesium to be applied in electrochemical cells operating in aqueous electrolytes: In one respect the considerable corrosive attack or selfdischarge associated with hydrogen evolution is a serious drawback in batteries, on the other hand passivating films, which can be formed in neutral and alkaline solution, may cause insufficient reaction rates.

Thus the electrochemical behaviour of magnesium and aluminum is comparable in a some respects, although an essential difference becomes apparent, as aluminum is easily dissolved in alkaline electrolytes. Magnesium has been tested and used in various types of primary cells, none of them being commercially available to date; it also represents a suitable material for sacrificial anodes in cathodic corrosion protection. More recently the development of a magnesium-air battery has received some interest, but the studies which were published remained scarce (3,8,11,12,16).

In order to obtain understanding of the nature of the electrochemical reactions proceeding at magnesium electrodes, the rest potentials observed will be discussed at first.

The rest potentials obtained in aqueous solutions significantly deviate from the reversible values, since magnesium, being not stable from the thermodynamic viewpoint, should cause the decomposition of water. The measured potentials can principally be explained in terms of mixed potentials; when magnesium is dissolved in acid solution the mixed electrode-system is determined by the anodic oxidation of the metal- Mg^{++} -ions going into solution- and the cathodic discharge of hydrogen ions. The potential established depends on the rate of the two parallel reactions proceeding on the metal surface. (The corresponding kinetic parameters are responsible for the shape of the individual polarization curves; since they are highly dependent on a variety of factors, for instance on the surface area and the composition of the electrolyte- the reproducibility of rest potentials remains poor).

In neutral and alkaline electrolytes the formation of passivating films plays an important role concerning the potential deter-

mining reactions. Protective oxide- or hydroxide surface layers formed in anodic reaction can inhibit further oxidation of magnesium. The processes involved are complex and their mechanism has not been fully elucidated so far. From the experimental findings and theoretical considerations it was concluded that the formation of magnesium hydride occurs. This assumption permits satisfactory explanation of essential phenomena observed (1,2).

In general the rest potentials are considerably more positive than the equilibrium values, by 1 to 1,5 volts, although in acid solutions the deviations from the reversible potentials are less significant.

The data reported in literature are varying widely, since they are substantially modified by numerous factors. Besides the pH of the solution, the type and concentration of the ions present-especially the nature of the anions- are of major importance. Moreover they depend on the purity of the metal, or on the composition of the alloys being investigated, and the electrode pretreatment.

In addition to that dissolved oxygen will influence the rest potentials. In alkaline solution the establishment of a mixed potential being determined by oxygen reduction-probably producing hydrogen peroxide-and the formation of a stable $Mg(OH)_2$ film is likely. Thus the potentials are shifted towards more positive values. (Oxygen can be reduced at magnesium with considerable overvoltage).

(Examples of steady state polarization curves for the oxygen reduction on pure magnesium are presented in fig. 17 and 18).

Summarizing the experimental findings emphasizes the fact, that the corrosive attack on magnesium in aqueous electrolytes cannot be completely eliminated on open circuit conditions.

Knowledge of the anodic behaviour of magnesium is essential for the development of electrodes suitable for electrochemical cells.

Only few kinetic data are available in literature concerning the anodic dissolution of magnesium in aqueous media. Most of the experiments were carried out in neutral saline solutions, very few investigations concern magnesium oxidation in alkaline electrolytes (3).

Magnesium is easily passivated in basic solution in the absence of activating salt additives and only very low anodic current densities (in the range of a few μA to mA/cm^2) are available. High anodic polarization is observed, the electrode potentials approaching values of +2 volts versus SHE.

In neutral saline solutions the tendency to form protective films is less pronounced and reasonable reaction rates are obtained. The investigations especially accomplished in the presence of halide- and perchlorate anions, proved that the current densities applicable and the corrosion rates- being responsible for efficiency losses- are largely dependant on the composition of the electrolyte, on the elect constituents and on further operating conditions.

A characteristic phenomenon being associated with a change of the current level at the electrode from lower to higher values is the "delayed action" of magnesium anodes.

Fig.1 illustrates the effect, showing a generalized potential time relation. Switching to a higher anodic current, an immediate voltage drop is observed, followed by a gradual increase of the potential towards more negative values. For the satisfactory operation of practical cells minimization of the magnitude and duration of the voltage transient is of outstanding importance, thus avoiding temporary power losses.

A theory widely held offers an explanation of the "delayed action" assuming the rupture of the protective film on increasing current and high anodic potentials. The additional active surface area thus produced is exposed to the electrolyte, and the anodic reaction can proceed at decreasing polarization. Usually more negative potentials than the initial ones, before current increase, are obtained after resuming lower discharge rates. Switching the current flow to lower values, or on open circuit conditions the anodic film is repaired.

Presently no general agreement on the nature of the passivating film and all the processes involved in the formation and breaking of the surface layers exists.

The final anodic reaction product formed is $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitating into the electrolyte as a voluminous white sludge.

As mentioned before, in nearly all cases the reactions of magnesium are associated with hydrogen evolution under the experimental

conditions described (on open circuit and anodic as well as cathodic current flow). A marked reduction of the corrosion rate is observed on addition of inhibitors like chromate anions.

Several mechanisms were proposed to explain the experimental findings:

- 1) All the processes observed are related and determined by the presence and reactions of a passivating oxide- or hydroxide film respectively.
- 2) The formation of a monovalent magnesium cation Mg^+ , being a reactive intermediate is assumed. This ion undergoes a number of consecutive reaction steps being responsible for the overall processes occurring (2).
- 3) The third mechanism established is based on the continuous formation of magnesiumhydride (MgH_2) in the potential regions in question. This theory is consistent with the results of thermodynamic considerations, experimental data concerning the rest potentials observed and the behaviour during anodic and cathodic polarization; it also can explain the strong reductive properties of the dark film produced on the electrode surface and moreover it offers an interpretation of the "delayed action" (1,2).
- 4) An alternate mechanism has been suggested by Wiesener and co-workers (3) basing on the results obtained with various magnesium alloys in electrolytes consisting of 5M-sodium-perchlorate solutions which contained sodiumhydroxide in concentrations varying from 1 to 3 molar. The mechanism of the anodic magnesium dissolution is interpreted in terms of a local corrosion attack (pitting corrosion).

The anodic reaction of magnesium is assumed to proceed inside small holes or pores existing at the electrode surface, forming magnesium perchlorate, whereas cathodic hydrogen evolution is predominating outside the pits, preferably at the mouth of the pores. In this region insoluble magnesium hydroxide is precipitated, thus preventing hydroxide ion transport into the holes. The mixed electrode system established is contributing to the anodic metal oxidation. The solution within the pits is more acid than the bulk electrolyte; thus the activated state of the reactive zones is maintained; when the anodic current is in-

creased, enhanced formation of active pits takes place. On interruption of the discharge reaction the hydroxide ions will penetrate into the pores (diffusion) and cause passivation of the active sites and inhibit further reaction. The likelihood of the proposed mechanism seems to be supported in view of the "negative difference effect", the increase of hydrogen evolution being proportional to the anodic current flow, reported by many authors (3). The nature of the initial process, being responsible for the production of the pits required for starting the pitting corrosion, was not explained however.

Magnesium-primary-batteries: (2,4,5,6)

Magnesium- or rather magnesium alloys- have been in use in various primary cells virtually for military communication purposes.

Two types of batteries can be fundamentally distinguished: The reserve cell, which requires activation by the addition of electrolyte immediately before discharge and the non reserve or dry cell which can be stored in the activated state for long periods (up to 5 years).

The most important couples applied are listed in table 3. Usually manganese dioxide is the active cathodic material, but also silverchloride, (silver-oxide), cuprous chloride and meta-dinitrobenzene are employed. The magnesium alloys, usually containing aluminum and zinc from a few tenths up to several percents and smaller amounts of manganese and calcium, provide better electrochemical behaviour than the pure metal. (Also the effect of other alloying agents, such as thallium, mercury or lead has been examined).

Aqueous solutions of magnesium perchlorate-chloride- or bromide serve as electrolytes, including additives to inhibit corrosion of the anode.

The magnesium dry-cell:

A typical example of a magnesium dry cell meeting military requirements may consist of the following components:

The anode material is an alloy termed AZ21 containing alloying agents such as aluminum, zinc, manganese and calcium, selected to minimize corrosion and the delayed action, providing high

anode efficiency and being suitable for different modes of discharge.

An approximately 4N-magnesium perchlorate solution with a small amount (0,2g/l) of LiCrO_4 acting as corrosion inhibitor- especially during storage- is used as electrolyte. Usually the active cathodic material is based on manganese dioxide (85%) produced chemically or by electrochemical deposition on graphite electrodes. Acetylene carbon black (10%) is incorporated into the cathodic mix to improve conductivity and to retain the needed amount of water within the cell. Further additives are bariumchromate and magnesiumhydroxide. The dry constituents are blended together to obtain a homogenous mix, to which subsequently the amount of electrolyte is added necessary to produce a mixture of workable consistency for the final cell fabrication.

Fig.2 shows a schematic picture of a magnesium round cell construction.

Separators (cellulose based or plastic materials) are employed to prevent cell shortage and accelerated corrosive attack at the magnesium electrode. A magnesium can -fabricated by a process called "impact extrusion"- encases the other cell components. A top seal must be mounted to the cell to avoid losses of moisture during storage and operation at elevated temperature (up to 70°C); additionally the escape of hydrogen generated in the cell, is ensured through a small hole in the plastic top seal washer.

A carbon rod inserted into the cathode mix serves as current collector at the positive terminal.

For the design of multicell batteries the necessary intercell contacts can be fixed to the retainer ring by soldering.

The capacity obtainable varies with the final cell voltage accepted and moreover is a function of the power output (discharge rate) and the operating temperature. An end voltage of 1,25V is considered to be the optimum value. In general the battery capacity is enhanced with increasing temperature. At 130°F ($\sim 70^\circ\text{C}$) it amounts to approximately 120% of the 70°F ($\sim 20^\circ\text{C}$) capacity, due to the improved anode efficiency.

The performance of magnesium cells, discharge curves at different resistive loads, are given in fig.3:

Considerable heat is evolved during cell operation due to the

inefficiency of the anode-originating from the corrosion reaction, the high polarization and the Joule effect.

Benefits can accrue from the heat production operating the cell at low temperatures, if the higher temperature inside the battery can be maintained -for instance by using insulation-; this will improve the capacity substantially.

On low discharge rates (discharge period higher than 50 hrs) magnesium dry cells usually split open, without serious deformation of the cell or remarkable water losses, the rupture being due to the non uniform attack on the magnesium sheet and the pressure originating from the formation of magnesium hydroxide, which occupies nearly twice the volume of the metal. (Subsequently the cell performance is modified by the air penetrating into the cell).

The high shelf life, especially the excellent capability to withstand high temperature storage is an outstanding advantage of the magnesium dry cell over other types of dry cells. After storage periods of more than a year at 50°C and 20 weeks at 70°C, 80-90 percents of the initial capacity were still available. The "delayed action" of the magnesium anode is more pronounced in dry cells than in "wet" type batteries. It depends on quite a number factors, a few of which have been previously mentioned, but varies with the actual operating conditions; the starting delays are with fractions of seconds to several seconds. It is increased on intermittent duty, but becomes negligible during subsequent current drains without prolonged interruptions of discharge.

Cell designs differing from the round cell construction have been tested. Inside-out constructions, using a central cylindrical magnesium electrode and the flat cell design should be mentioned, but have not acquired appreciable practical importance.

Magnesium reserve-type batteries:

Reserve batteries in general have to meet the requirements for high power and low temperature applications with short operating periods. Typical examples are batteries for meteorological service or sea water batteries for rescue equipment or serving as power sources for torpedo propulsion.

The battery is activated by addition of water or salt solution.

After activation instant deterioration of the cells starts, so that the service demanded has to be limited to short periods, since deactivation is impossible.

Four types of reserve batteries employing magnesium anodes should be mentioned:

the magnesium-cuprous chloride and
the magnesium-silver chloride system,
the magnesium-manganese dioxide
and the magnesium-silveroxide couples.

(A magnesium-lead chloride seawater battery has also been discussed recently (15)).

Although being superior in performance and energy density the Mg/AgCl system has been replaced by the less expensive Mg/CuCl battery for duties, where weight and volume are not critical. The manganese dioxide battery is tolerating the activated state better, its life can be extended to a few days retaining 70-80% of the initial capacity.

Mg/AgO batteries provide enhanced power output and high energy density and can be used in the activated state for several weeks.

Measuring the disadvantages of magnesium cells to their advantages, the following points should be taken into account: Major faults are:

- 1) The anode corrosion, associated with hydrogen evolution-causing
- 2) efficiency losses; moreover provisions are required for hydrogen venting.
- 3) The "delayed action" resulting from the anode passivation.
- 4) Considerable heat effects during cell operation -which are not always a disadvantage and
- 5) poor overall efficiency, taking into account the energy demands for the electrowinning of magnesium (14).

The main benefits are:

- 1) High shelf life, in particular at elevated temperatures.
- 2) Adequate cell operation in a wide range of temperatures.
- 3) High cell voltage and performance.
- 4) Energy densities or capacities respectively, exceeding the values provided by Leclanché cells at least by a factor of two.

5) The production costs are moderate, compared to the Leclanché—
battery expenses are estimated to be higher by approximately 25

Metal air batteries have received considerable attention since a rather long time, in particular referring to the rechargeable systems zinc-and iron-air or oxygen respectively. Among the mechanically refuelable couples lithium-aluminum- and magnesium-air, recent efforts have been virtually focused on the aluminum-air system, whereas the activities aiming at the development of a viable magnesium battery have apparently been substantially **dimin** within the last years and are possibly approaching a zero level. Yet we hope for a future revival of the magnesium cell and above all to contribute advances to this interesting research area (7,8,9,10,11,12).

Table 4 compares various candidates for metal-air batteries, showing some of the essential characteristic data.

A few remarkable features favouring the use of magnesium should be pointed out:

The battery offers high cell voltage and energy density on thermodynamic grounds. Appreciably high practical power densities can be expected. There are ample magnesium resources providing ready availability, so there should be no problem with the supply of this metal. The environmental impact and safety hazards are insignificant (restricted to low amounts of harmful alloying agents used and hydrogen generation). The principal cell design is simple, due to the compact metal sheets applicable as anodes. Magnesium can be recycled by reintroducing the reaction product $Mg(OH)_2$ into the refining process after removal from the cell and collection. Possible applications are for stand by power and automotive purposes.

The magnesium winning processes should be improved to reduce costs and to enable better overall efficiencies. All the problems; deficiencies and fundamental limitations being encountered on investigations and development of magnesium electrodes in general, also apply to the corresponding systems using air cathodes.

An additional and crucial problem is presented by the air cathode, which shows rather poor performance in neutral aqueous solutions. The cathodic reduction of oxygen is a highly irreversible process; the complex mechanism involves several consecutive

steps and has not been fully understood up to now; the charge transfer reaction usually is the rate determining step. The use of costly noble metal catalysts is necessary to obtain reasonable reaction rates. (A few hundred mA/cm² at a polarization of 300-500 mV). A vital and most important research need for advanced metal/air cells therefore is the development of high-performance, low cost and long life air-cathodes (13).

The selection of alkaline electrolytes for magnesium-air cells may be a useful approach to achieve further progress mainly for two reasons: The polarization of the air electrode is considerably reduced in alkaline solution, secondly the corrosion rates are expected to be lower than in neutral saline solutions; this may permit the use of less expensive, non noble metal catalysts for the air-cathode and improve the anodic efficiency.

The major problem which has to be controlled is the enhanced tendency of magnesium to form passivating films in alkaline environment. Another difficulty is the formation of a voluminous precipitate of Mg(OH)₂ adhering to the anode, thus impairing mass transport. If the sludge cannot be kept off the air-cathode a serious deterioration of the performance can occur on account of densification (clogging) of the electrode pores; thus the use of a suitable separator avoiding major conductivity and efficiency losses is required. Despite of these problems the development of an efficient magnesium anode in alkaline electrolyte is still regarded to be an attractive research goal.

An outline of the results of studies on the anodic behaviour of magnesium in alkaline electrolytes will be presented finally.

Apparatus and experimental technique:

The measurements were carried out employing a usual electrochemical glass cell, the anodic and cathodic compartment being separated by a sintered glass diaphragm. Virtually galvanostatic, steady-state current density-potential curves and potential-time relationships were determined.

Cylindric magnesium rods with a diameter of about 6mm and a length of approximately 30mm were used, exposing a geometric area between 3 and 5 cm² to the electrolyte. The upper part and the contacts were protected against wetting through the electrolyte by encasing it with Teflon ribbons. The purity of

the metal was at least 99,5% containing minor amounts of iron, lead and copper (0,05-0,005%). The electrodes were ground with emery-paper and subsequently polished to produce a smooth and uniform surface.

A platinum rod or foil acted as counter-electrode and the saturated mercurous sulphate electrode (SMSE) was used as reference electrode, having a potential of approximately +0,64 V versus the standard hydrogen electrode (SHE).

The corrosion rates and the anodic efficiencies were determined on open circuit conditions and under varying anodic current densities; they were calculated from the weight losses after careful removal of hydroxide residues adhering to the electrode surface. Before the establishment of the current density/potential curves first a cathodic current of 10 mA/cm² and subsequently anodic polarization at 100 mA/cm² was applied to remove impurities and to provide a uniform surface structure.

The stationary measurements were carried out with the same electrode at all current densities - not using an individual anode for each current value selected. Hence the rapid changes of the electrode surface during current flow, modifying the polarization values must be taken into account. Usually median values, calculated from at least three runs were plotted.

Another pretreatment of the electrodes produced a definitely beneficial effect: after annealing the electrodes at 530-550°C in highly purified argon for several (4-5) hours, the anodic reaction occurred more uniformly and at a higher rate, forming a preprecipitate, which readily separated from the electrode surface. Higher stability and better reproducibility of the potentials were obtained. The nature of the electrode surface had visibly changed and adopted a scaly, crystalline structure, due to the recrystallization reactions proceeding in course of the heat treatment. Fig.4 compares current density-potential curves obtained without and after preheating of the electrode.

The principal idea of the investigations was to eliminate the passivation occurring in alkaline solutions by addition of activating agents to a degree which would allow reasonable anodic reaction rates, simultaneously achieving tolerable corrosion rates and coulombic efficiencies respectively, under open circuit conditions and

various current densities.

Potassium hydroxide solutions containing different amounts of potassium chloride-bromide or (-iodide) were used as electrolytes. The influence of several important parameters- for instance hydroxide and halide concentration, as well as the operating temperature was studied, in order to determine the optimal electrolyte composition and operating conditions.

The results of the measurements:

In pure KOH solutions rapid passivation of the electrode surface took place; potentials rising to about +2 volts versus SHE and extremely low anodic currents were observed (in the range of a few $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to one mA/cm^2). The rest potentials were more positive than the reversible values (by 1 to 1,5 volts) and showed a gradual increase with time, possibly attributable to the presence of dissolved oxygen. On addition of KCl the rest potentials were shifted towards more negative values and the anodic current densities obtainable were increased essentially.

In alkaline solutions containing more than 2 moles/l KOH passivation is prevailing; it cannot be eliminated by the addition of halide ions to an extent, which would provide reasonable anodic reaction rates. In KOH-solutions containing only moderate amounts of KCl pitting corrosion is observed. The corrosive attack is associated with a disintegration of surface layers, the hydroxide sludge, which is precipitating into the electrolyte, contains finely divided particles of unreacted metal. A dark coloured film was formed during most of the measurements. It may consist of magnesium-hydride (MgH_2) but also the presence of magnesium hydrochloride ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$) or suboxide has been assumed. This effect was not observed in alkaline solution in the absence of halide ions.

The effect of the KOH concentration in solutions containing bromide and chloride is illustrated in fig.5. More negative rest potentials are obtained and the reaction rates are increasing considerably in less alkaline solution. The stationary values showed satisfactory reproducibility. An optimum hydroxide concentration of approximately 0,1 molar was found, being independent of the type and the amount of halide ions added, to a large extent.

Another point of major interest was the determination of the influence of salt concentration on the electrode performance.

In Fig.6 and 7 the logarithms of current densities versus the potentials are plotted; a reduction of the anodic polarization can be observed with increasing salt concentration.

Optimum results can be expected using 3 to 4 molar saline solutions. The most favourable current density/potential relationships determined were approximately linear up to values between 200 and 300 mA/cm². A nearly complete, uniform consumption of the electrode is possible in such cases, although approaching the end of the electrode life, increasing fluctuations of potentials occur.

Comparing the efficiency of the different types of halide ions tested, chloride-bromide and iodide, chloride is considered to be the most suitable one to accelerate the anodic discharge reaction, although no significant difference of activity, in comparison to bromide ions, was detected. (fig.8,9)

In the fig.10,11,12,13 several curves obtained at different operating temperatures are shown. In general higher reaction rates are obtained with increasing temperature. The lowest polarization was observed at 50°C using an electrolyte containing 4 moles/l of KCl and 0,1 moles of potassium hydroxide. It is interesting to note, that the reaction rates at 80°C had decreased and the anodic behaviour in solutions having lower halide concentration was different. Presently no satisfactory interpretation of all the phenomena and irregularities can be offered. The reduction of the anodic net current at 80°C may be due to enhanced corrosion, likewise the behaviour in more diluted chloride and bromide solutions may be attributed to corrosion effects.

The "delayed action", reported in nearly all of the papers concerning the anodic reactions of magnesium has also been observed during these investigations. Examples for the voltage transient, when switching from lower to higher current levels are given in fig.14.

The potential rapidly rises towards more positive values, subsequently decreasing again and approaching a certain stable potential, which will determine the operating voltage of the cell.

The magnitude of the initial voltage drop and the time interval required to reach a constant value are a function of various parameters. Summarizing the experimental findings it was concluded that the "delayed action" is reduced by a decrease of hydroxide concentration and an increase of the halide-anion content and the temperature. (Also preheating of the electrode produced a beneficial effect). The best results achieved were voltage transients in the range of a few seconds or even less.

As seen from fig.15, in addition to that, the type of the anion influences the voltage transient and the time needed to establish stable potentials. At 10 mA/cm^2 the shortest rise period was obtained with iodide in 1M KOH , followed by bromide and chloride ions, which provided more favourable potentials however, thus achieving higher reaction rates. Taking into account that the intensity of specific adsorption is enhanced with increasing ion size from Cl^- to Br^- and I^- , the activity of the different ions for the breaking of the passivating film -which is most pronounced for Cl^- -ions- should be clearly distinguished from more contact adsorption phenomena.

Fig.16 gives a comparison of the performance of magnesium and aluminum in a few typical electrolytes at ambient temperature. Very low polarization was obtained with pure aluminum anodes in sodium chloride electrolytes up to a few hundred mA/cm^2 . (9). The positive potentials are due to the low pH of the solution applied-containing some aluminum chloride. The discharge rates of aluminum achievable in concentrated KOH solutions are lower than those being obtained with magnesium electrodes in mixed alkaline/halide electrolytes. It should be mentioned, that the performance of aluminum anodes at elevated temperatures (between 50° and 80°C) is far superior to the data obtainable, when magnesium is used, however (10).

A few preliminary results from experiments accomplished to study the reduction of oxygen and the hydrogen evolution reaction at magnesium in pure 1M KOH and in the presence of potassium chloride are presented in fig. 17 and 18.

The oxygen reduction (curve. 1), well known for its pronounced irreversibility, proceeds with high polarization, exceeding 0,5 volts, this region being determined by activation

polarization (slow charge transfer). The b-values of the Tafel-lines amount to 150-180 mV (fig.18). Subsequent to a section which indicates the existence of a (diffusion controlled) limiting current, the formation of hydrogen occurs and a second Tafel-region appears, the b-value of which is approximately 250 mV (fig 18). After removing the oxygen from the electrolyte by passing high purity nitrogen through the cell, the polarization curve for the cathodic hydrogen evolution was remeasured. The shape of the curve 2 in the initial section is probably due to the presence of some reducible species or traces of oxygen. A Tafel line can be identified at higher current densities, having a slope similar to the above mentioned value of 250 mV.

Drastic variations of the rest potentials and the reaction rates were observed at low polarization, when the alkaline electrolyte contained considerable amounts of chloride. The initial part of the curve is rather flat, only minute polarization is observed at low current flow. In the following section of the log c.d./potential-curve the linear relationship is renewed; in case of oxygen reduction the value of the limiting current is added to the current produced by hydrogen evolution.

The slope of the Tafel-lines are unusually high, lying between 300 and 400 mV. These experimental data indicate, that halide species strongly interfere and may change the reaction mechanism; at least the structure of the double layer and the energy curves characterizing charge transfer will be modified to a large extent, reflected by the variations of the Tafel-slopes.

The behaviour of the electrode can be attributed to the establishment of a mixed electrode system exhibiting rather high local c.d., thus being responsible for accelerated corrosion.

Curve 5 (fig.17) indicates the polarization on anodic current flow or discharge, respectively.

Only few results of corrosion measurements can be reported presently; these studies will have to be advanced considerably, as the corrosion stability was very low in the electrolytes studied.

Under open circuit conditions and allowing the access of air in solutions composed of 0,1 M KOH and various amounts of KCl, weight losses between 2 and 4% were determined after a month. The corrosion proceeded faster in solutions containing KBr (~7%). In one case total disintegration of the electrode was observed.

On anodic current flow (10,50 and 100 mA/cm²) coulombic efficiencies being as low as 10-30% -due to the "negative difference effect"-were determined. The current experiments will be continued, aiming at an substantial reduction of the parasitic losses. The results of the initial experiments would prevent a practical use of the electrodes and the electrolytes respectively, having been tested. The inadequate stability of the anodes may also be attributed to the absence of alloying components and inhibitors in a highly aggressive medium.

Former results reported by authors (3,8) investigating magnesium electrodes in neutral halide or alkaline electrolytes. for metal-air cell application showed lower reaction rates but better anode efficiencies.

Summary and conclusions:

A few summarizing remarks should concern the present state of fundamental knowledge, research needs and development efforts, as well as future aspects of cells employing magnesium anodes, in particular of the metal-air system.

No explanation of all the phenomena observed can be offered up to now. The mechanism of the reactions determining the anodic behaviour has not been fully elucidated. In general two competitive processes, namely the formation and decomposition of passivating surface films, being associated with corrosion are responsible for the anode performance and efficiencies obtainable in neutral and alkaline solutions.

The formation of MgH₂ is assumed to be an important intermediate or primary reaction product, whereas Mg(OH)₂ will be the final oxidation product in neutral and alkaline solution (moreover the existence of a monovalent Mg⁺ ion and of hydroxyhalide compounds has been discussed).

The rest potentials observed may be attributed to the mixed electrode systems established. The additional voltage losses on anodic current flow can formally be defined in terms of a special reaction polarization, due to the ratio of the rates of the processes producing inhibiting films and the anodic dissolution reaction. According to the evaluation of the experimental data slow-charge transfer is not likely. More information is needed to advance understanding of the complex reactions occurring. Modern electrochemical methods to study the kinetics and determine the rate controlling steps will provide further fundamental knowledge, but also experimental techniques used in physical chemistry and physics should be applied for the identification of intermediates and reaction products.

Current densities being adequate for practical cells have doubtlessly been achieved with magnesium anodes; the essential requirements to be met for the development of a viable magnesium-air cell are substantial reduction of corrosion and decisive improvement of the air cathode.

Several vital research needs and development goals for magnesium electrodes can be assessed as follows:

- 1) The necessity to increase the dissatisfactory corrosion stability or charge retention should be an incentive to test alternate alloying agents.
- 2) The use of inorganic or organic compounds for more efficient corrosion inhibition; various organic substances being strongly adsorbed can be applied on account of an environment, which is not severely oxidising.
- 3) Optimization of the electrolyte composition, employing various additives and activating agents.
- 4) An appropriate pretreatment of the electrodes and
- 5) the evaluation of the optimum operating conditions may be further remedies to reduce self-discharge and achieve higher reaction rates.
- 6) Alternate electrode designs should be taken into consideration for instance the use of porous (sintered) electrodes offering higher surface area.

It is realized that a variety of fundamental problems and practical difficulties has to be coped with and only a long term programme can provide the desired progress.

Although the chances of the system to become successful within the next ten years were recently assessed to be only 10% (17), we are more optimistic and hope that the future research efforts will finally enable the development of an attractive, viable electrochemical battery, but indeed the magnesium electrode is still a wide area for research and development in many respects.

Acknowledgement: This research work has been sponsored by the Austrian Ministry of Science and Research.

References:

- 1) G.G.Perrault, *J. Electroanalyt. Chem.*, 27, 47 (1970)
- 2) G.G.Perrault, in "Encyclopaedia of Electrochemistry of the Elements, Vol VIII-4.p.263
Marcel Dekker Inc., New York and Basel
1978, ed. Allen J. Bard.
- 3) K.Wiesener, W.Glaeser and R.Pelz,
Wiss. Zeitschr. d. Techn. Univ. Dresden,
24, 1, 65 (1975).
- 4) D.B.Wood, "Magnesium Batteries" in *Batteries Vol.1*,
Marcel Dekker, Inc. New York 1974, p.521 ed. K.V. Kordesch.
- 5) D.Berndt, "Galvanische Elemente, Primär- und Sekundärelemente",
in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*,
Bd. 12, Verl. Chemie, Gm.b.H., Weinheim/Bergstr.
1976, S.73.
- 6) F.v.Sturm, in "Elektrochemische Stromerzeugung"
Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr.
Chemische Taschenbücher, Bd. 5, 1969, S.27.
- 7) A.Neckel und Ch.Fabjan, "Batterien für elektrische Straßenfahrzeuge", in "Chancen für das Elektrofahrzeug",
energiepolitische Schriftenreihe d. Bundesmin.
f. Handel, Gewerbe und Industrie in Wien,
Bd.6, Springer Verl. Wien, New York 1980,
S.1-233.
- 8) R.P.Hamlen, E.C.Jerabek, J.C.Ruzzo and E.G.Siwiek
J. Electrochem. Soc. 116, 11, 1588 (1969).
- 9) Ch.Fabjan, M.Schreiber and A.Neckel,
"The anodic dissolution of aluminum on aqueous
chloride solutions"
to be published
- 10) D.Katrynick and D.J.Ruch,
*Tagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie
der GdCh, 30.9.-2.1.1981, "Elektrochemische
Energieumwandlung einschließlich Speicherung",
S.45. Dechema Monographien, Bd.92, Verl. Chemie,
Weinheim, New York, 1982, S 45.*

- 11) C.E.Kent and W.N.Carson Jr., Proc.Ann Power Sources Conf.,
20, 76 (1966).
- 12) C.E.Kent, Proc.Ann.Power Sources Conf 21, 106, (1967).
- 13) Ch.Fabjan, "The oxygen electrode -a major problem in
energy conversion", in"Progress in Batteries &
Solar Cells" JEC Press.Inc., Vol.3, 1980 p.233.
- 14) A.Schmidt, "Angewandte Elektrochemie"
Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., New York,
1976, S.232.
- 15) N.E.Bagshaws, J.Thompson and S.Warrell,
Power Sources 8, Ed.J.Thompson,Academic Press, London
New York, San Francisco 1981, S 117.
- 16) S.Sathyanarayana and N.Munichandraiah, J.appl.electrochemistry,
11,33, (1981)
- 17)Assessment of research needs for advanced battery systems,
report of "The Committee on Battery Materials Technology"
Pub.NMAB-390, National Academy Press, Wash.D.C., 1982

REACTIONS OF ANODIC MATERIALS (ALKALINE AND NEUTRAL SOLUTION)

STANDARD POTENTIAL

VOLTS

ELECTRODE REACTION:

$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	-3.045
$Ca \rightarrow Ca^{++} + 2e^-$	-2.87
$Ca + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2 + 2e^-$	-3.02
$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e^-$	-2.37
$Mg + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e^-$	-2.69
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1.66
$Al + 3(OH)^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e^-$	-2.30
$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$	-0.76
$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$	-1.245
$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$	-0.44
$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$	-0.877
$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	-0.826

STORAGE CAPACITY OF VARIOUS ANODIC MATERIALS PER UNIT OF WEIGHT AND VOLUME.

	NUMBER OF ELECTRONS TRANSFERRED	SPECIFIC CHARGE Ah/KG	CHARGE DENSITY Ah/L
LI	1	3862	2062
CA	2	1337	2072
MG	2	2205	3840
AL	3	2980	8052
ZN	2	820	5850
FE	2	960	7546
H ₂ ^{gas} 0°C, 1 atm	2	26592	2.39
H ₂ ^{liquid} -252,8°C	2	26592	1861

COMPOSITION OF VARIOUS PRIMARY CELLS WITH MAGNESIUM (ALLOY) ANODES.

<u>BATT. TYPE</u> <u>NONRESERVE (DRY CELLS)</u>	<u>CELL COMPONENTS</u> <u>AQUEOUS CATHODIC</u> <u>ELECTROLYTE MATERIAL</u>	<u>OVERALL CELL REACTIONS:</u>
Mg/MnO ₂	Mg(ClO ₄) ₂ MnO ₂	Mg+H ₂ O+2MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ +Mg(OH) ₂
Mg/M-DINITROBENZENE	Mg(ClO ₄) ₂ M-DINITRO- BENZENE	$6\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{HO}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{HO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 + 6\text{Mg(OH)}_2$
<u>RESERVE</u>		
Mg/AgCl	MgCl ₂ AgCl	Mg+2AgCl → MgCl ₂ +2Ag
Mg/CuCl	MgCl ₂ CuCl	Mg+2CuCl → MgCl ₂ +2Cu
Mg/MnO ₂	Mg(ClO ₄) ₂ MnO ₂	Mg+H ₂ O+2MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ +Mg(OH) ₂

METAL-(OXYGEN)-AIR-SYSTEMS

	$xM + 2yH_2O + yO_2$	→	$xM(OH)_4y/x$	
THEORETICAL ENERGY DENSITY WH/KG	PRESENT PERFORMANCE WH/KG	REVERSIBLE CELL VOLTAGE VOLTS	OPERATING VOLTAGE VOLTS	COSTS (ESTIMATED) \$/KWH
LI	-600	3.45	2.4	35
Mg	-130	3.09	1.8	-40
CA	-	3.42	-	-
AL	300-400	2.70	1.5-(1.9)	30-40
FE	-90	1.28		45
ZN	90-110	1.67		-40

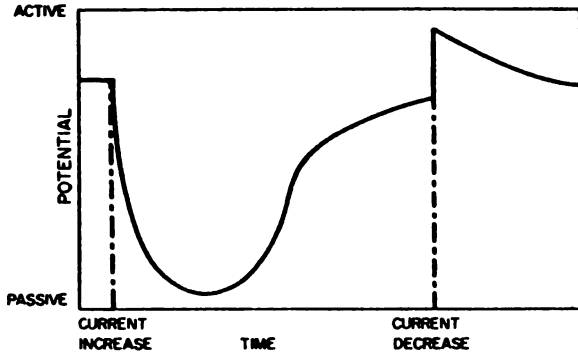


Fig.1 Generalized "delayed action" of magnesium.
(according to ref.4)

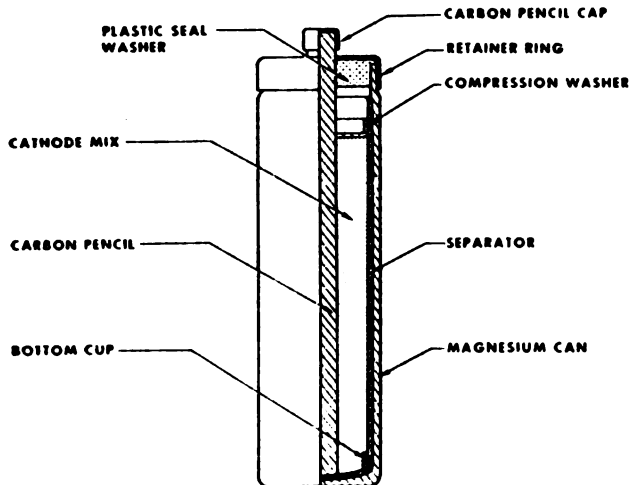


Fig.2 Magnesium round cell construction.
(according to ref.4)

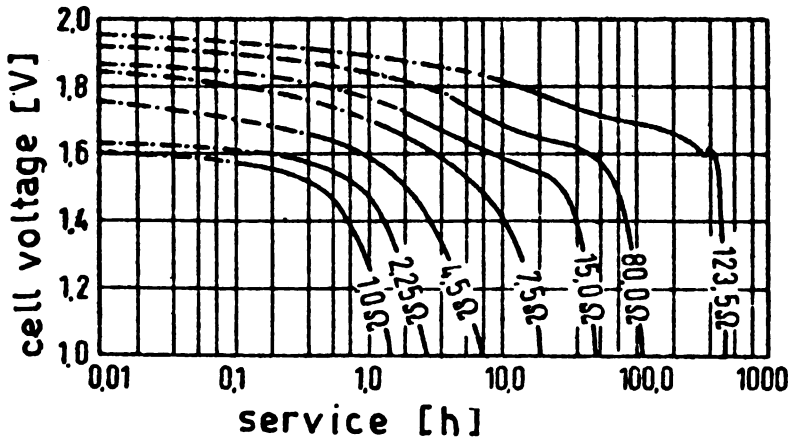


Fig. 3 Cell voltage versus discharge periods (rates) at various resistive loads. (according to ref. 5)

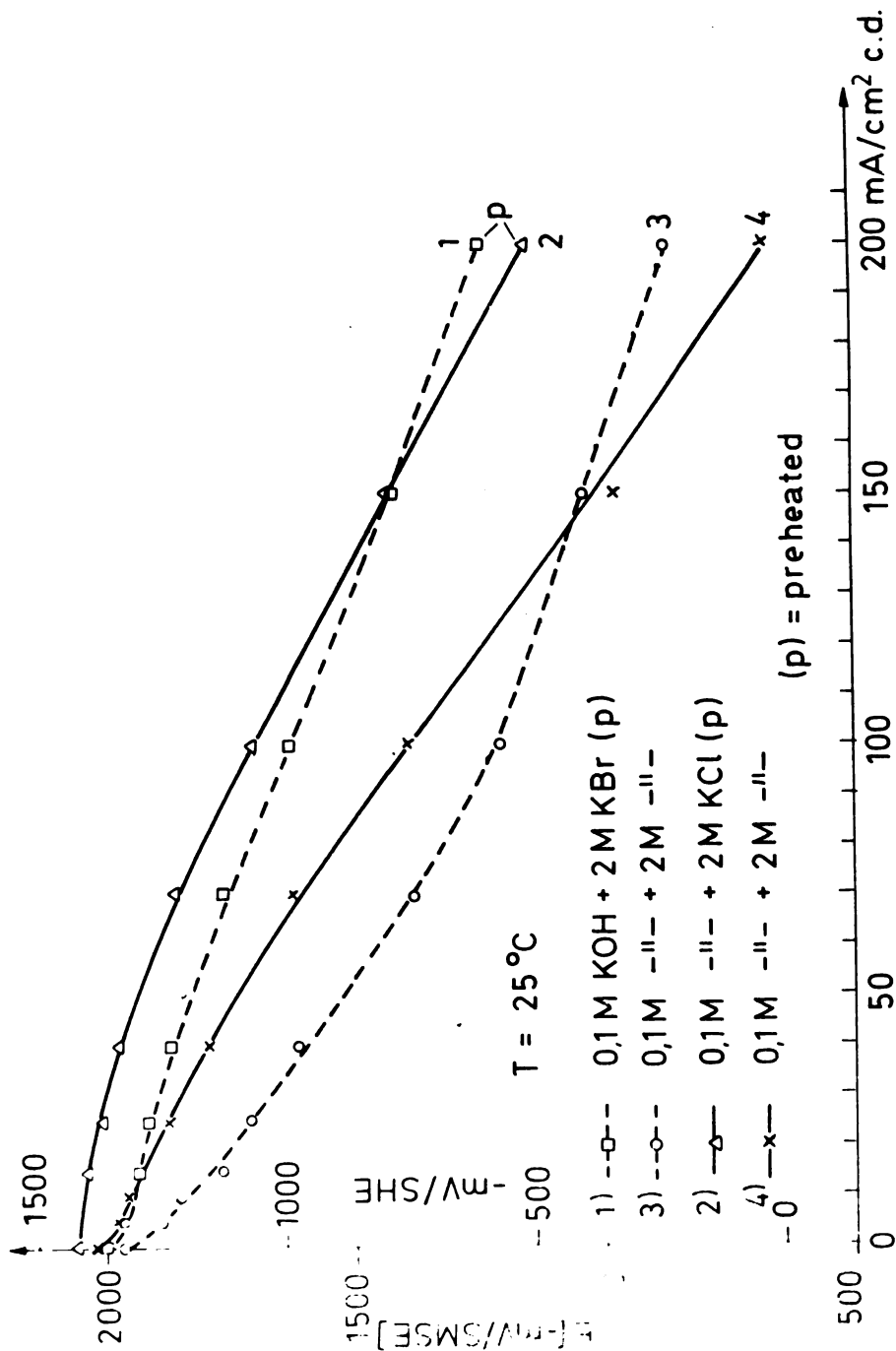


Fig.4 Influence of heat pretreatment on the electrode performance.

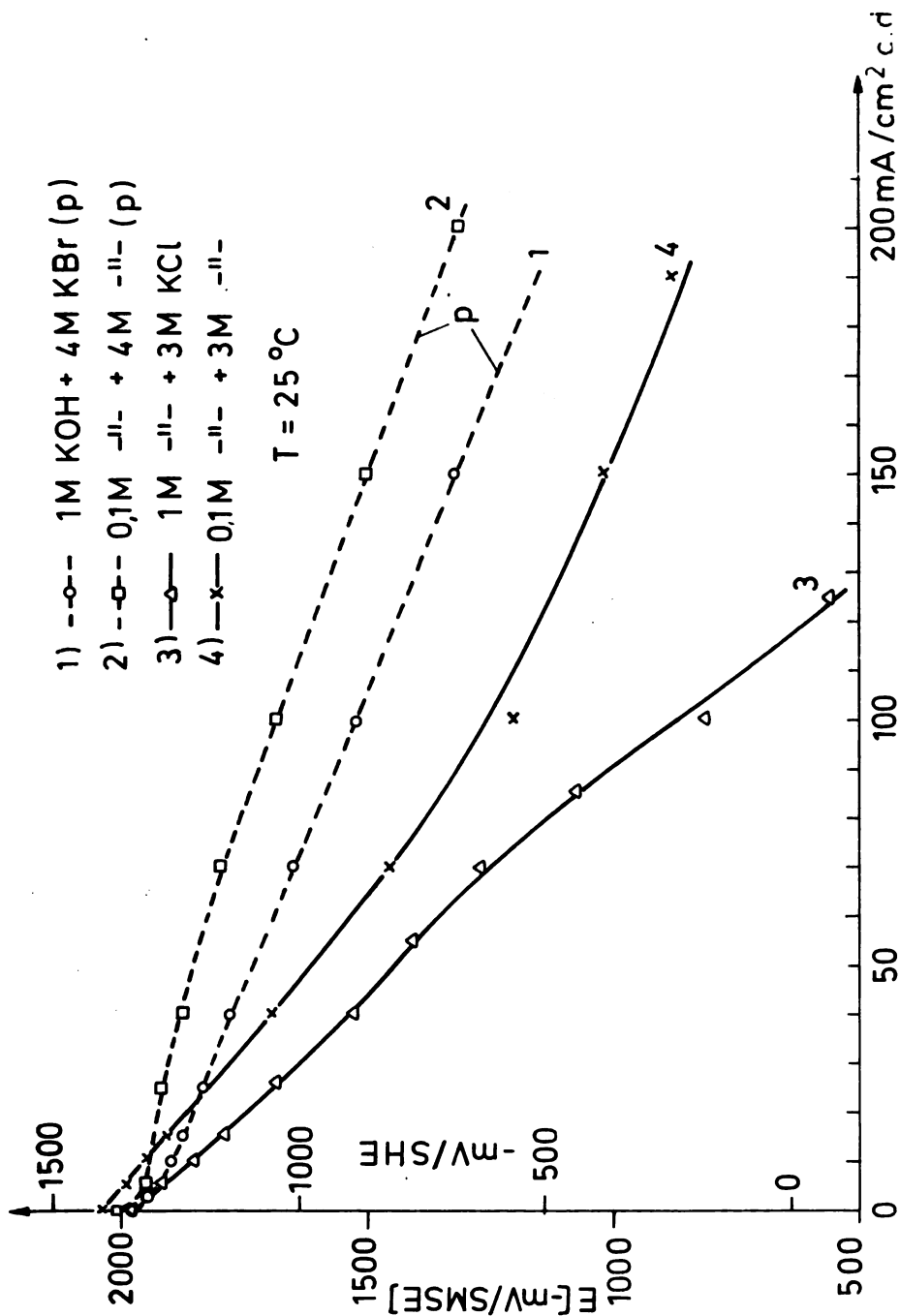


Fig. 5 The influence of KOH-concentration on the anodic discharge rate.

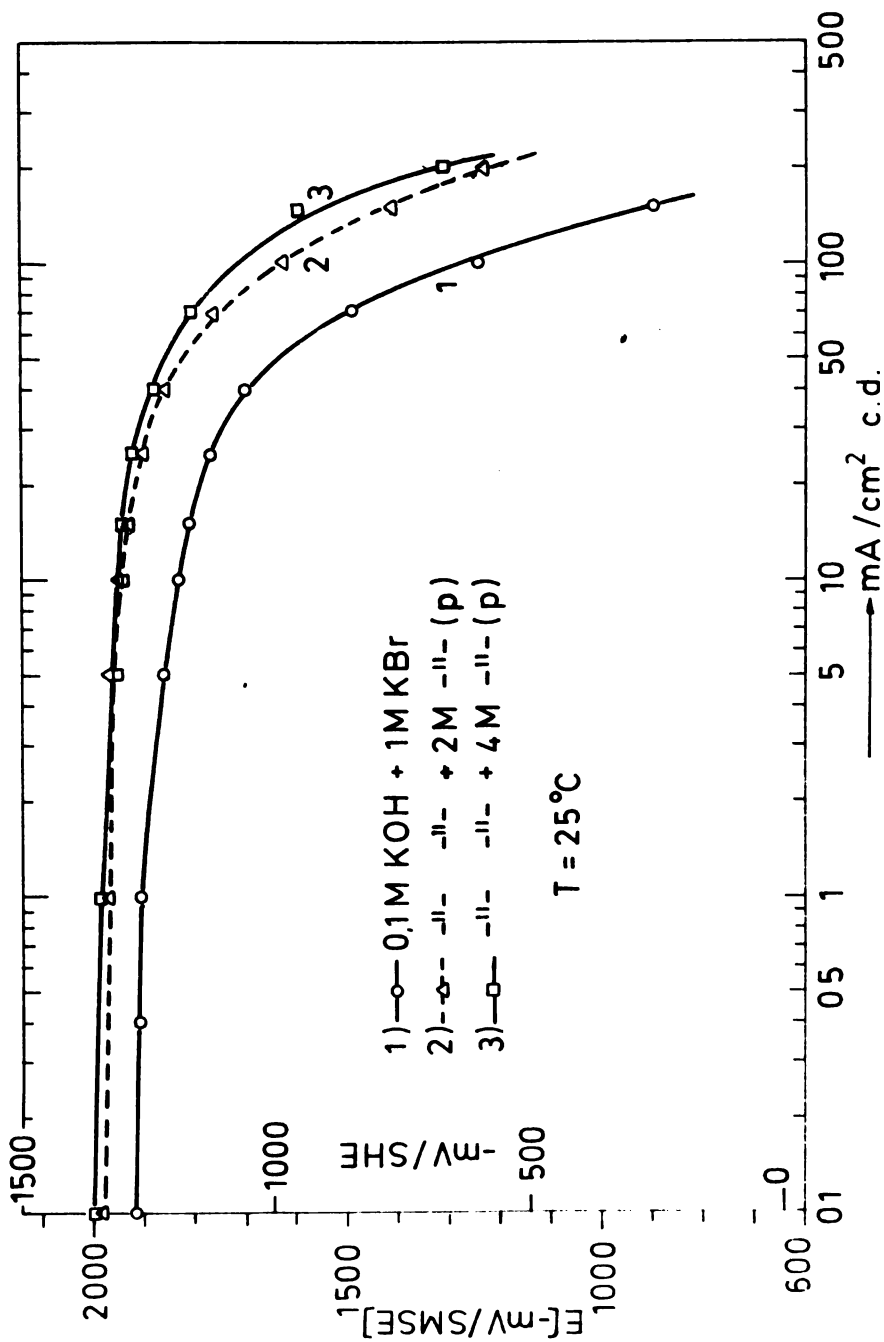


Fig.6 Potential/log.current density relationships; influence of halide concentration (KBr).

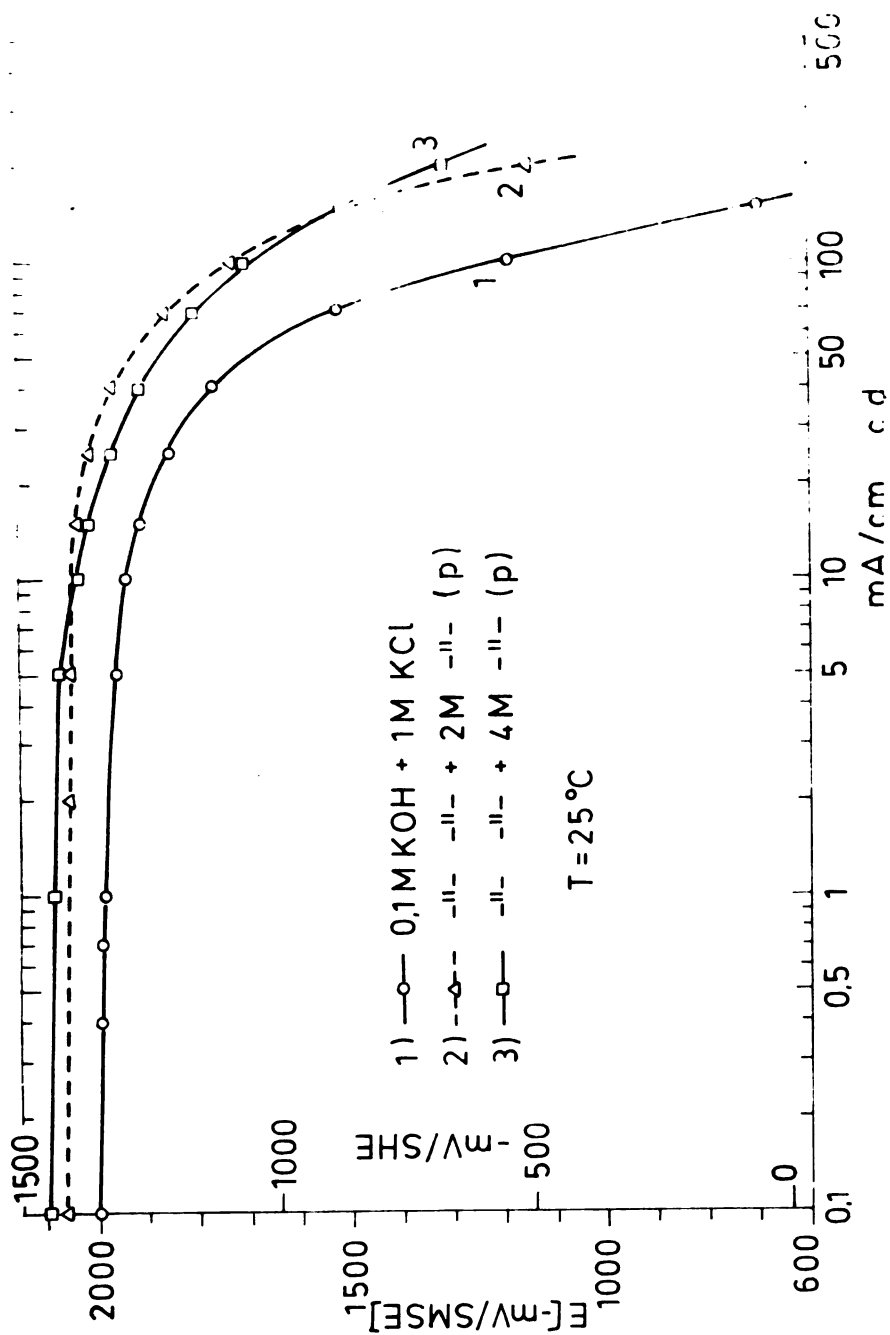


Fig. 7 Potential/log. current density relationships; influence of halide concentration (KCl).

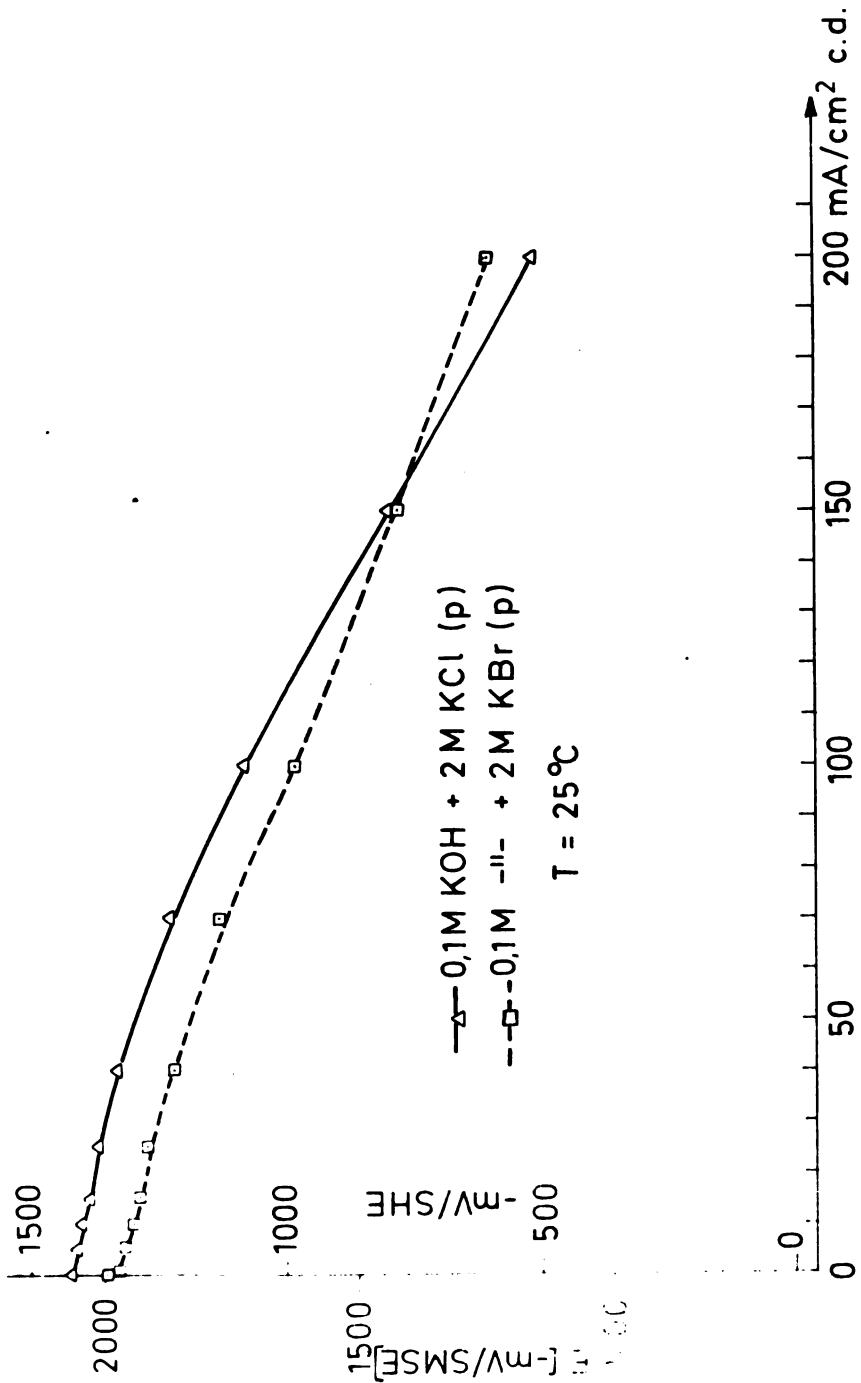


Fig. 8 Influence of the type of halide anion on the anodic behaviour of magnesium (Cl^- , Br^-).

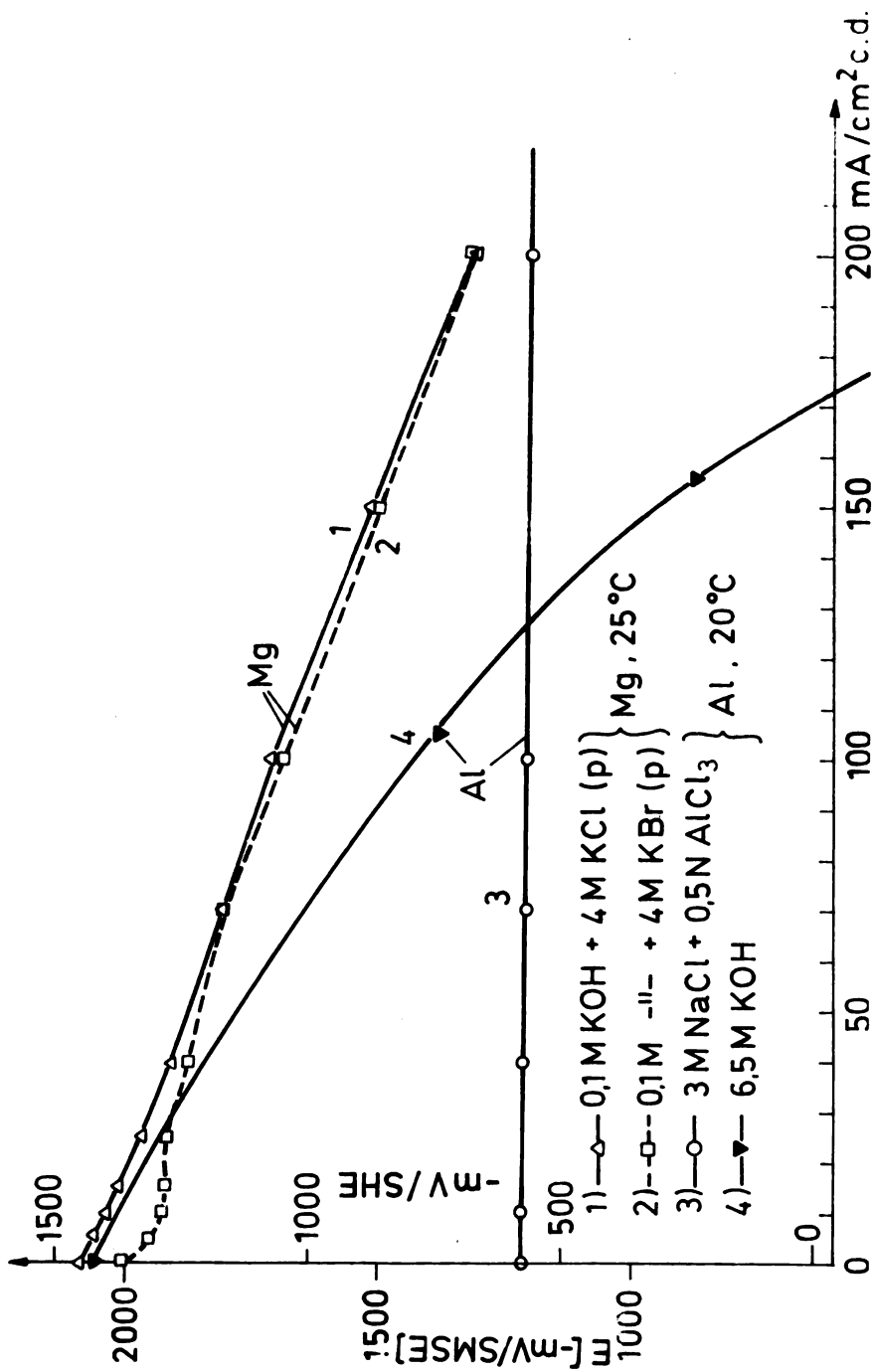


Fig.9 Influence of the type of halide anion on the anodic behaviour of magnesium (see fig.16).

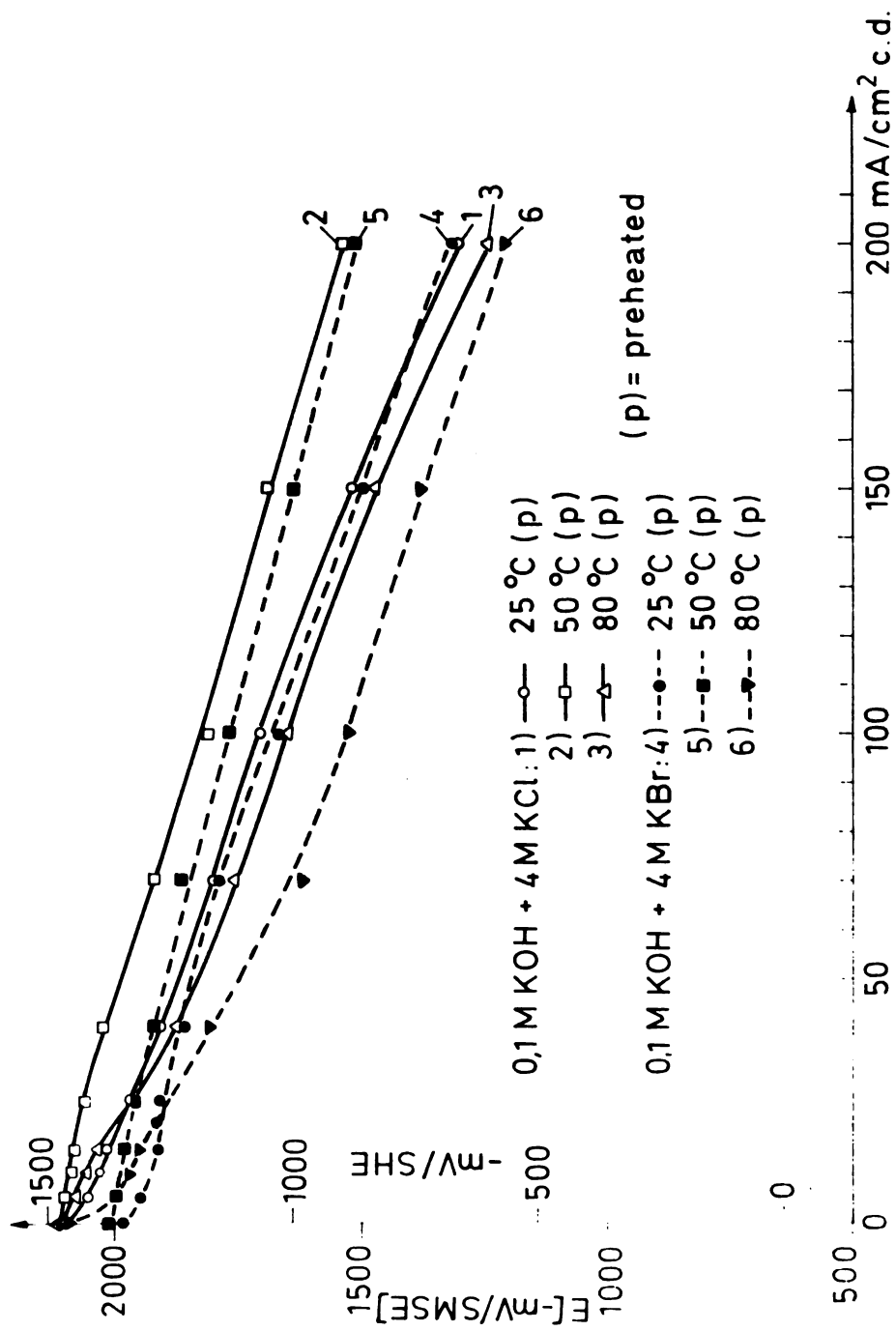


Fig.10 The influence of temperature on the anodic polarization.

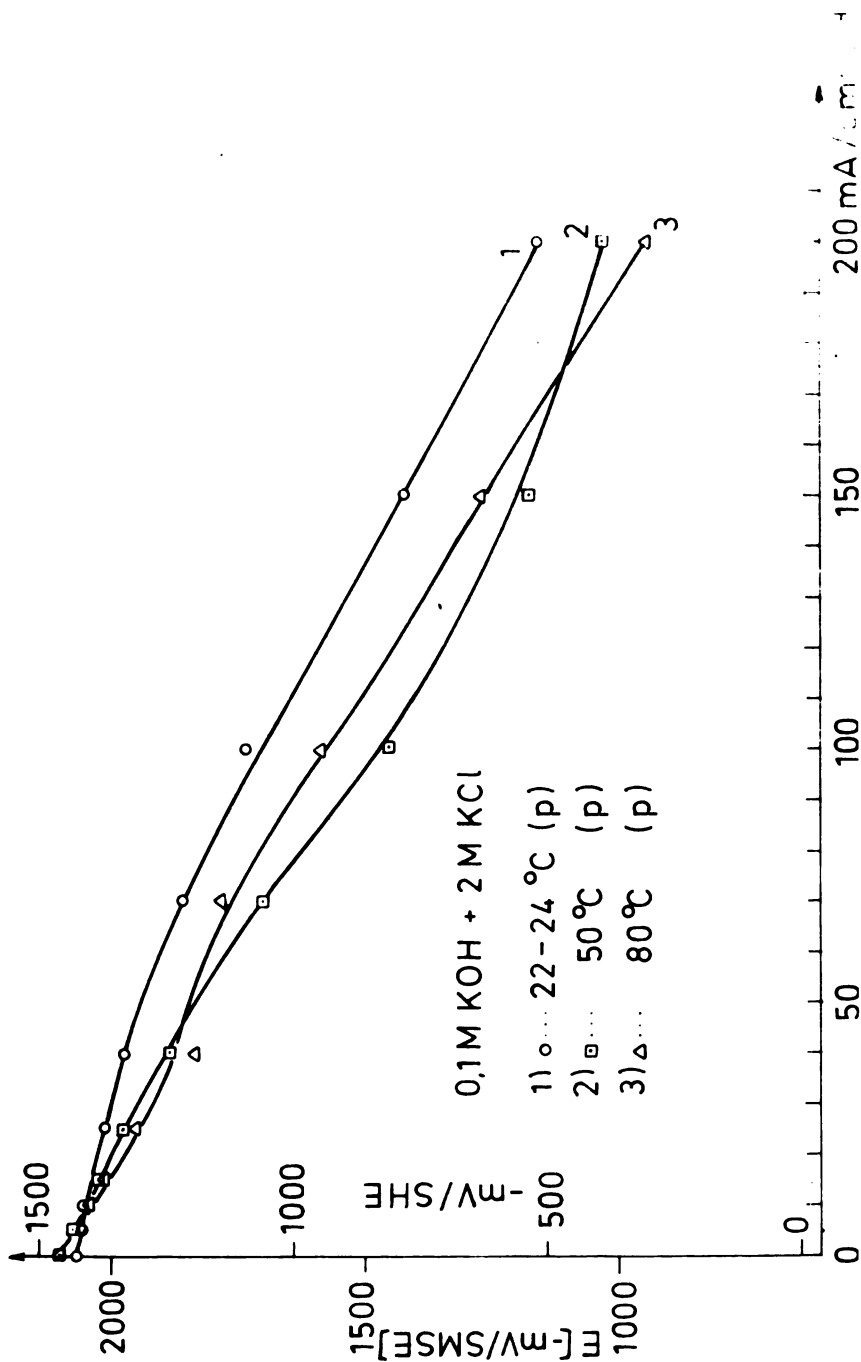


Fig.11 The influence of temperature on the anodic polarization (KCl).

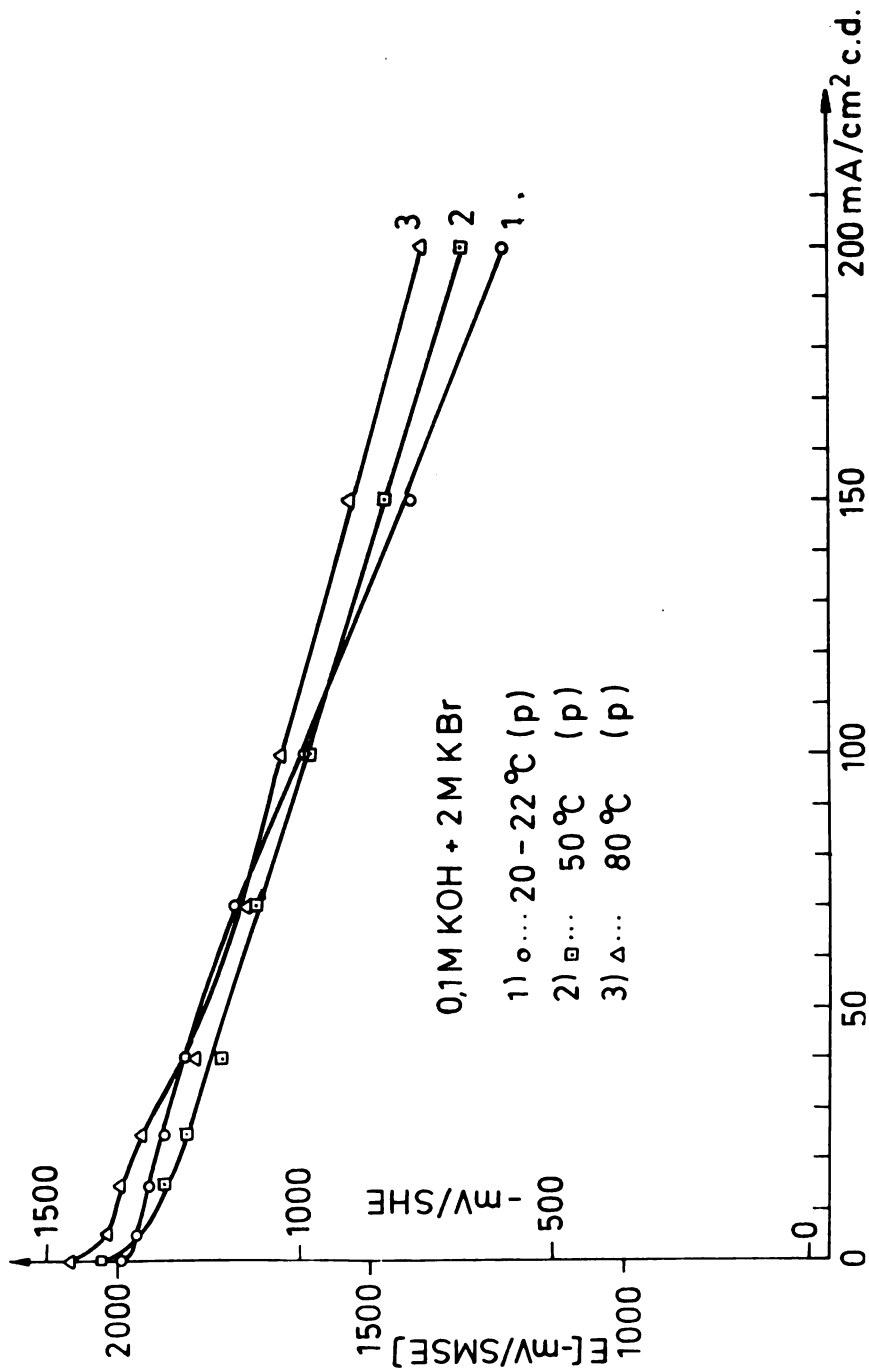


Fig. 12 The influence of temperature on the anodic polarization (KBr).

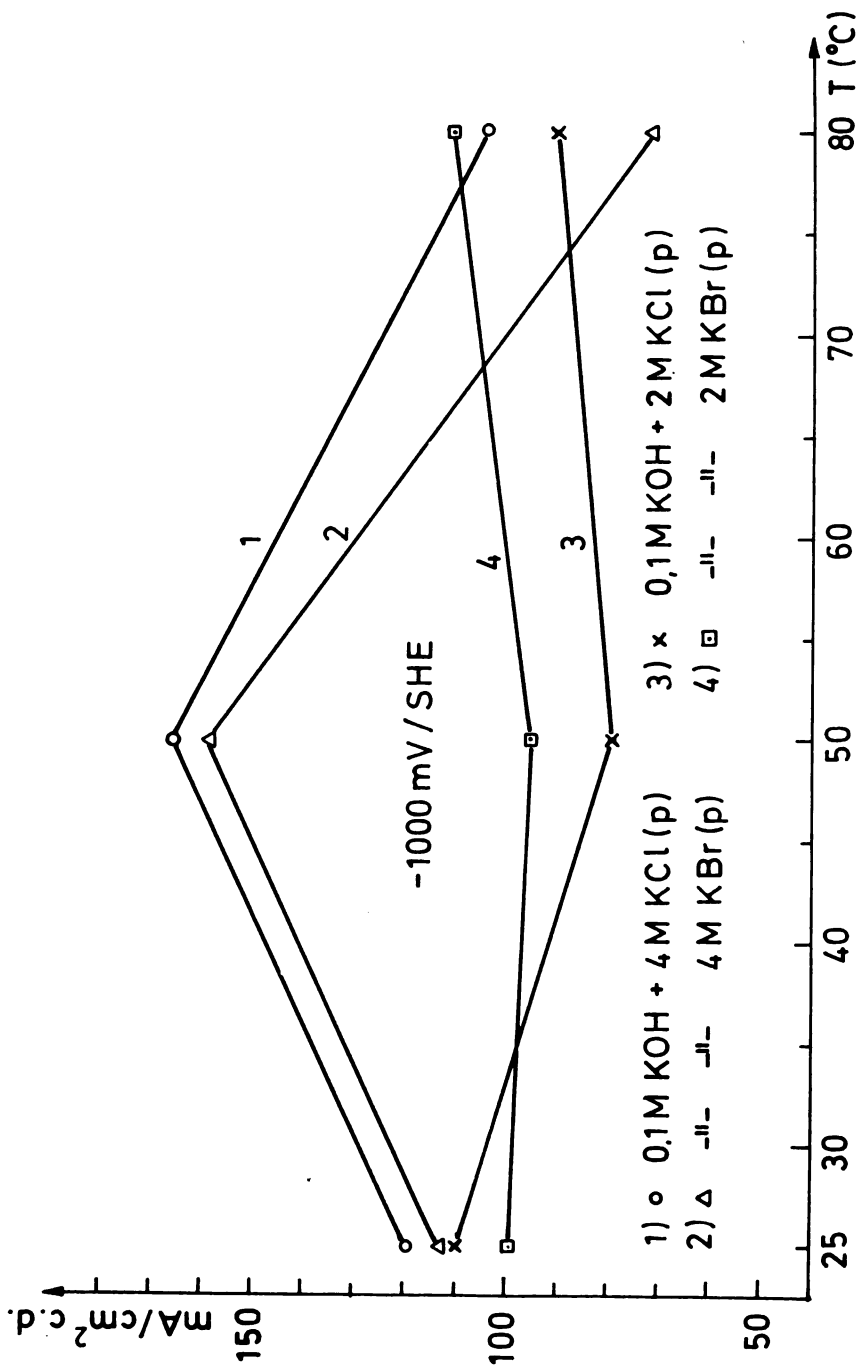


Fig.13 Anodic current densities versus operating temperature at -1000 mV/SHE.

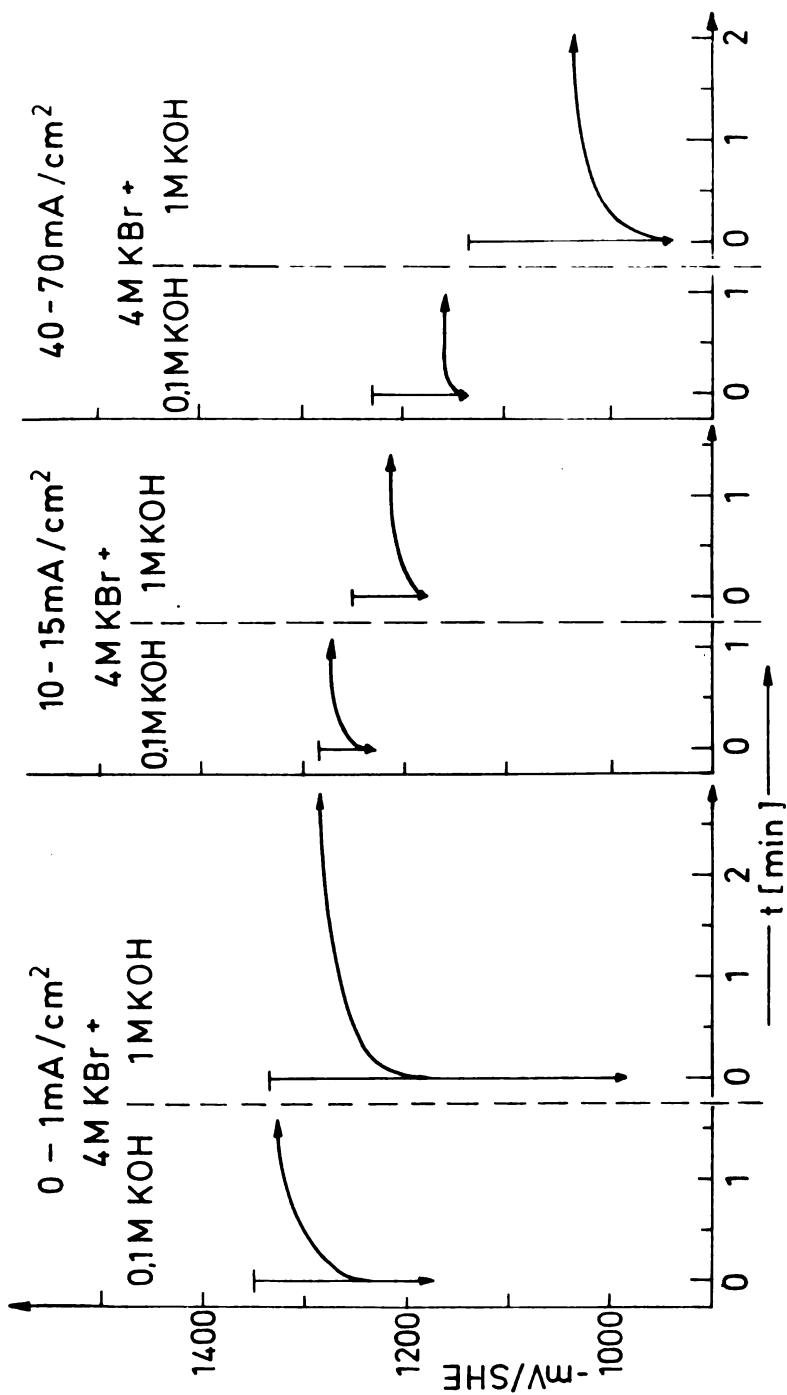


Fig.14 "Delayed action" at various current-densities; dependence on KOH concentration .

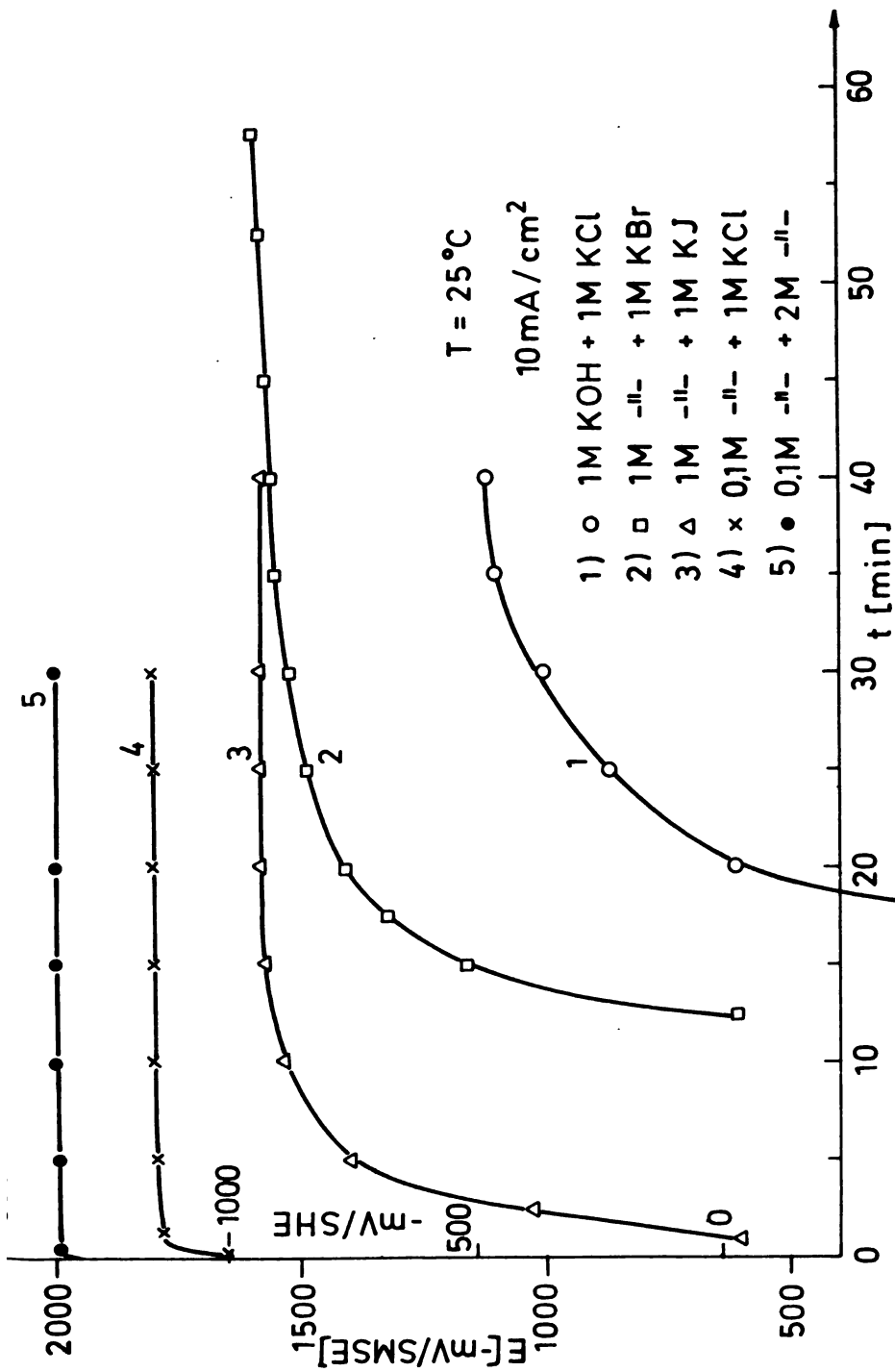


Fig. 15 "Delayed action"; potential versus time at constant current density; influence of the type of halide ions, KOH- and KCl- concentration.

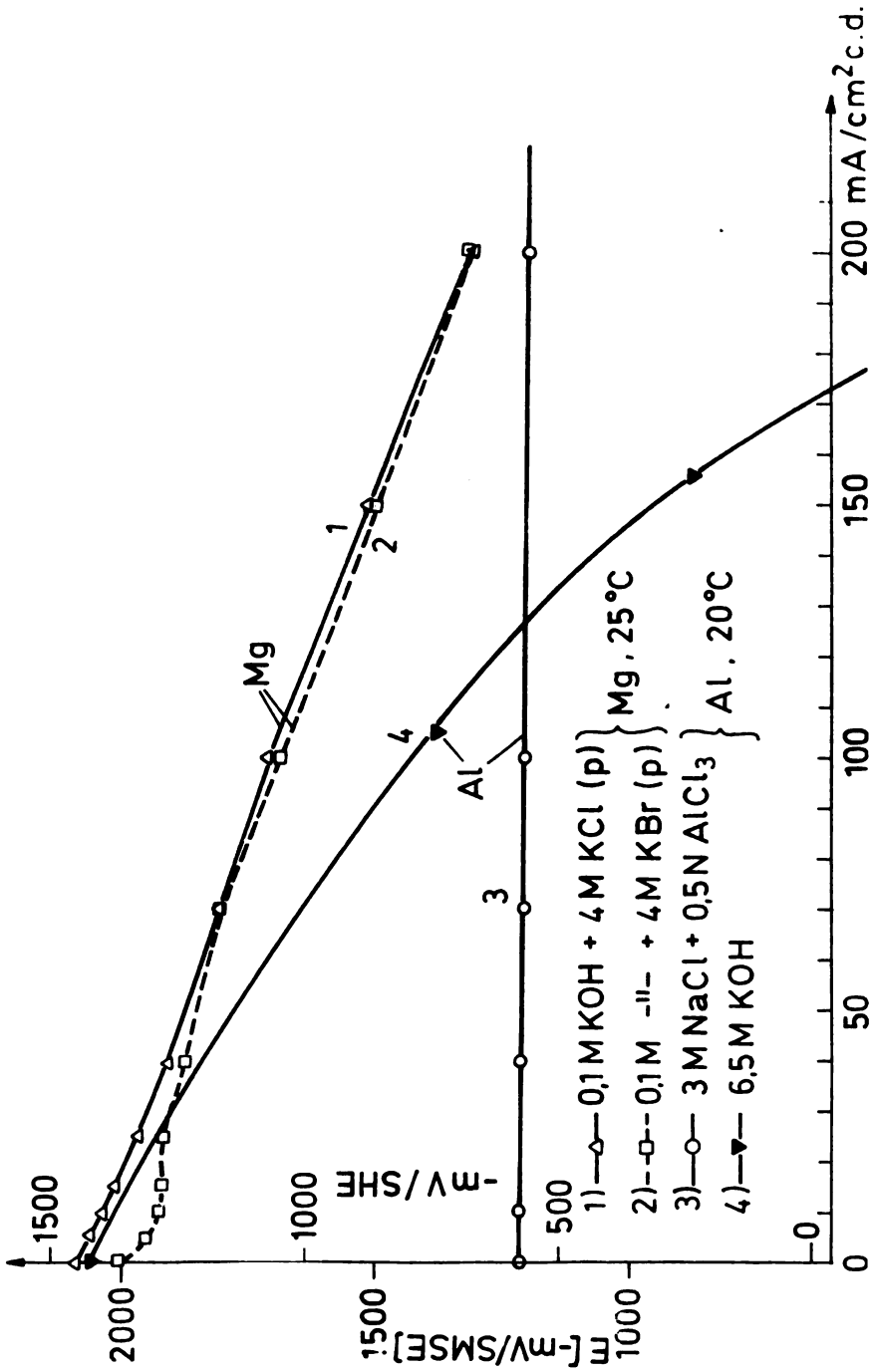


Fig. 16 Comparison of anodic current density-potential curves of Al- and Mg-anodes in different electrolytes. (see fig. 9)

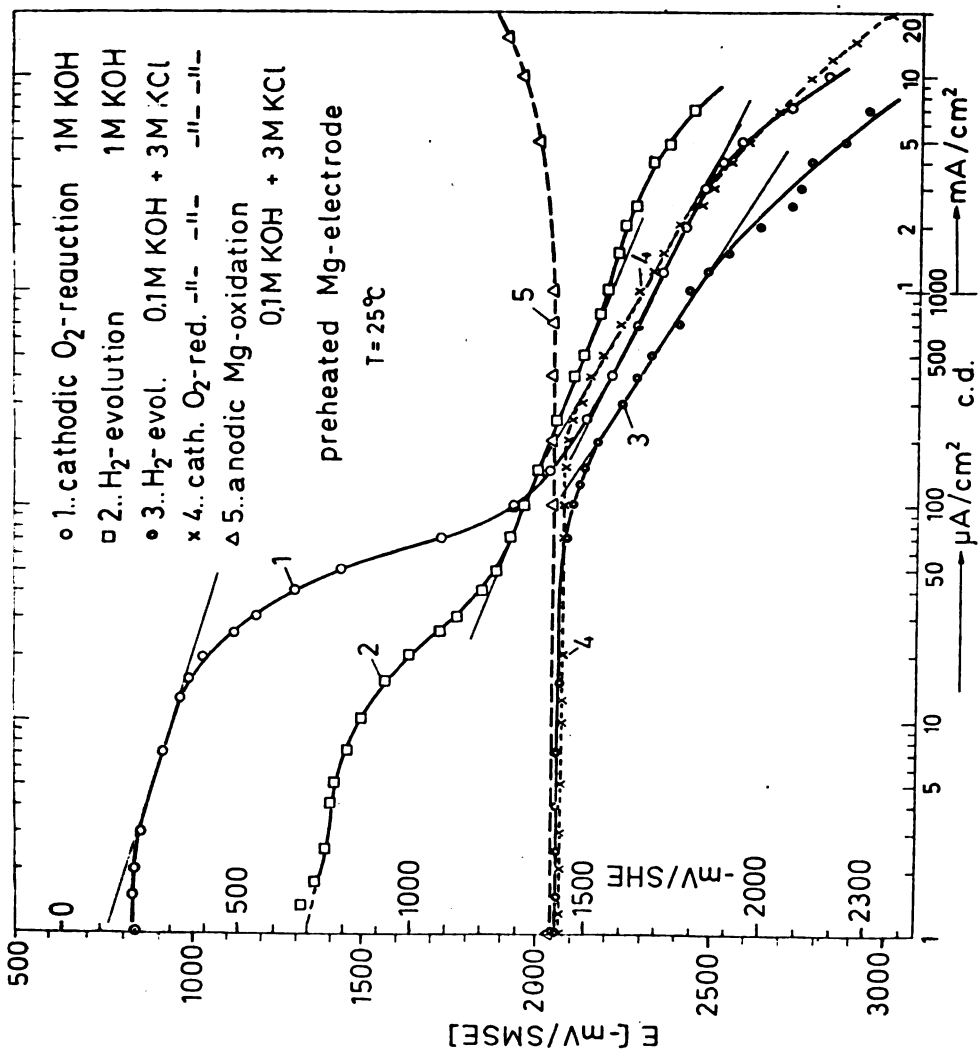


Fig.17 Cathodic reduction of oxygen and hydrogen evolution at magnesium in KOH and alkaline KCl-solution, comparison of Tafel-parameters.

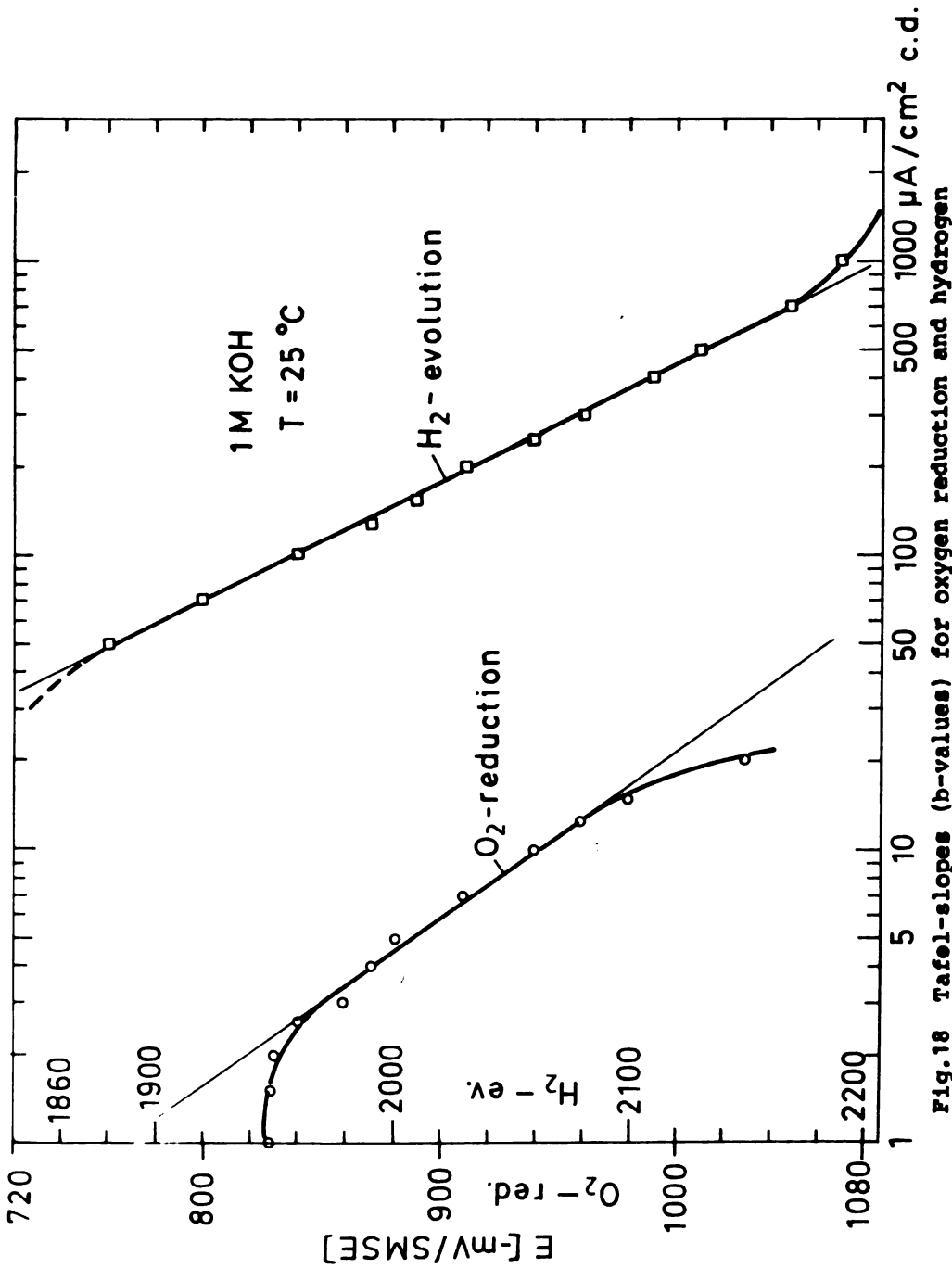


Fig. 18 Tafel-slopes (b-values) for oxygen reduction and hydrogen evolution at magnesium in 1M KOH.

CHEMICAL DISSOLUTION OF METALS *

Ya.M.Kolotyrkin and G.M.Florianovich

Karpov Institute of Physiche Chemistry Academy of Sciences U.S.S.R.

In keeping with the modern view, the corrosion of metals is a process of two coupled but independent electrochemical reactions (the anodic dissolution of the metal and the cathodic reduction of the oxidising component of the solution). According to this view, in the absence of secondary phenomena, the anodic dissolution reaction should accelerate regularly with the shift of the potential in the positive direction and slow down with a shift in the negative direction.

However, data obtained in recent years indicates that the metal's behaviour during cathodic polarization and corrosion does not always follow this pattern. The first such observations date back to the initial use of cathodic protection. It was discovered that when the potential shifts in the negative direction the decrease in the metal dissolution rate is not endless. At first such observations were accidental, and it was believed they could be attributed to certain secondary phenomena. Later,

* Based on an invited lecture presented at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

however, it was firmly established that a definite limit to the reduction in the metal dissolution rate during cathodic polarization is a clear-cut feature typical for many metals.

This was first established for liquid metal electrodes by Frumkin, Korshunov and Iofa ¹ on the example of the dissolution of a sodium amalgam in alkaline solutions at $\text{pH} > 10$, and for solid metals in acid media - in our works ²⁻⁴. The corresponding data for iron is given on fig.1, where the cathodic polarization curves are compared with directly measured metal dissolution rates at different potentials. It can be seen that as cathodic polarization increased the dissolution rate of the metal decreases but only until a certain potential is reached, after which it remains constant.

Similar results were obtained in our laboratory also for chromium (fig.2) ⁵ and manganese (fig.3) ⁶. Subsequently it was shown in the works of other researchers that the independence of the dissolution rate from the potential in regions of sufficiently negative values of the potential, which came to be known as anomalous phenomena, is typical also for a whole series of other metals in different media, including nickel ⁷, cobalt (fig.4) ⁸, zinc ⁹⁻¹¹ (see, for instance fig.5 ⁹), indium amalgam ¹², aluminium ^{13,14} (see, for instance fig.6 ¹³) in acid media and silicon in alkaline media ¹⁵. Similar effects were also established when investigating the dissolution of certain alloys. This phenomena was observed for Cr-Ni-Mn steel in sulphuric acid by Knyazheva ¹⁶ and for stainless steel and titanium-based alloys in a mixture of nitric acid and hydrogen fluoride by Mansfeld and Kenkel ¹⁷. This is a far from complete list of the

works containing such data. Their number is particularly great inasfar as confirming the effect detected initially by us for iron.¹⁸⁻²⁵

Different hypothesis were suggested to explain these anomalous phenomena. Testing them required systematic research and this established, first and foremost, that the growth of the acidity of the solution is, as a rule, accompanied by the growth of the anomalic dissolution rate. In the case of most investigated metals this is what distinguished the process of anomalic dissolution from that of usual, i.e. anodic dissolution. That can be seen from fig.7, which shows the data obtained in our laboratory for iron²⁶. It can be seen that while the anomalic dissolution rate increases with the growth of the acidity of the solution (the reaction order in respect to H^+ -ions is close to 0.3), the process of anodic dissolution is noticeably slowed down (its reaction order in respect to H^+ -ions is close -1). These results were subsequently confirmed by other researchers²⁷. For instance, fig.8 gives the data obtained by Vorkapic' and Dražic'²³.

The hydrogen ions accelerating action on the process of anomalic dissolution is also observed in the case of chromium (fig.9²⁸), although it is well known that the rate of its anodic dissolution does not depend on the pH^{28,29} (see fig.9). Similar results were likewise obtained in the studies of the dissolution of aluminium and its alloys in acid media³⁰. It follows from fig.10, plotted on the basis of Kravchenko's data³⁰, that while the rate of aluminium anomalic dissolution increases with the growth of the acidity of the solution, the rate of its anodic dissolution remains unchanged.

An important feature of anomalous dissolution is that its rate does not depend on the nature and concentration of the non-oxidizing anions of the electrolyte, which in the case of many metals also distinguishes this process from anodic dissolution. This can be judged from the data on fig.11 ³¹, where a comparison is made of the rates of anomalous and anodic dissolution of iron in sulphuric acid solutions at a constant pH, but at different sulphate concentrations.

Similar results were obtained for chromium in sulphate, chloride and perchlorate solutions ⁵, for zinc in sulphate media ¹¹, and for aluminium in chloride solutions ³⁰.

Oxidizing components of the solution can, on the contrary, in certain conditions, accelerate anomalous dissolution. Fig.12 ⁵, for instance, shows that the rate of the anomalous dissolution of chromium in a sulphuric acid solution increases with the growth of the concentration of added hydrogen peroxide.

Little information is available about the effect which the nature and concentration of electrolyte cations have on anomalous dissolution. According to data obtained by Drazic et al. ^{11,23} for iron and zinc any such effect is absent.

The temperature has a strong effect on the rate of the anomalous dissolution of metals. And it is significant that this effect usually is noticeably greater than the temperature acceleration of anodic dissolution. For instance, in the case of the dissolution of iron in sulphuric acid (fig.13) ²⁶, an increase in the temperature from 20° to 80° leads approximately to a fourfold acceleration of the anodic process but it increases the rate of the anomalous dissolution ten times over. The greater

influence of temperature on anomalous dissolution has been observed not only for iron, but also for chromium, aluminium, cobalt, steels of different compositions and other metals. That is why at certain sufficiently high temperatures the anomalous effect can be observed in the region of anodic polarization, not only cathodic polarization. The relevant data for the alloy Fe-13%Cr is given on fig.14.^{3,4} In this case, as can be seen, the condition is fulfilled that the overall dissolution rate in a sufficiently wide range of potentials noticeably exceeds the anodic current densities corresponding to these potentials.

It is sometimes possible to observe this absence of an equivalent between the anodic current and the metal dissolution rate at lower temperatures. Such data was obtained by Mansfeld and Kenkel¹⁷ (fig.15) for an alloy of titanium with aluminium and vanadium.

To judge from existing data, the effect of stirring on the anomalous dissolution rate is different for the different systems. According to the data of³¹, for instance, the rate of the anomalous dissolution of iron does not depend on the hydrodynamic conditions, while that of zinc increases noticeably with the growth of the stirring rate.¹¹

In the case of iron^{26,32} and steels³³ it was also found that the rate of anomalous dissolution could depend substantially on the degree of purity of the metal, and specifically, on its carbon content. As that increase so does the rate of the process (see, for instance, fig.16³²).

Vorkapić and Dražić investigated the effect of a magnetic field on the anomalous dissolution of iron and found (fig.17)

that when an iron electrode is magnetised the dissolution rate decreases.

An analysis of all the data leaves no doubt that it does not completely fit any of the hitherto proposed mechanisms of anomalous dissolution. One of the first and most natural explanations for the phenomena is based on the supposition that even in the region where the metal dissolution rate does not depend on the potential the process remains an electrochemical one, but its kinetics are complicated by secondary phenomena. In the case of iron, taking into account the well-known dependence of its anodic dissolution rate on the pH of the solution, it could be supposed that cathodic polarization which is accompanied by a discharge of H^+ ions, leads to the growth of the near-electrode pH and that is the reason for the increase in the rate of anodic dissolution which compensates its decrease with the lowering of the potential. The natural outcome of such a mechanism should be that the rate of anomalous dissolution is sensitive to the stirring of the solution. However, our experiments³¹ failed to reveal this in the case of iron.

Nor does the examined mechanism concur with the observed dependence of the rate of anomalous dissolution of iron on the acidity of the solution. Indeed, since the anodic dissolution rate of the metal is linked with near-surface concentration of H^+ -ions ($[H^+]_{ns}$) and the potential by the following relationship:

$$i_a = K [H^+]_{ns}^{-1} \exp \left[\frac{-(1 + \beta) F \psi}{RT} \right] \quad (I)$$

the value i_a could become independent of the potential and correspond to the experimentally observed dependence of the anomalous

lic dissolution rate on the bulk concentration of H^+ -ions $([H^+]_V)^x$ only on condition that $[H^+]_{ns}$ changes with these parameters in keeping with the relationship:

$$[H^+]_{ns} = K' [H^+]_V^{-0.3} \exp\left[\frac{(1 + \beta) F \psi}{RT}\right]. \quad (2)$$

Quite obviously, the reverse dependence between the bulk and near-surface concentrations of H^+ -ions following from this relationship is physically impossible.

For the same reason this mechanism is inapplicable to chromium and aluminium, since their anomalic dissolution rates do not depend on the pH ²⁸⁻³⁰.

Since most of the now known cases of the anomalic dissolution of metals were observed under the cathodic polarization in acid media, it would be highly tempting to suppose that this deviation from the classical electrochemical regularities is connected, in one way or another, with the cathodic evolution of hydrogen. It is common knowledge that the interaction of the cathodically evolved hydrogen with the metal in many cases leads to changes not only in its surface characteristics, but also bulk properties, such as brittleness.

It would be quite natural to suppose that the hydrogen adsorption will also substantially effect the reactive ability of the surface atoms of the metal, which in this case could be oxidized through the surface hydride in the following way:



x) As was pointed out earlier, the reaction order in respect to H^+ -ions for the anomalic dissolution of iron equals 0.3.

On the basis of the conventional views of electrochemical kinetics, the following relationship could be written for second of these reactions, i.e. the oxidation of the metal:

$$i_a = K [\text{MeH}] \exp \left(\frac{\beta F \psi}{RT} \right). \quad (5)$$

It would also be natural to suppose that the steady-state coverage of the metal surface by the hydride would be proportional to cathodic current i_k and that, therefore, the value $[\text{MeH}]$ could be expressed by the following relationship:

$$[\text{MeH}] = K_1 \cdot i_k = K_1 [\text{H}^+] \exp \left(- \frac{\alpha F \psi}{RT} \right). \quad (6)$$

Combining (5) and (6), the following could be written for the rate of the metal's oxidation

$$i_a = K' [\text{H}^+] \exp \left[\frac{(\beta - \alpha) F \psi}{RT} \right]. \quad (7)$$

Since the values of " α " and " β " are usually close, the last factor in (7) could be taken as close to 1, so that the following relationship would apply for the rate of oxidation:

$$i_a = K' [\text{H}^+], \quad (8)$$

which agrees qualitatively with the experimental data.

There is no data at present in literature to either confirm or refute the proposed mechanism. Our experiments, however, have shown the absence of a direct dependence between the diffusion rate of the cathodically evolved hydrogen through the iron electrode (which is regulated by introducing a special stimulator of the process - lead sulphate), and the value of the anodic dissolution rate of the iron (fig.18) ^{26,32}.

It was shown besides in experiments with thin iron membrane, one side of which was polarised while on the other side the

volume of diffused hydrogen was measured, that the rate of metal dissolution on the nonpolarised side does not depend on the presence or absence of hydrogen flow through the membrane.

Another fact indicating that anomalous dissolution is not necessarily connected with the cathodic evolution of hydrogen is the established possibility of such an effect occurring in solutions based on aprotic solvents not containing hydrogen ions. Thus was shown³² on the example of the dissolution of manganese in dimethylformamide solutions of NaClO_4 in the presence of oxygen or Ce^{4+} -ions as reducing particles.

On the other hand, however, it was established that the anomalous dissolution rate of iron is sensitive to the carbon content^{26,32}, which correlates with iron's sensitivity to hydrogenation depending on its carbon content.

Repeated attempts were made to attribute anomalous dissolution to the cathodic disintegration of the metal, i.e. the separation from it under the action of the evolving hydrogen of small particles which are then subject to corrosion in the electrolyte solution. On the basis of this mechanism Vorkopić and Dražić²³ explained the sensitivity observed in their experiments of the anomalous dissolution rate of iron to a magnetic field. It should, however, be noted that given such a mechanism it would be natural to expect an increase in the degree of disintegration, and, therefore, also in the dissolution rate with the growth of the cathodic current. But that, as can be seen from the data, fails to agree with experimental results. Moreover, in the case of such a mechanism disintegration would inevitably be non-uniform, and therefore the rate of accumulation of the products of metal oxidation in the electrolyte solution would fluctuate.

Our experiments with radioactive metals have shown no "spikes" on the continuously registered curves of accumulation of products of metal oxidation in the bulk of the solution in time. Nor does the disintegration hypothesis agree with the fact, as we established it, that the rates of anomalous dissolution of brittle chromium and malleable chromium (with additions of yttrium) coincide.

The data on the effect of a magnetic field on anomalous dissolution, which is of undisputed interest, cannot apparently be interpreted singularly. Without additional research it cannot be accepted as proof of the disintegrating nature of this phenomena. What cannot be ruled out is that the effect is connected with the influence which a magnetic field has on the state of the adsorbed layers of components of the solution on the metal surface.

Constancy of the dissolution rates is not a feature exclusive to this region of cathodic potentials. A similar independence, as is known, is typical also for many metals in the passive state. Because of that, it was suggested ³⁴ that in the case of anomalous dissolution the absence of the expected reduction in the dissolution rate as the potential shifts to more cathodic values is also due to the "depassivation" of the surface. This supposition is backed by the data obtained in recent years while determining the rate of the anodic dissolution of metals when their surface is continuously cleaned mechanically directly in the solution. For many metals, including iron, chromium and nickel, it was shown that the activity of the freshly-formed surface is much greater than that in the usual

corrosion and electrochemical measurements. The relevant data taken from work ³⁵ is shown on fig.19, where for each metal the solid Tafel line is plotted on the basis of data obtained in the absence of surface cleaning, and the dotted line, when the surface is cleaned at the fastest rate that could be achieved in the experiment.

It can be seen that for such metals as zinc and lead the cleaning of the surface has practically no effect on the anodic characteristics. At the same time, it considerably activates iron and nickel. In the case of iron, for instance, cleaning causes the overvoltage of anodic dissolution to drop by almost 200 mV, which is the equivalent of an almost 100-fold increase in the dissolution rate. In the case of nickel the effect was even greater.

This data shows that the influence of components of the aqueous solutions on the kinetics of anodic dissolution is considerably more complicated than had hitherto been suspected.

On the basis of investigations conducted in recent years, there is every reason to suppose that the typical for certain metals, and especially metals of the iron group, a strong slowing down of the process of discharge and formation of their own ions in aqueous solutions of electrolytes in usual conditions is due to the fact that the most active centres of the surface of these metals, i.e. the centres where the exchange $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$ takes places most intensively are blocked firmly by adsorbed oxygen of the water. Apparently, at potentials noticeably more negative than the region of usual passivation, the blocking rate is not very great and therefore when the surface is sufficiently quickly renewed, its inhibiting

effect on the dissolution process can be completely overcome.

We believe this supposition agrees with the results obtained by Vagramyan ^{36,37} who showed that when the temperature is raised to about 100°C the electrode potentials of nickel and iron in aqueous media become easily reversible in respect to their own ions in the solution, which, naturally, is possible only if the rate of the reactions of formation and discharge of these ions is greatly increased and could be attributed to the reduced effect of the inhibiting adsorption of water molecules with the temperature.

In this case the data obtained recently in our laboratory when studying the surface of iron in aqueous solutions by electrochemical modulation spectroscopic methods³⁸⁻⁴¹ would seem interesting. The observed dependence of the intensity of the absorption band of the resonance Raman scattering typical for iron and energy corresponding to the maximum of this intensity, on the potential and pH give grounds for concluding that at potentials corresponding to the anomalous dissolution of the metal, the adsorption of water molecules on its surface is accompanied by a noticeable charge transfer, which increases with the shift of the potential in the positive direction. It could be presumed that in these conditions the acceleration of the electrochemical process connected with the increase of the positive potential is fully compensated by a reduction in the reaction ability of the surface complexes due to the increased degree of charge transfer, and that explains anomalous dissolution.

Although the proposed hypothesis cannot at present explain all experimental observations, it looks sufficiently plausible,

and it cannot be ruled out that in some cases anomalous dissolution proceeds according to this mechanism.

Apart from the examined hypothesis, which do not reject the electrochemical nature of the process of metal dissolution, a number of works ⁴² consider the possibility of explaining the observed anomalies on the bases of the chemical mechanism of dissolution. What probably served as a stimulus for such views were the results of comparative recent investigations of the kinetics and mechanism of the anodic dissolution of metals in different media. It was shown that in practically all cases this process, which by nature is an electrochemical one, also included a chemical stage - the adsorption-chemical interaction of the surface atoms of the metal with one or several components of the solution, which, as a rule, preceded the electrochemical stage itself - the transfer of charge - and which effected its rate noticeably, and sometimes even very greatly.⁴³

Following up this view logically, it would be natural to assume that even in aqueous solutions the oxidation of the metal could follow not only the electrochemical mechanism, but the chemical mechanism as well. Apparently this last could occur when the specifically adsorbed anion or molecule was at the same time the oxidizer. Then the oxidizing and reduction stages of the corrosion process would proceed not separately as independent electrode reactions, but in one act, and its rate would not change with the potential.

From this point of view existing experimental data for a wide range of potentials could be explained if it is assumed that the dissolution of the metal proceeds simultaneously accor-

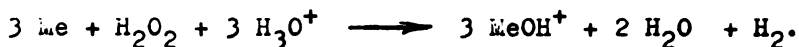
ding to both the electrochemical and the chemical mechanism and that in the usual conditions prevailing in corrosion practice, the contribution of the chemical dissolution to the overall process is very small. Since, however, the rate of dissolution according to the electrochemical mechanism changes exponentially with the potential, whose shift to negative values is accompanied by an increase of the share of the chemical component in the overall process, and it, after a certain potential is attained, becomes the prevailing mechanism and the measured rate becomes constant. This agrees with the fact that anomalous dissolution occurs most often during cathodic polarization.

In keeping with this view, the mechanism of chemical dissolution for acid non-oxidizing media could be seen as the result of the direct interaction of the metal atom with the H_3O^+ ion according to the following reaction



which agrees qualitatively with the observed dependence of the rate of anomalous dissolution of many metals on the pH of the solution.

In keeping with the experimental data, it should further be assumed that certain oxidizers, as for instance hydrogen peroxide could take part in such processes. Their participation could be expressed by the following reaction:



The supposition that the dissolution of metals proceeds simultaneously but independently according to the chemical and the electrochemical mechanism agrees well with the results of measurements of the quantity of hydrogen which evolves under

anodic polarization. It turned out that this quantity corresponds exactly with the rate of the anomalous dissolution of the metal concerned measured in the range of cathodic polarization (see, for instance, fig.20⁶).

This supposition made it possible to explain also the sometimes observed effect of anomalous dissolution of metals under anodic polarization, when the overall dissolution rate fails to correspond to the anodic current density and the metal is dissolved with an increased current yield (see, for example, fig.4, 14, 15, as well as the survey⁴² and works.^{9,22,24,44}

Since the diagnostic criteria distinguishing the electrochemical processes of hydrogen evolution from the chemical one could be the value of the isotope effect, it was interesting to determine the separation factor of hydrogen isotopes when the electrochemical evolution of hydrogen predominates and also when the anomalous effect prevails. Special experiments with amalgams of alkaline metals^{45,46} showed that in the transition from the electrochemical to the chemical process the isotope kinetic effect changes, which can be regarded as confirmation of the chemical mechanism of the dissolution of alkaline metals. The isotope effects measured for the evolution of hydrogen on iron, chromium and manganese^{47,48} proved to be dependent on the nature of the metal, but independent of the potential (and, therefore of the nature of the reactions taking place on the electrode). However, an analysis of the possible mechanism of the process conducted by the authors to satisfy regularities found experimentally led them to conclude that both the cathodic evolution of hydrogen and the hydrogen evolution accompanying anomalous dissolu-

tion pass through the common stage of a direct chemical interaction of the metal with the water molecules.

The view that the dissolution of metals according to the chemical mechanism is the cause of the described anomalic phenomena, originally proposed in¹⁻³, subsequently became widely held. As a result today the concepts of anomalic and chemical dissolution are often taken to be identical. Yet, it follows from our analysis that in the general case the rate of the active dissolution of the metal need not depend on the potential for a variety of reasons. The different possible interpretations of anomalic phenomena during metal dissolution open up, on the one hand, a wide field for research on the subject, and, on the other hand, show that when establishing the mechanism of the phenomena an all-round and deep analysis of observed regularities is required.

Литература

1. Фрумкин А.Н., Коршунов В.Н., Иофа З.А., Докл. АН СССР, 1961, 141, 413.
2. Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М., Докл. АН СССР, 1964, 157, 422.
3. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Защита металлов, 1965, 1, 7.
4. Kolotyurkin Ya.M., Florianovich G.M., Zeitschr. phys. Chem., 1966, 231, 145.
5. Горячкин В.А. Исследование механизма влияния состава раствора на активное растворение и пассивацию хрома. Диссерт. канд. хим. наук, Москва, 1978.
6. Колотыркин Я.М., Агладзе Т.Р., Защита металлов, 1968, 4, 721.
7. Пенев Г.Г., Косаковская З.Я., Ботнева Л.А., Жук Н.П., Защита металлов, 1970, 6, 544.
8. Райчевский Г., Известия по химии, БАН, 1978, II, № 2.
9. Черникова Л.А., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Глотова Р.В., Журн. прикл. химии, 1978, 51, 2190.
10. Старухин В.И., Прохоренко Е.Н., Блаватник В.М., Защита металлов, 1977, 13, 120.
11. Dražić D.M., Zecević S.K., Bul. Soc. Chim. Beograd, 1978, 43, 141.
12. Леонтович Е.В., Лосев В.В., Дембровский М.А., Электрохимия, 1969, 5, 32.
13. Михайлова Н.А., Жук Н.П., Бартеньева И.А., Турковская А.В., Защита металлов, 1971, 7, 575.
14. Кузнецова С.П., Губенко Т.В., Жук Н.П., Защита металлов, 1975, 11, 321.

15. Изидинов С.У., Борисова Т.И., Веселовский В.И., Докл. АН СССР, 1960, 133, 392.
16. Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Кружковская А.А., Защита металлов, 1970, 6, 265.
17. Mansfeld F., Kenkel J.V., Corrosion Sci., 1976, 16, 653.
18. Райчевский Г., Сб. докл. Симпозиума СЭВ "Растворение металлов и сплавов в активном состоянии", София, 1977, р.5.
19. Кузнецова С.И., Жук И.П., Защита металлов, 1975, II, 726.
20. Пенев Г.Г., Ботнева А.П., Жук И.П., Защита металлов, 1974, 10, 322.
21. Махбуба М.А., Иофа З.А., Защита металлов, 1968, 4, 444.
22. Вдовенко И.Д., Аникина Н.С., Защита металлов, 1974, 10, 157.
23. Vorkarić L.Z., Dražić D.M., Corrosion Sci., 1979, 19, 643.
24. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Корнеева Т.В., Осипова Н.В. Журн. прикл. химии, 1976, 49, 1323.
25. Григорьев В.П., Экилик Г.И., Экилик В.В., Защита металлов, 1974, 10, 716.
26. Соколова Л.А. Исследование механизма активного растворения железа в кислых растворах. Диссерт. канд. хим. наук, Москва, 1969.
27. Флорианович Г.М., Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии, Москва, ВИНТИ, 1978, 6, 136.
28. Флорианович Г.М., Михеева Ф.М., Горячкин В.А., Сб. докл. Симпозиума СЭВ "Растворение металлов и сплавов в активном состоянии", София, 1977, р.1.
29. Kolotyркин Ya.M., Florianovich G.M., Goryachkin V.A., Mikheyeva F.M., Journ. Electroanal. Chem., 1976, 69, 407.

30. Кравченко В.М. Анодное поведение некоторых алюминиевых сплавов в водно-спиртовых средах . Диссерт. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1980.
31. Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М., Соколова Л.А., Труды III Междунар. Конгресса по коррозии металлов, Москва, 1968, I, 190.
32. Флорианович Г.М., Агладзе Т.Р., Соколова Л.А., Михеева Ф.И., Электрохимия, 1973, 9, 988.
33. Раскин Г.С., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М., Медведев Э.А., Зубко А.М., Веденеева М.А., Защита металлов, 1972, 8, 259.
34. Колотыркин Я.М., Журн. ВХО им.Д.И.Менделеева, 1975, 20, 59.
35. Tomashov N.D., Vershinina L.P., Electrochim.Acta, 1970, 15, 501.
36. Ваграмян А.Т., Жамагорцян М.А., Журн. физ. химии, 1964, 38, 788.
37. Жамагорцян М.А., Уваров Л.А., Ваграмян А.Т., Электрохимия, 1965, I, 20.
38. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Электрохимия, 1981, 17, 39.
39. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Плотников В.Г., Соколова Л.А., Электрохимия, 1977, 13, 695.
40. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Плотников В.Г., Электрохимия, 1978, 14, 344.
41. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М., Электрохимия, 1978, 14, 1779.
42. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Итоги науки и техники. Электрохимия, Москва, ВНИИТИ, 1971, 7, 5.
43. Kolotyrkin Ya.M., Trans. SAEST, 1977, 12, 311.

44. Цыганкова Л.Е., Черникова Л.А., Зигдорович В.И., Журн. прикл. химии, 1980, 53, 1523.
45. Ционский В.М., Красиков В.Л., Электрохимия, 1976, 12, 961.
46. Коркашвили Т.Ш., Ционский В.М., Кришталик Л.И., Электрохимия, 1978, 14, 975.
47. Ционский В.М., Коркашвили Т.Ш., Электрохимия, 1980, 16, 451.
48. Ционский В.М., Электрохимия, 1981, 17, 476.

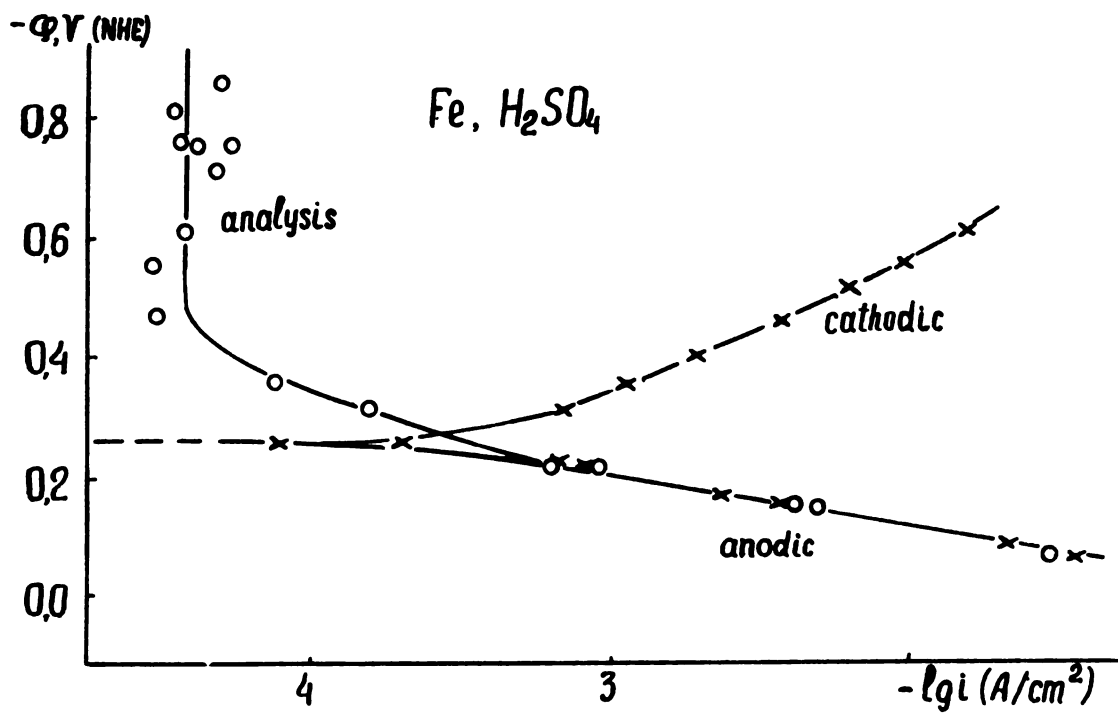


Fig. 1

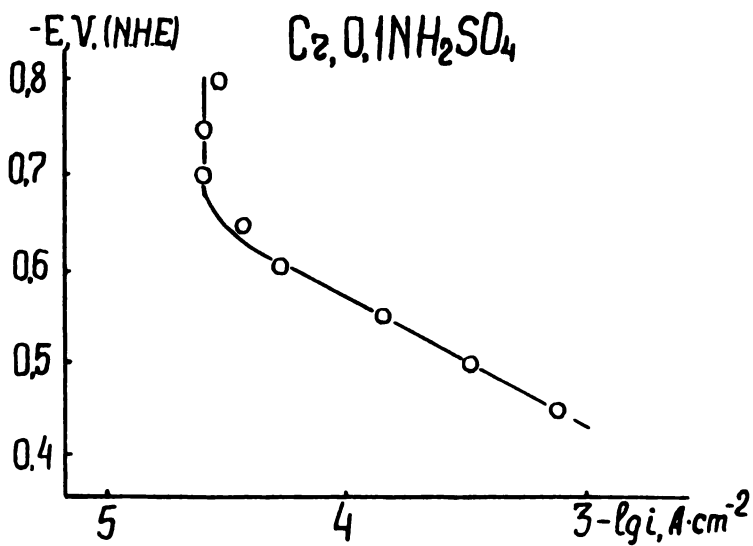


Fig. 2

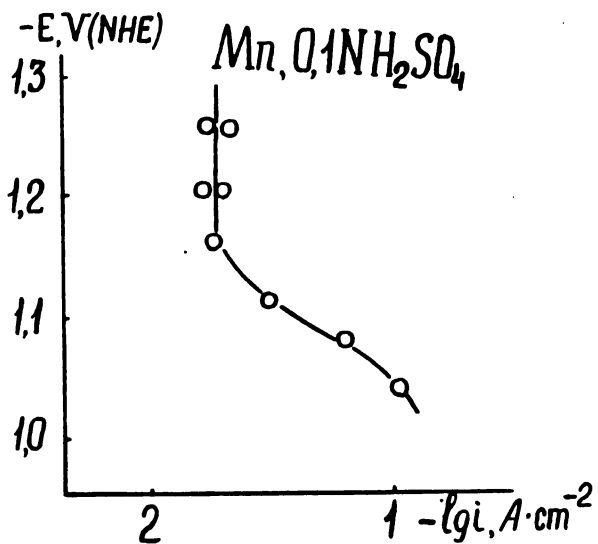


Fig. 3

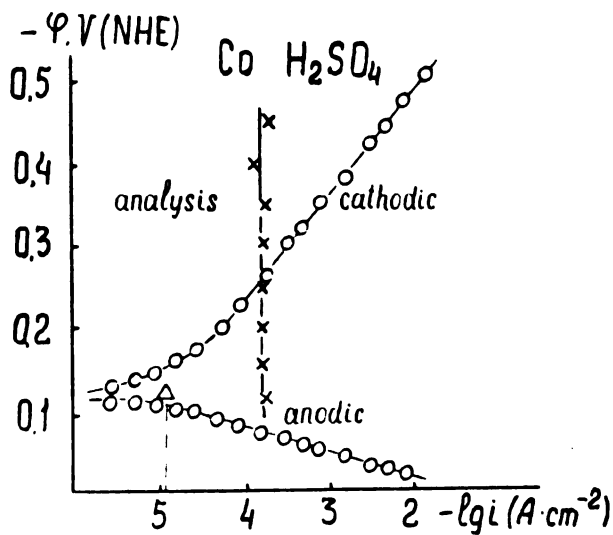


Fig. 4

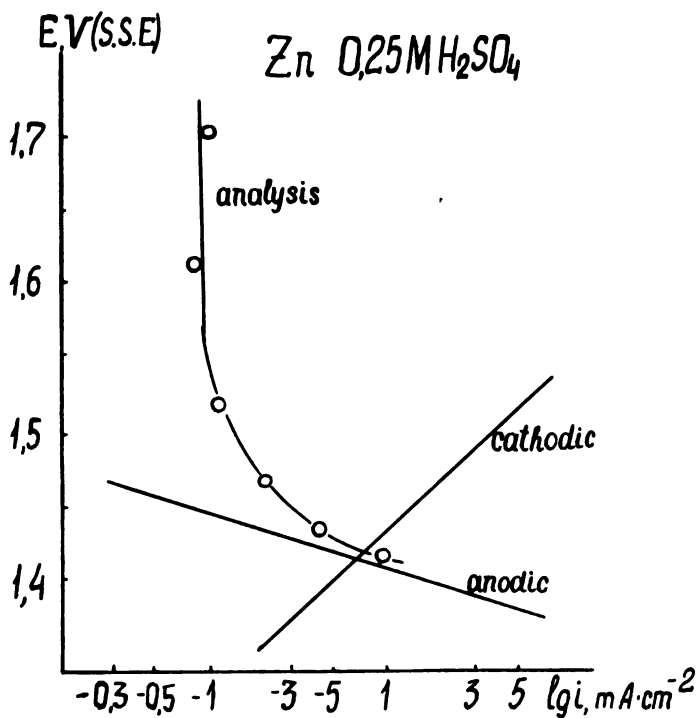


Fig. 5

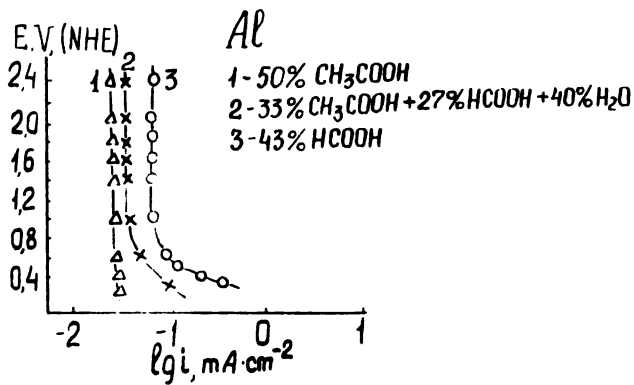
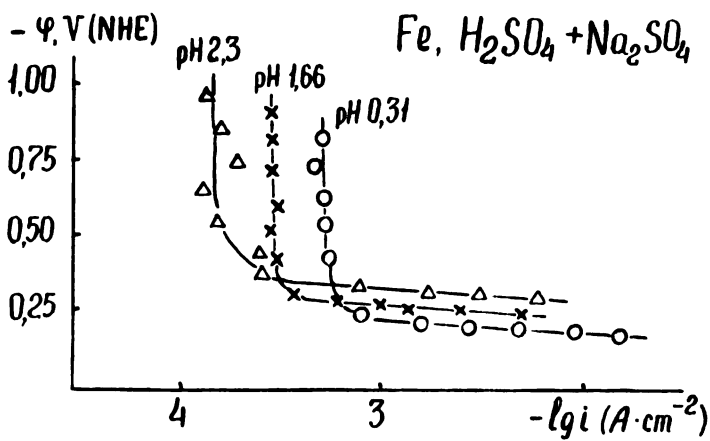
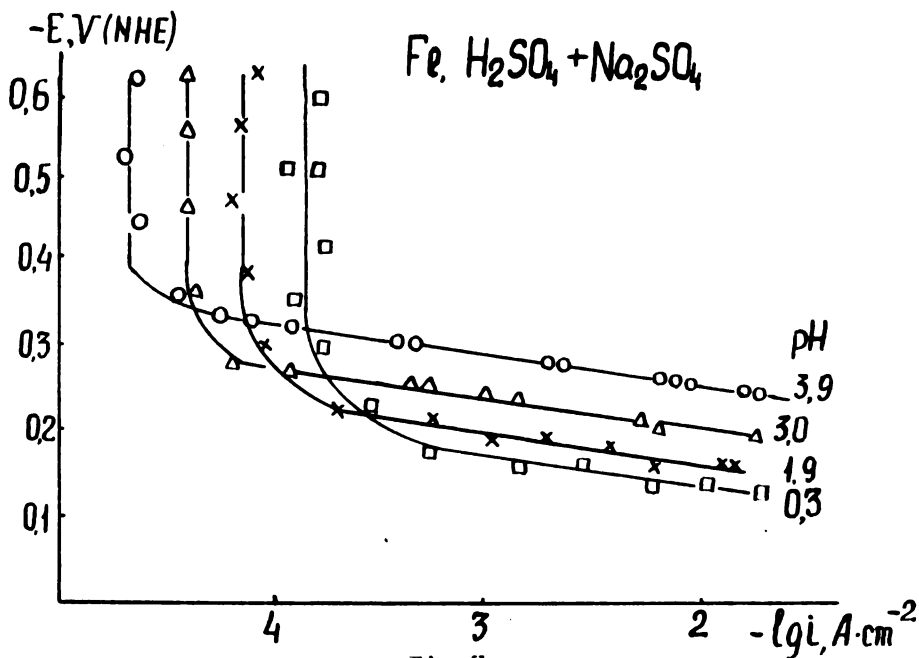


Fig. 6



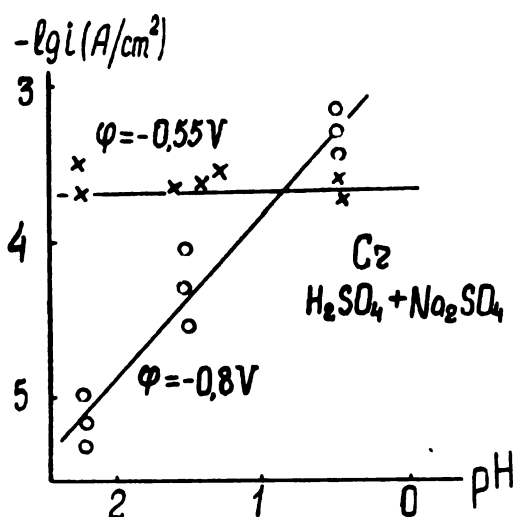


Fig. 9

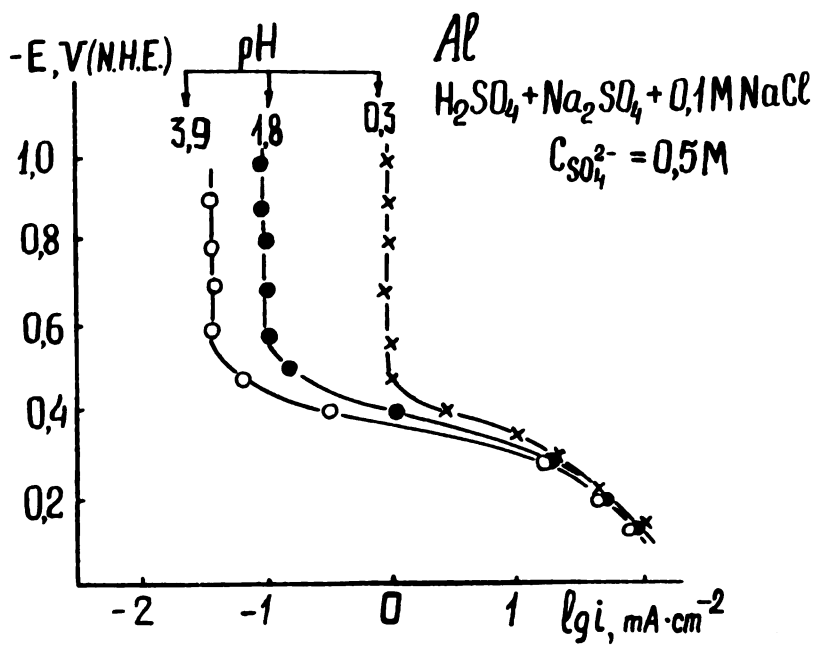


Fig. 10

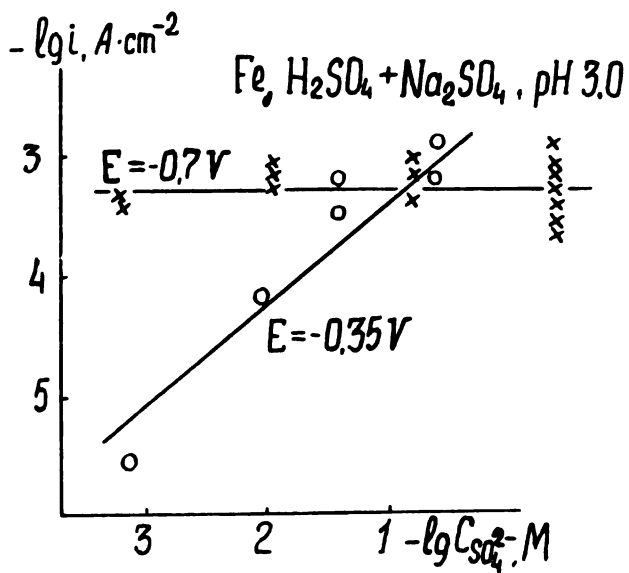


Fig. 11

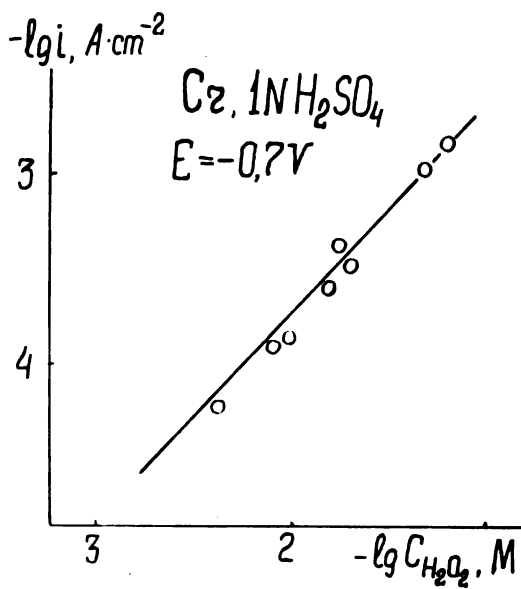


Fig. 12

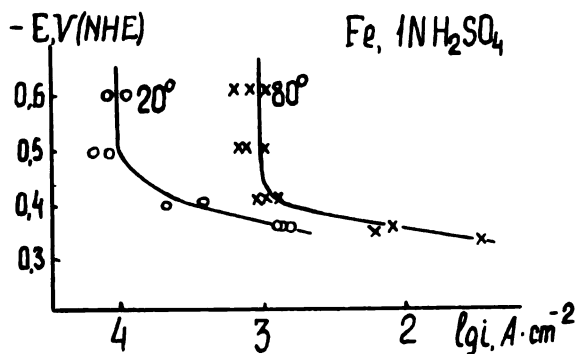


Fig. 13

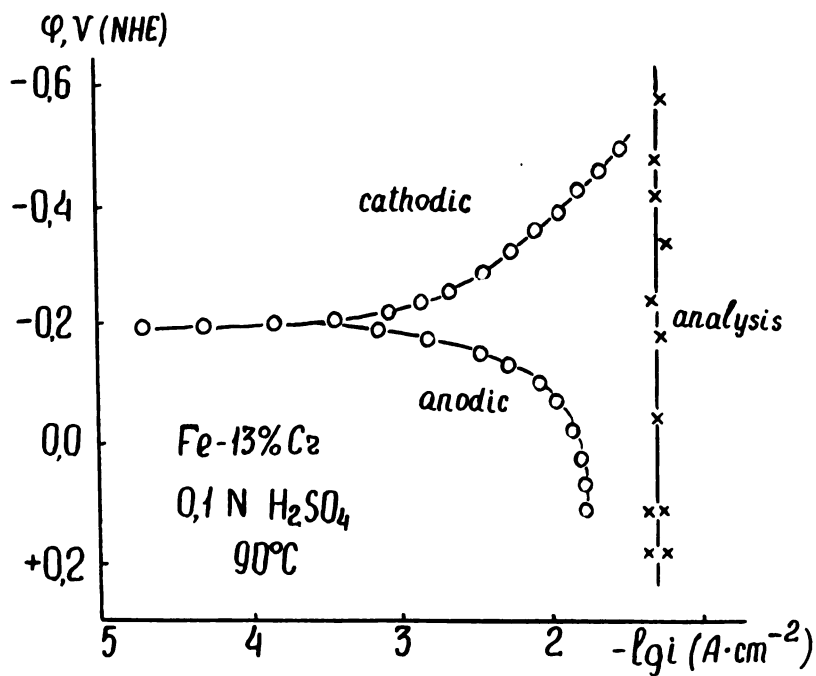


Fig. 14

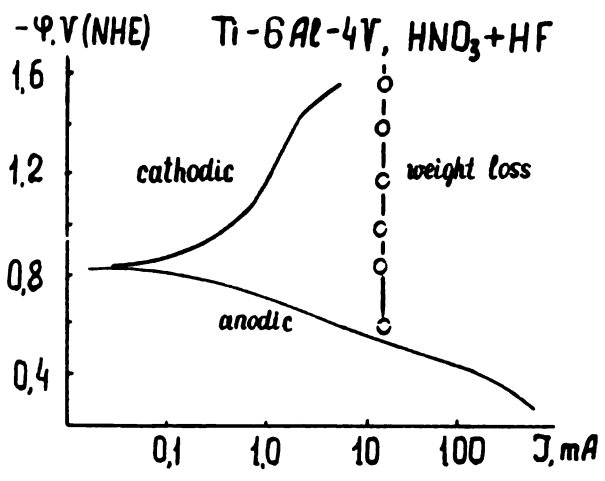


Fig. 15

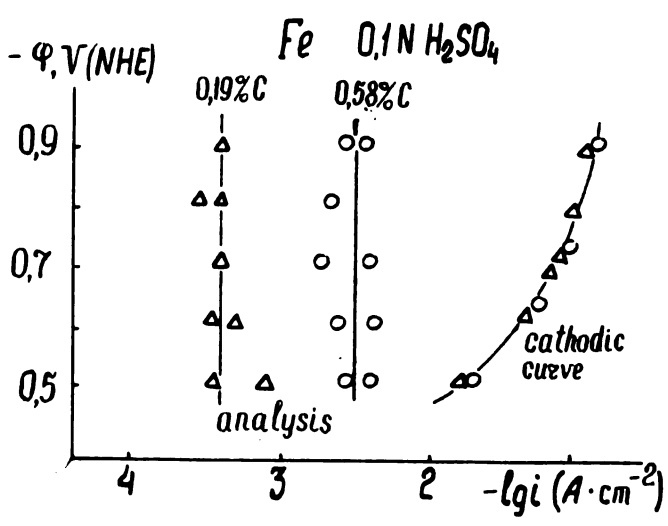


Fig. 16

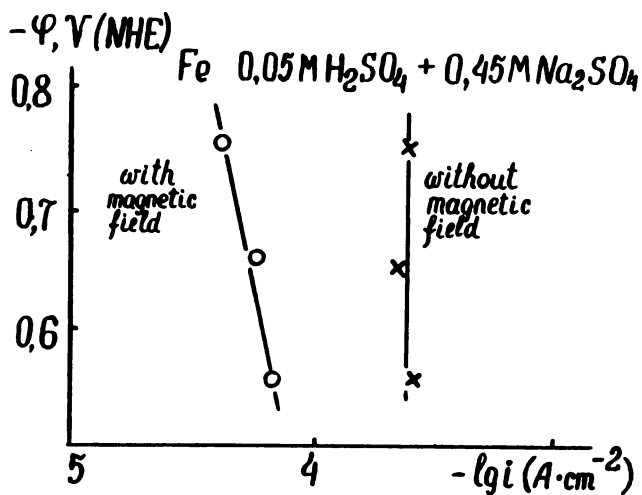


Fig. 17

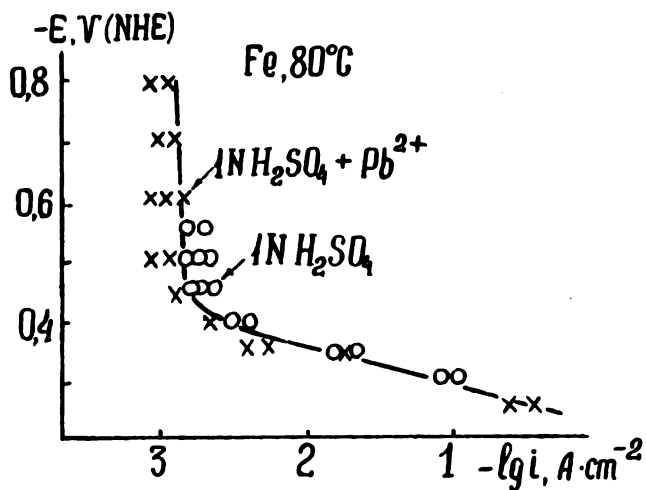


Fig. 18

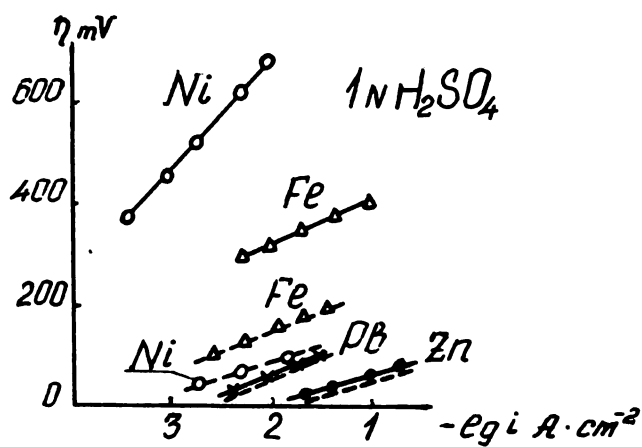


Fig. 19

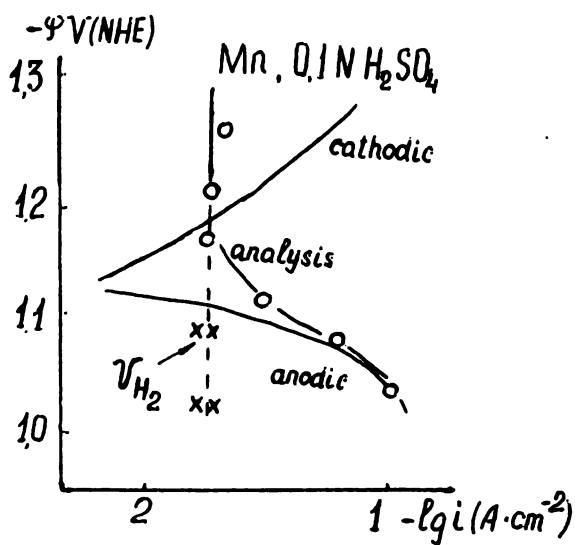


Fig. 20

UDC 541.123:541.13:546.621:

546.46:541.44

Conference Paper

REVIEW OF THE THERMODYNAMICS OF SUBVALENT IONS (Al^+ , Mg^+)
AND HYDRIDES EQUILIBRIUM*

Georges Perrault

Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale

C.N.R.S., 92195 MUDON Principal Cedex, France

INTRODUCTION

Several mechanisms have been proposed in the past to explain the electrochemical behaviour of light metals in aqueous solutions and particularly the apparent anodic dissolution valency, lower than the most common value, and the rest potential.

I have discussed in detail the various hypothesis in the case of magnesium in the corresponding chapter of the "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements" ⁽¹⁾ and MALACHOVSKI did the same for aluminum ⁽²⁾.

Besides the consideration of complex mechanisms involving damage and repair of a surface oxide film, which could explain some of the phenomena observed, but not the values of the rest potential, all the assumptions generally considered to explain the apparent electrochemical valency introduce an intermediate species, which was either divided metal (Desintegration Effect), subvalent ions or hydrides,

* Contributed paper at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

the reaction of which with water being responsible for the hydrogen evolution at the electrode.

The first hypothesis cannot however explain the values of the rest potential, which was most frequently considered as mixed potential between hydrogen evolution reaction (HER) and metal dissolution, but the formation of an hydride film at the surface of the electrode has also been considered.

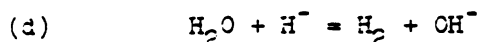
All these assumptions had to be tested and it was necessary to calculate the theoretical values of the parameters of the equilibria of the various compounds which were assumed to be present and to compare them with the experimental results.

GENERAL

For a given electrode in aqueous solutions the equilibria can be calculated as the results of the interaction between the oxidation sequence of the metals :



and the fundamental equilibria of water



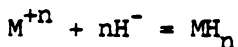
with the corresponding relations

$$(d) \quad \text{Log } [H^-] = - 38.08 + \text{pH} + \text{Log } P_{H_2}$$

$$(w) \quad [H^+][OH^-] = K_w$$

Relation (d) shows that for $P_{H_2} = 1$ atm, $\text{Log } [H^-]$ varies between - 38.08 and - 24.08, according to the pH values.

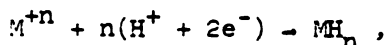
Therefore H^- ions cannot be considered in the bulk of the solutions and the chemical reactions involving hydride ions, such as :



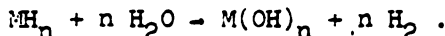
shall be negligible and will not be considered. The possible formation of the hydrides on the surface of the electrode might involve the electrochemical formation of the hydride ion



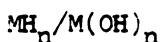
but more probably will be obtained directly by an electrochemical reaction such as :



the presence of the hydride on the surface of the electrode being the result of the interaction and relative rates of its formation and hydrolysis reactions :



We can calculate the chemical potential, μ_{H_2} , of hydrogen corresponding to the equilibrium



to which corresponds the equilibrium pressure P_{H_2} of the HER overvoltage η_{H_2} , according to the equations :

$$\mu_{H_2} = RT \log P_{H_2} = - nF \eta_{H_2}.$$

Ionized hydrides, such as $MH_{(n-p)}^{+p}$, which are intermediate species between M^{+n} and MH_n , can also be considered, as well as the corresponding hydroxides $MH_{(n-p)}(OH)_p$. The diagram on figure 1 shows the various possible compounds which could be formed in the case of a three valent metal, such as aluminum, and their relationships. We must note that

many compounds appearing in this diagram are unknown in the case of most metals and that each compound has to be considered in its various states.

Standard Gibbs energies of formation have been estimated for some compounds using linear relations in Gibbs energy diagrams (3,4);

$$\Delta G^\circ = an + b$$

where a and b are constants and n the number of substituents or ligands in an homologous series of compounds such as $M(OH)_n$,

or
$$\Delta G^\circ = a \Delta H^\circ + b$$

which can be used for analogous compounds, such as metal halides.

Such relations can give good estimations for standard Gibbs energy or enthalpy of formation of the compounds in a series, provided that they are in the same physical state (solid, liquid, gaseous, dissolved, ...) and do not have specific reactions or complexation.

In some cases, non linear but continuous variations in a series will also allow theoretical determination of thermodynamical functions.

It must be noted that we need to be very careful in using such relations. Indeed, the compounds considered in a series must be strictly homologous and we may have to consider also structural symmetry and complex formation such as solvates. For instance, in the case of iron, extrapolation of the $Fe^{+2} - Fe^{+3}$ series to Fe^+ gives the value

$$\Delta G_f^\circ Fe^+ = -153 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

which would lead to a thermodynamical stability domain for the Fe^+ ion, instead of Fe^{+2} , although the reverse situation

has been observed experimentally, a result which implies that $\Delta G_f^\circ \text{Fe}^+$ is less negative than -42 kJ.mole^{-1} . Thus we must conclude that the values $\Delta G_f^\circ \text{Fe}^{+2}$ and $\Delta G_f^\circ \text{Fe}^{+3}$ do not correspond to ions in the same physical state. In this particular case we might assume that the hydration sheet of the two ions, the formula of which would be written $\text{Fe}^{+n}(\text{OH}_2)_p$, have different structure and symmetry. Thus the two ions are not strictly homologous.

Actually the linearity law may not be verified exactly in all series, but the deviation will be small for truly homologous compounds. In the case of very large difference it will be better to consider that the compounds involved are not in homologous states. We have seen above the case of the iron ions and we could observe the same behaviour with the iron hydroxide, for which $\text{Fe}(\text{OH})_2$ has a stability domain while it ought not to have one if the linearity law was verified. This phenomenon will be observed for many hydroxides since there are, for most metal, several crystallographic forms which have slightly different Gibbs energy and to which will correspond several solubility diagrams and electrochemical equilibria leading also to different E-pH diagrams.

We must also consider in the aqueous phase the compounds which are usually solid as undissociated dissolved molecule or atom, and surface compounds which will have standard Gibbs energy different from those of the same compounds in the aqueous or solid phase. Adsorbed species may enter in this category. We shall discuss below the case of the aluminum compounds.

No evidence of the presence of subvalent ions at the surface of an electrode in aqueous solutions has yet been obtained, except in a few cases such as indium (5), and the few data available for their thermodynamical functions have been obtained by theoretical calculations. In the case of magnesium and aluminum they can be considered as reasonable estimates and used in further calculations.

At first, I shall calculate the chemical and electrochemical equilibria for the various compounds and the corresponding E-pH diagrams will be presented and discussed. The role of the water stability domain and gaseous hydrogen will also be discussed.

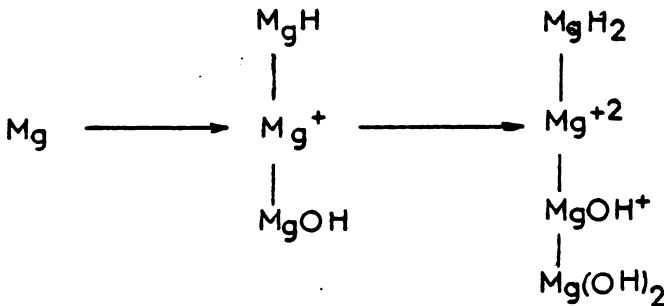
The values of the thermodynamical functions of the magnesium and aluminum compounds, which will be used throughout the calculations are those selected for publication in the revision of LATIMER's book : "Oxidation-Reduction Potentials in Aqueous Solutions", now under press, and, due to changes for some of these values, a few numerical results presented below will show variations from previously published data.

MAGNESIUM

The magnesium system is relatively simple, since the possible intermediate species are few in number. I discussed ⁽¹⁾ the various mechanisms which have been proposed for the explanation of the electrode phenomena and I shall not discuss them again, but rather present the thermodynamical data for the possible equilibria.

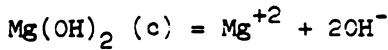
I published some years ago ⁽⁶⁾ a complete study of the E - pH diagram, which however must be updated.

The oxidation sequence of magnesium and the compounds which will be considered are shown in the following diagram :

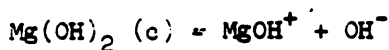


The selected values for the magnesium compounds are shown in table 1.

With these values we can calculate the various solubility equilibria :



$$k = 8.9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} ; \quad \text{Log} [\text{Mg}^{+2}] = 16.95 - 2\text{pH}$$



$$K = 2.4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} ; \quad \text{Log} [\text{MgOH}^+] = 5.35 - \text{pH}$$



$$K = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} ; \quad \text{Log} [\text{Mg}^{+2}] - \text{Log} [\text{MgOH}^+] = 11.49 - \text{pH}$$

These results show that MgOH^+ will have no stability domain.

The dissolved hydroxide, $\text{Mg(OH)}_2 (\text{aq})$, less stable than the solid hydroxide, will not appear in the equilibria, and may be considered eventually only as a short-life intermediate species in the reactions involving the solid hydroxide.

Table 1

Formula	State	ΔH_f°	ΔG_f°	S°
		kJ mole ⁻¹		J mole ⁻¹ K ⁻¹
Mg	c	0	0	32.68
Mg ⁺	aq	- 230	- 256.4	51.8
Mg ⁺²	aq	- 466.62	- 454.6	- 138
MgH	g	172.2 ± 48.1	142	(193)
MgOH	g	(217 ± 83)	-	(221)
MgH ₂	c	- 76.1 ± 9.2	- 35.9	31.07 ± 0.84
MgOH ⁺	aq	-	- 626.5	-
Mg(OH) ₂	c	- 924.2 ± 2.1	- 833.2	63.15
Mg(OH) ₂	aq	- 926.4	- 769.1	- 148.9

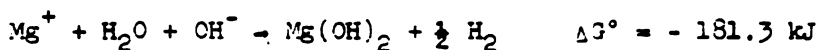
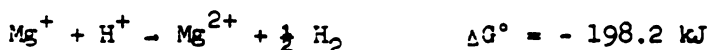
Monovalent ion Mg^+ and Monohydroxide $MgOH$

We have no experimental data about the thermodynamical functions of $MgOH$ and we have shown in a previous work (6) that this compound, known only in the gaseous state, must have a standard Gibbs energy of formation ΔG_f° more negative than $-416.7 \text{ kJ.mole}^{-1}$ to show a thermodynamical stability domain in aqueous solutions. The standard enthalpy of formation ΔH_f° , of the gaseous monohydroxide has an estimated value of 217 kJ mole^{-1} , and it is unlikely that the corresponding value of ΔG_f° will satisfy this condition.

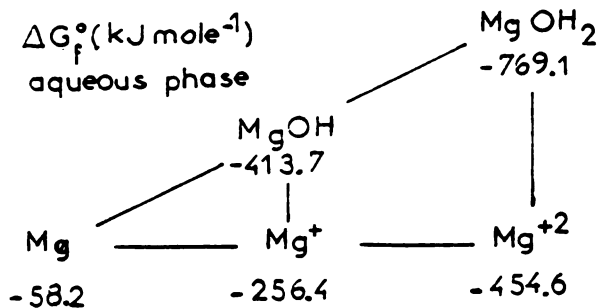
For the solid hydroxide ΔG_f° can also be estimated by use of the Gibbs energy diagrams in the series $Mg - MgOH - Mg(OH)_2$. The calculated value is equal to the limit value. Thus the monohydroxide has no stability domain, but it may be considered as an intermediate during oxidation of Mg to $Mg(OH)_2$.

Considering the subvalent ion Mg^+ as an intermediate species in a reactions cycle, its Gibbs energy of formation ΔG_f° has been calculated theoretically (7).

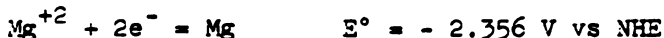
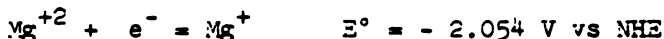
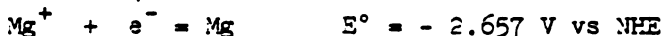
Its hydrolysis reactions :



show that it will not exist in the bulk of the solution. However we can use the selected value $\Delta G_f^\circ(Mg^+)$ to calculate Gibbs energy for the various compounds in the aqueous phase, according to the following diagram :



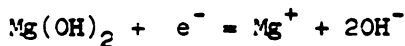
and the potential of electrode reactions in the oxidation sequence, in acid solutions :



and in alkaline solutions :



$$E^\circ = - 2.688 \text{ V vs NHE} \quad ; \quad dE/dpH = - 59.1 \text{ mV}$$



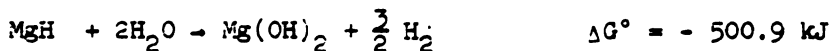
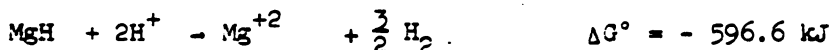
$$E^\circ = - 2.718 \text{ V vs NHE} \quad ; \quad dE/dpH = - 118.2 \text{ mV}$$

The E - pH diagram for the magnesium-water system, when the hydrides are not considered, is shown on figure 2 and we observe that Mg⁺ would have, in this case, a thermodynamical stability domain which would make it likely to be observed as an intermediate species during the dissolution of magnesium.

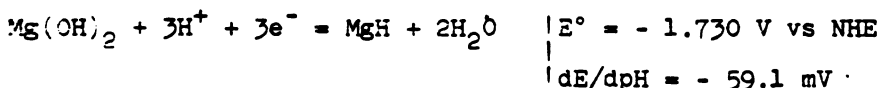
However this diagram does not match the experimental results obtained for the rest potentials and we have to consider the possibility of the presence at the surface of the electrode of the magnesium hydrides MgH or MgH₂.

Monohydride MgH

The monohydride, known only in the gaseous state, is an endothermic compound and its chemical stability is relatively low as shown by the reactions :



It cannot exist in the bulk of the solution but may occur at the surface of the electrode were several reactions may lead to MgH formation.

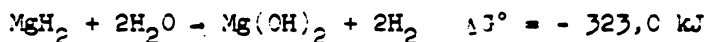
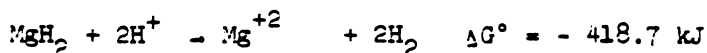


We obtain the corresponding E- pH diagram (figure 3) which shows that, in this case, magnesium metal has no

thermodynamical stability domain and that the Mg^{++} stability domain is greatly reduced, but the monovalent ion can still be considered as an intermediate species in the anodic dissolution of the metal. However this diagram does not correspond either to the experimental results obtained for potentials.

Dihydride MgH_2

The dihydride MgH_2 is a much more stable and well known compound, but it is also hydrolyzed according to the reactions :



We can calculate the chemical potential of hydrogen needed to observe the $MgH_2/Mg(OH)_2$ equilibrium

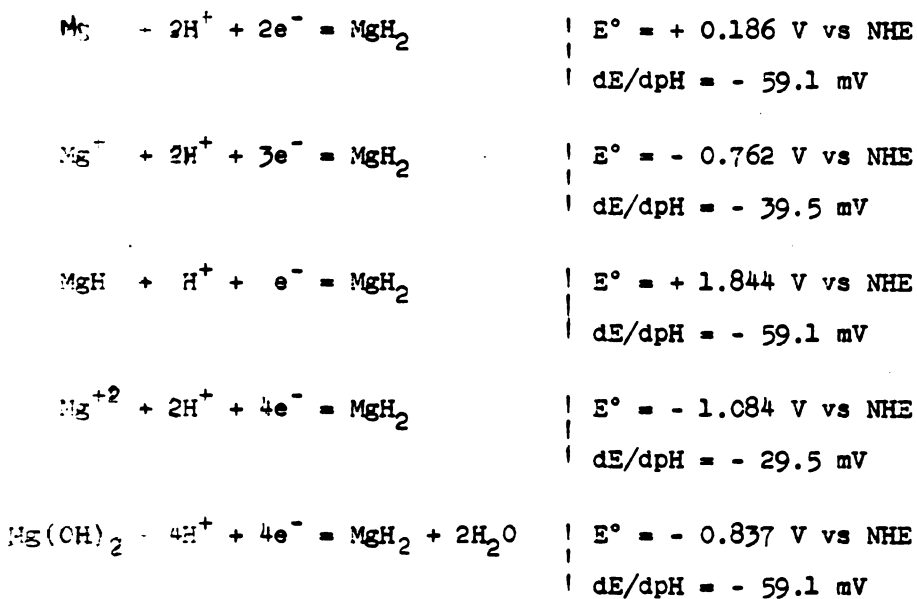
$$\mu_{H_2} = 161.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

to which corresponds

$$\text{Log } P_{H_2} = 28.29$$

and $\gamma_{H_2} = - 0.837 \text{ V}$

Such a high pressure cannot be obtained experimentally and the dihydride cannot exist in the bulk of the solution. However, according to the value of the HER overvoltage, its presence at the surface of the electrode can be considered and several electrochemical reactions may lead to its formation :



The stability diagram at pH 0 of the various compounds considered (figure 4) shows that MgH_2 and Mg^{+2} are the only compounds with a domain of thermodynamical stability.

The corresponding E - pH diagram is shown on figure 5. However we can see that the thermodynamical stability domain of the dihydride is not situated within the stability domain of water, and thus could be observed only if the HER over-voltage on the electrode is higher than the limit value calculated above :

$$|\eta_{H_2}| > 837 \text{ mV.}$$

In acid solutions we shall obtain a higher value for η_{H_2} which will reach 1085 mV at pH 0.

Furthermore the formation of an hydride layer at the surface of the electrode requires that the rate of formation of the hydride is higher than its hydrolysis rate, a reaction which will become faster in acid solutions as pH decreases. Thus we must expect an abrupt change of behaviour

at pH values for which this condition no longer exists and, at lower pH, the magnesium electrode will dissolve simultaneously with hydrogen evolution, and a mixed potential will occur.

We have observed such a change of behaviour at about pH 6 in acetate solutions ⁽⁸⁾, and we have calculated that the corresponding value for η_{H_2} is about 1 V in these solutions.

The comparison has been made between the calculated diagram and the experimental measurements of the rest potential obtained on magnesium electrode ⁽⁸⁾ (figure 6).

For low values of pH, the rest potentials can be considered mixed potentials as described above and for pH higher than 12, we assume that the dispersion of the results might be explained by high sensitivity of the dihydride to residual traces of oxygen, leading to simultaneous occurrence of several reactions mechanisms involving oxides and hydroxides. Indeed we have the reaction :



In the pH range 6 - 12, the experimental results match the theoretical diagram, and we can assume that formation of the dihydride at the surface of the electrode explains the observed potentials of magnesium in aqueous solutions for this range of pH.

However in the anodic dissolution of the metal, none of the three compounds considered above : Mg^+ , MgH , MgH_2 can be rejected a priori as an intermediate species. They would have a very short life time and be either further oxidized or hydrolyzed with hydrogen evolution. However the dihydride which is stable at more anodic potential than the other species appears as the most probable intermediate species.

Equilibrium with gaseous H₂

Gaseous hydrogen being produced at the surface of the electrode during the anodic dissolution of magnesium, we must consider the modifications induced by its presence.

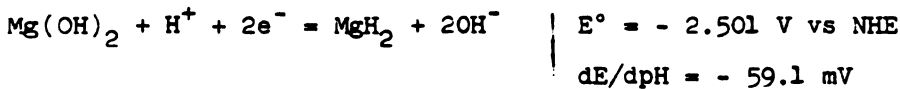
The reactions with the metal



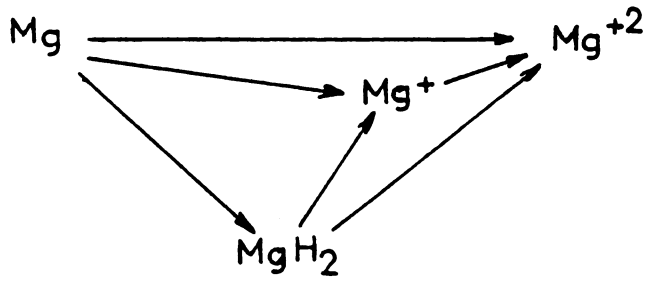
show that it is unlikely that the monohydride will be formed while this could happen for the dihydride.

The reactions in which MgH is involved have a standard potential more cathodic than - 3 V vs NHE and will not be considered.

For the dihydride we have the following reactions :



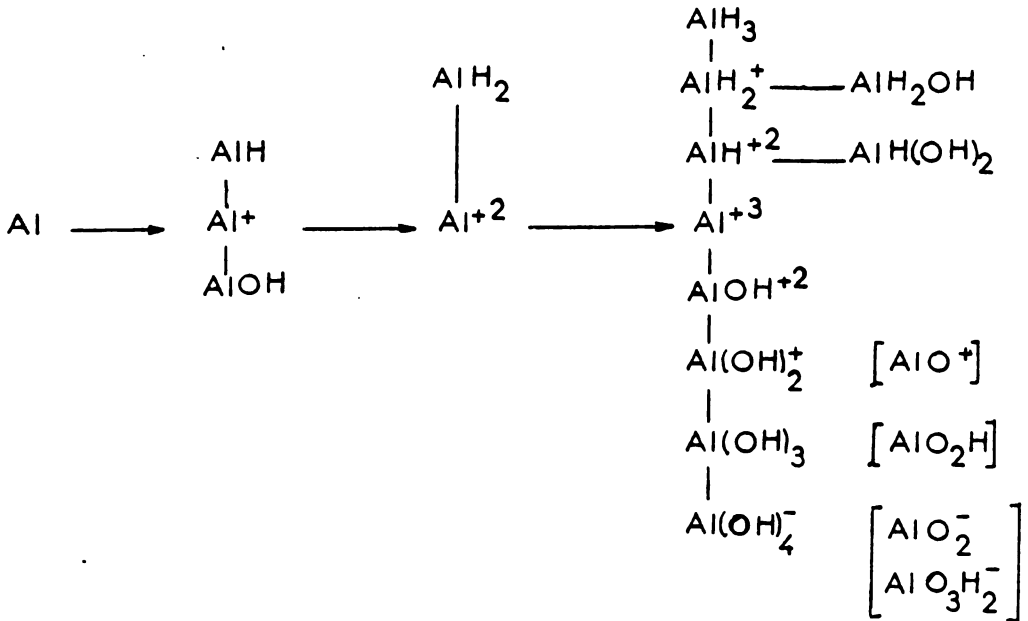
The corresponding E - pH diagram (figure 7) shows that, in this case, the monovalent Mg⁺ has a thermodynamical stability domain and thus is likely to be an intermediate species during the anodic dissolution of magnesium for which we may consider the following oxidation reactions diagram, from Mg to Mg⁺² :



ALUMINUM

The aluminum system is much more complex than the magnesium system due to the higher valency, leading to the possible formation of more compounds, and to the amphoteric character of the hydroxide.

The selected values, given in table 2, will be used in our calculations of the thermodynamical stability domain of the various compounds considered in the following diagram :



Several of the compounds will be considered in the calculations : AlH_2^+ , Al^+ , Al^{+2} , AlH_2 gas, AlH_2OH , AlH(OH)_2 , although no standard Gibbs energies of formation have been selected for them.

Table 2

Formula	State	ΔH_f°	ΔG_f°	S°
		kJ mole ⁻¹		J mole ⁻¹ K ⁻¹
Al	c	0	0	28.35 ± 0.58
Al ⁺³	aq	- 531	- 485	- 322
AlO ⁺	aq	-	- 654.2	-
AlO ₂ ⁻	aq	- 918.8	- 823.4	- 20.9
AlOH ⁺²	aq	-	- 694.1	-
AlOH	g	(180 ± 12.5)	(- 163)	(216.3 ± 2.1)
Al(OH) ₃	amorphous	- 1276	- 1137.6	448.1
Al(OH) ₃	aq	-	- 1094.6	-
Al(OH) ₄ ⁻	aq	- 1490.3	- 1297.8	117
AlH	g	259.2	231.2	187.8
<u>AlH₃</u>	g	75 ± 42	91 ± 42	170 ± 2
AlH ₃ α	c	- 11.42 ± 0.84	46.48 ± 0.96	30.04
AlH ₃ γ	c	- 1.80 ± 0.63	50.41	48.9
<u>AlH₃</u>	electrochem.	-	103.8 ± 11.7	-
AlH ⁺²	electrochem.	-	- 365.6 ± 12.6	-

ΔG_f° values selected for the underlined compounds will be discussed below. Estimated values are in brackets.

For the neutral trivalent compounds : AlH_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$, in the solid state, several cristallographic forms exist.

- AlH_3 .

Considering chemical reactivity and ΔG_f° (9), the most stable of the various cristallographic forms prepared for this compound (10) will be the polymeric AlH_3 a.

- $\text{Al}(\text{OH})_3$.

The available data show that the most stable cristallographic forms will be the diaspre for AlO_2H , and the gibbsite for $\text{Al}(\text{OH})_3$. However we shall consider the amorphous phase, which is formed in reactions in aqueous solutions, as the most probable form involved in electrochemical reactions.

Subvalent ions

Subvalent ions such as Al^+ have been assumed to be present as an intermediate species in the electrochemical reactions at the electrode surface in aqueous solutions, and particularly during the anodic dissolution. MALACHOVSKY (2) discussed the various mechanisms and concluded that, up to now, there does not appear any convincing evidence for the existence of Al^+ in aqueous solutions, although it may exist in fused salts or organic solvents, and the +1 state of aluminum is well known in the gaseous state. Al^{+2} has also been postulated, but its presence is still more dubious.

However, a value of the equilibrium potential for Al/Al^+ has been reported (11) :

$$E = - 0.59 \text{ V vs NHE}$$

to which would correspond the standard Gibbs energy of formation of the monovalent ion :

$$\Delta G_f^\circ (\text{Al}^+) = - 57 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

With Gibbs energy diagram, this value would lead to the corresponding value for Al^{+2}

$$\Delta G_f^\circ (\text{Al}^{+2}) = - 271 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Independantly, the standard Gibbs energy of formation of the two ions in aqueous solutions were recently estimated graphically by MARKOVIC ⁽⁴⁾, using a linearity law between Al and Al^{+3} , and Gibbs energy diagrams :

$$\Delta G_f^\circ (\text{Al}^+) = - 135 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{Al}^{+2}) = - 305 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

If we do not consider the hydride compounds, we can calculate the value of the equilibrium potentials in the oxidation sequence of aluminum with these two different sets of values, and determine the stability domains of the various ions.

	E° (V vs NHE)	
	ref (4)	ref (11)
$\text{Al}^+ + e^- = \text{Al}$	- 1.400	- 0.59
$\text{Al}^{+2} + 2e^- = \text{Al}$	- 1.580	- 1.404
$\text{Al}^{+3} + 3e^- = \text{Al}$	- 1.675	- 1.675
$\text{Al}^{+2} + e^- = \text{Al}^+$	+ 1.762	- 2.220
$\text{Al}^{+3} + 2e^- = \text{Al}^+$	- 1.814	- 2.210
$\text{Al}^{+3} + e^- = \text{Al}^{+2}$	- 1.865	- 2.210

The corresponding stability diagrams at pH 0 (figures 8 and 9) show that Al^+ and Al^{+2} have no thermodynamical stability domain, and that the only stable compounds in the sequence are Al and Al^{+3} .

We can calculate the limit value for which a thermodynamical stability domain for Al^+ would exist. We obtain the condition :

$$\Delta G_f^\circ (Al_{aq}^+) < - 162 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

For each set of values we can determine, by extrapolation in Gibbs energy diagrams, the corresponding value for the aluminum atom Al^0 in the aqueous phase. These values are respectively $+ 40 \text{ kJ.mole}^{-1}$ and $+ 157 \text{ kJ.mole}^{-1}$. In an homologous series of M^{+n} , a positive value obtained for $\Delta G_f^\circ (M_{aq}^0)$ is a criterion that no thermodynamical stability domain will be found for the subvalent ions. In the case of magnesium, for which we observed a stability domain for Mg^+ , the corresponding value was, as we have seen before :

$$\Delta G_f^\circ (Mg_{aq}^0) = - 58.2 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

However the subvalent aluminum ions might be formed at the surface of the electrode during anodic dissolution by parallel reactions, but they will be oxidized instantaneously into Al^{+3} unless they exist in an adsorbed state, the Gibbs energy of which being more negative than the limit value. We shall come back on this point below.

No data are available for the subvalent hydroxides except for one value given by MARKOVIC ⁽⁴⁾ :

$$\Delta G_f^\circ (AlOH_c) = - 370 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

This value is close to the value obtained by interpolation in Gibbs energy diagram for the hydroxides from Al to $Al(OH)_3$ ($- 385 \text{ kJ.mole}^{-1}$), and no stability domain can be obtained

for AlOH_c . However this compound could be considered a possible intermediate in the oxidation reaction of Al to $\text{Al}(\text{OH})_3$.

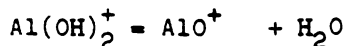
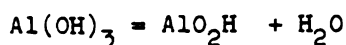
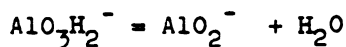
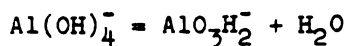
Experimentally, no stable equilibrium between aluminum metal and Al^{+3} aqueous solutions has ever been observed at one of the potentials calculated above, but, values close to the standard Al/Al^{+3} potential have been observed in a few transitory experiments in which freshly cut or vapour deposited aluminum surface were exposed to acid solutions from pH 2.17 to pH 5.20 (12,13).

Solubility equilibria

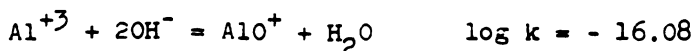
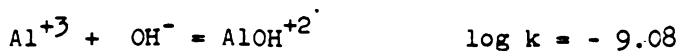
With the selected values we can calculate the various possible solubility equilibria for the compounds in which aluminum has the oxidation state + 3.

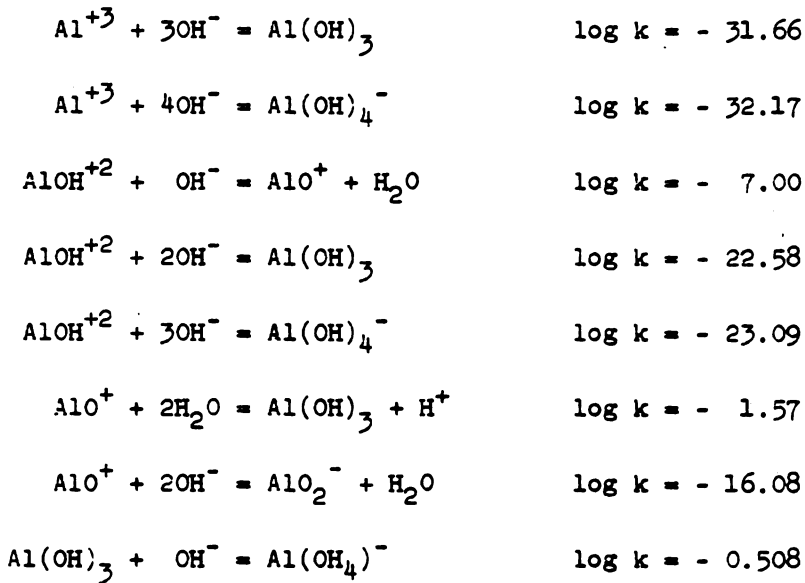
We should obtain a diagram for each of the crystallographic form of the hydroxide, but we shall calculate the diagram only in the case of the amorphous aluminum trihydroxide.

We have several hydration equilibria :

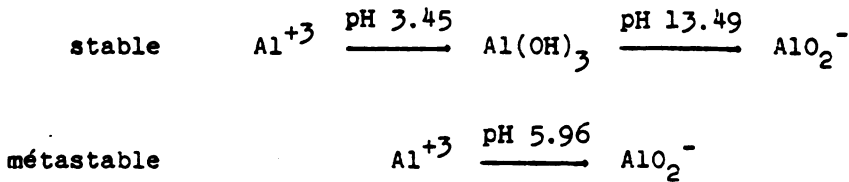


and we obtain the following results :





The corresponding solubility diagram (figure 10) shows that there are only two possible series of equilibria :



Thus in further calculations we shall consider only the following compounds : Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and AlO_2^- .

Aluminum hydrides

As in the case of magnesium we shall also consider the hydrides : AlH , AlH_2 and AlH_3 .

In the series of the gaseous compounds : $\text{Al} - \text{AlH}_3$, determination of the standard Gibbs energy of formation with Gibbs energy diagram gives :

$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}_2 \text{ g}) = + 176 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}_3 \text{ g}) = + 122 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Independantly we have obtained an estimation of the entropy of the gaseous trihydride by comparison with other AlX_3 compounds ⁽¹⁴⁾. We assumed that the molecular symmetry is similar in these compounds and in aluminum. Indeed we observe continuous variations of S° according to the atomic weight of the substituant X, and by interpolation of the curves representing S° (figure 11) and $S^\circ \text{ gas}/S^\circ \text{ solid}$ (figure 12) against the atomic weight of X we determined the entropy of gaseous AlH_3 :

$$S^\circ (\text{AlH}_3 \text{ gas}) = 170 \pm 2 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1} ,$$

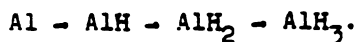
the standard entropic term :

$$T\Delta S_f^\circ = - 16 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

and, with the selected value for ΔH_f° we obtained :

$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}_3 \text{ gas}) = 91 \pm 42 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

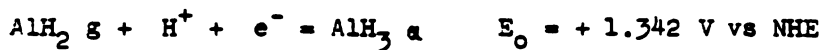
This value is compatible with the Gibbs energy diagram determination and we shall use both values in the calculations of the various equilibria in the series :



With metallic aluminum and the gaseous hydrides we obtain :

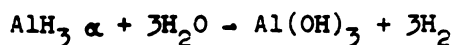
$\Delta G_f^\circ \text{ AlH}_3\text{g} \text{ (kJ mole}^{-1}\text{)}$	$E^\circ \text{ (V vs NHE)}$	
	+ 122	+ 91
$\text{Al} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{AlH g}$	- 2.396	
$\text{Al} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{AlH}_2 \text{ g}$	- 0.912	
$\text{Al} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AlH}_3 \text{ g}$	- 0.414	- 0.314
$\text{AlH g} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{AlH}_2 \text{ g}$	+ 0.572	
$\text{AlH g} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{AlH}_3 \text{ g}$	+ 0.566	+ 0.726
$\text{AlH}_2 \text{ g} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{AlH}_3 \text{ g}$	+ 0.560	+ 0.881

and with the $\text{AlH}_3 \alpha$ solid phase



These results show that the only species to be considered are $\text{AlH}_3 \alpha$ and Al, but, the oxidation of metal to Al^{+3} occurring at a potential more cathodic than - 0.16 V vs NHE, there will be no thermodynamical stability domain for the metal and the only thermodynamically stable compounds will be $\text{AlH}_3 \alpha$ and Al^{+3} .

The hydrolysis reaction of the trihydride :



with a Gibbs energy

$$\Delta G^\circ = - 472.5 \text{ kJ}$$

shows that it will not exist in the bulk of the solution. However, we can calculate the equilibrium chemical potential of hydrogen for this reaction :

$$\mu_{H_2} = + 157.5 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

which corresponds to

$$\text{Log } P_{H_2} = 27.59$$

and

$$\eta_{H_2} = - 0.816 \text{ V}$$

This value shows that the trihydride may occur at the surface of the electrode and that its stability domain could be observed provided that the HER overvoltage is higher than :

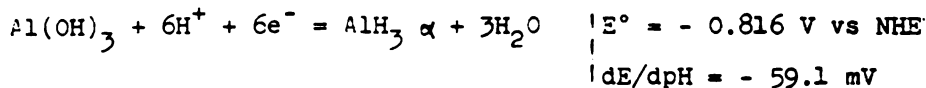
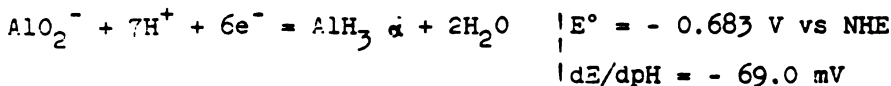
$$\eta_{H_2} > 816 \text{ mV}$$

The HER overvoltage needed to observe the AlH_3 α equilibrium with either Al^{+3} or AlO_2^- will be higher and will reach 918 mV at pH 0 and 912 mV at pH 14.

In acid solutions we have the reaction :



and in alkaline solutions :



However the corresponding E - pH diagram (figure 13) does not represent the experimental results (figure 14), and other compounds must be considered.

These results have been obtained with an aluminum electrode in contact with aqueous solutions containing aluminum ions and potassium acetate ⁽¹⁵⁾. Partial pressure of oxygen was no more than 10 ppm. Aluminum has a purity of 99.999 % and the electrode was pretreated before each experiment by polarization at high cathodic potential until a stable current is observed. Then the electrode was left to drift spontaneously towards stable rest potential. The obtention of these two steady states needed generally a long time, a delay which can explain for a part the dispersion of the results. The surface of the electrode is heavily charged with hydrogen and the pretreatment is assumed to have removed the oxide layer. It was absolutely necessary for the obtention of reproducible results.

The experimental curve can be divided in several linear parts :

- between pH 0 and 3.5 we have line I with

$$dE/dpH = - 30 \text{ mV}$$

and the rest potential at pH 0 :

$$E_0 = - 0.620 \text{ V vs NHE.}$$

We have also determined ⁽¹⁵⁾ (figure 15) :

$$dE/dC_{Al^{+3}} = + 28 \pm 2 \text{ mV}$$

- between pH 3.5 and 10, the results are dispersed in a triangular area limited by several lines which are :

- + The continuation of line I between pH 3.5 and 6
- + Line II with $dE/dpH = - 150$ mV between pH 6 and 10
- + Line III with $dE/dpH = - 120$ mV between pH 3.5 and 10.

- above pH 10 we have numerous measurements and the numerical analysis of the results (figure 16) shows that we have two different lines :

- + Line IV between pH 10 and 13.5 with
 $dE/dpH = - 60$ mV
- + Line V above pH 13.5 with
 $dE/dpH = - 70$ mV

Extrapolation of line V gives the rest potential of the aluminum electrode at pH 14 ⁽¹⁴⁾ :

$$E_{14} = - 1748.2 \pm 20.2 \text{ mV vs NHE}$$

We observe that three of the pH values limiting these several lines are close to the values calculated for the solubility equilibria and we must have the following results :

Equilibrium along line I involving Al^{+3}

Equilibrium along lines II and V involving AlO_2^-

Equilibrium along line III involving $Al(OH)_3$

Ionized hydrides and hydroxyhydrides

The shape of the experimental curve shows that the compounds involved in acid and alkaline solutions must be different, and several assumptions can be considered.

In alkaline solutions we may consider either the trihydride in a physical state different from AlH_3 , or the hydroxyhydrides, intermediate between AlH_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$: AlH_2OH and $\text{AlH}(\text{OH})_2$, corresponding to the ionized hydrides : AlH_2^+ and AlH^{+2} which may occur in acid solutions.

At low pH values, equilibria between AlH_3 , AlH_2^+ , AlH^{+2} and Al^{+3} have the same $dE/dpH = -29.5$ mV and one of them may correspond to line I. However only $\text{Al}^{+3}/\text{AlH}^{+2}$ shows the value

$$dE/dC_{\text{Al}^{+3}} = 29.5 \text{ mV}$$

corresponding to the experimental value.

In the other pH ranges we can calculate dE/dpH for the equilibria between the various compounds, and we obtain :

$$\text{AlH}_3 / \text{Al}(\text{OH})_3 \quad dE/dpH = -59.1 \text{ mV}$$

$$\text{AlH}_3 / \text{AlO}_2^- \quad dE/dpH = -69.1 \text{ mV}$$

$$\text{AlH}_2^+ / \text{Al}(\text{OH})_3 \quad dE/dpH = -73.9 \text{ mV}$$

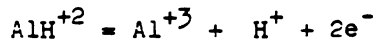
$$\text{AlH}_2^+ / \text{AlO}_2^- \quad dE/dpH = -88.5 \text{ mV}$$

$$\text{AlH}^{+2} / \text{Al}(\text{OH})_3 \quad dE/dpH = -118.2 \text{ mV}$$

$$\text{AlH}^{+2} / \text{AlO}_2^- \quad dE/dpH = -147.8 \text{ mV}$$

These results show that the only possible equilibria which may correspond to lines II and III involve AlH^{+2} ions, and we shall assume that it is present in acid solutions at the surface of the aluminum electrode.

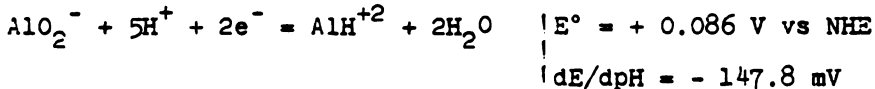
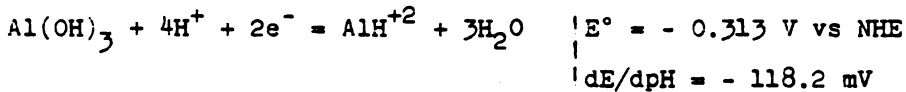
Thus the equilibrium along line I will be



and with the value of the rest potential at pH 0 we obtain

$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}^{+2}) = - 365.6 \pm 12.6 \text{ kJ mole}^{-1}$$

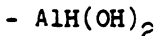
The other equilibria involving AlH^{+2} will be :



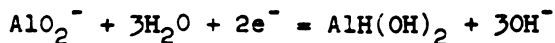
and we observe that they represent line II and III of the experimental results.

The dispersion of the results inside the triangular area between pH 3.5 and 10 could be due to non equilibrium conditions, arising from the slow rate of dissolution of the hydroxide, between $\text{Al}(\text{OH})_3$ and the aluminum and aluminate ions in solutions.

In alkaline solutions we shall use E_{14} to calculate the standard Gibbs energy of formation of the various compounds which might be assumed to be present :



The corresponding equilibrium would be :

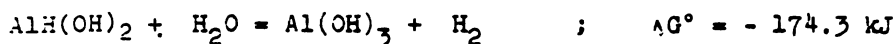


$$dE/dpH = - 88.6 \text{ mV}$$

We obtain

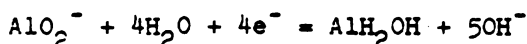
$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}(\text{OH})_2) = - 726.1 \text{ kJ mole}^{-1}$$

and the hydrolysis reaction



- AlH_2OH

The corresponding equilibrium would be :



$$dE/dpH = - 73.8 \text{ mV}$$

We obtain

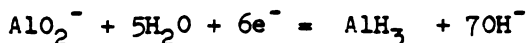
$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}_2\text{OH}) = - 311.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

and the hydrolysis reaction



- AlH_3 electrochemical

The corresponding equilibrium would be :

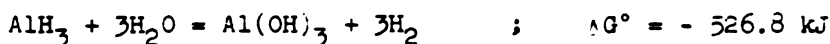


$$dE/dpH = - 69.0 \text{ mV}$$

We obtain

$$\Delta G_f^\circ (\text{AlH}_3 \text{ electr.}) = 103.8 \pm 11.7 \text{ kJ mole}^{-1}$$

and the hydrolysis reaction



We observe that this value is very close to ΔG_f° (AlH_3 , g) and we might assume that there is at the surface of the electrode a thin layer of AlH_3 in a gas like or monomer form.

The Gibbs energy for the hydrolysis reactions of these compounds show that they could be stable only at the surface of electrode and they must be considered surface compounds. We note that the Gibbs energy of formation calculated for the three compounds constitute a series from AlH_3 electr. to $\text{AlH}(\text{OH})_2$ and the corresponding extrapolated value for the hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the surface state would be $-1141 \text{ kJ mole}^{-1}$, a value which is intermediate between those selected for Gibbsite and amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$.

If we consider the same homology compounds in the crystalline state from Gibbsite to AlH_3 , a, we obtain Gibbs energy for the intermediate compounds

$$\Delta G_f^\circ \text{ AlH}_2\text{OH}_c = -354 \text{ kJ mole}^{-1}$$

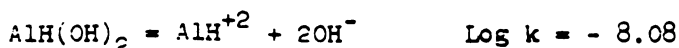
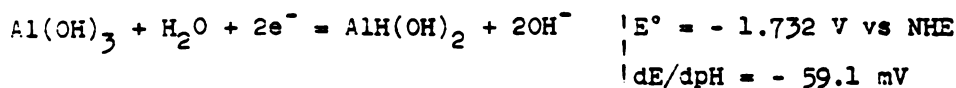
$$\Delta G_f^\circ \text{ AlH}(\text{OH})_2_c = -754.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

which indicate that they must be relatively stable in dry, oxygen free environment.

We shall calculate the E- pH diagram in each case.

1 - $\text{AlH}(\text{OH})_2$

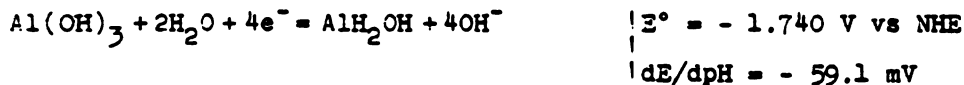
We obtain the following equilibria :



The corresponding E - pH diagram (figure 17) matches closely the experimental results except between pH 10 and 13.5.

2 - AlH₂OH

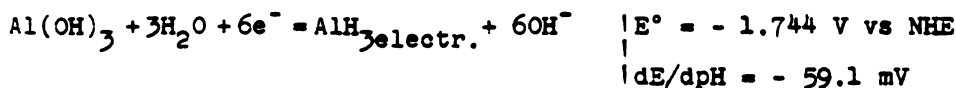
We obtain the following equilibria



we observe a relatively good correlation between the experimental results and the corresponding E - pH diagram (figure 18), although between pH 10 and 13.5 dE/dpH is slightly different.

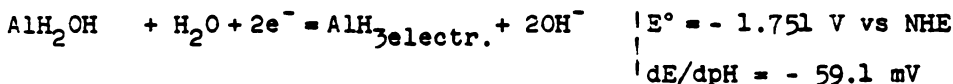
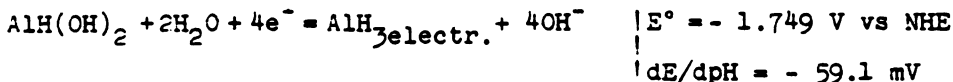
3 - AlH₃ electrochemical

We obtain the following equilibria



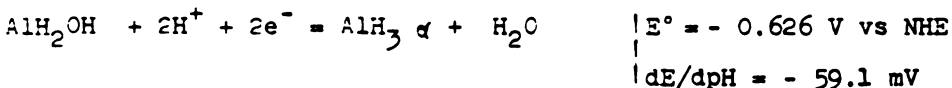
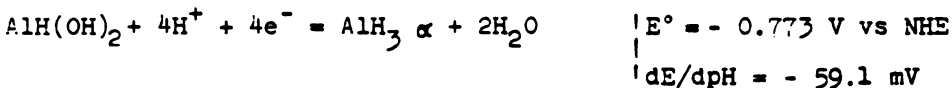
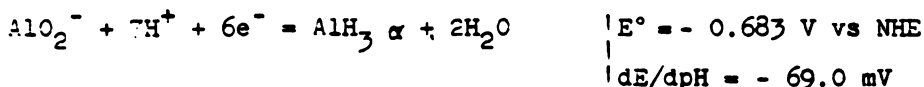
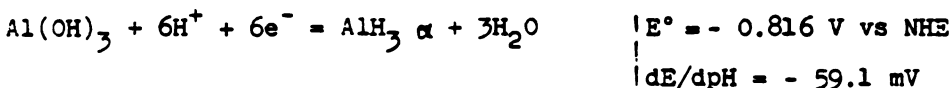
and the corresponding E - pH diagram (figure 19) which matches exactly the experimental results.

We can calculate the following equilibria between the three compounds, assuming, as noted above, that they form an homologous series and have the Gibbs energies calculated above :



We observe that the experimental results in the pH range 10 - 13.5 are not precise enough, as can be seen on figure 16, to discriminate between the three compounds, but the hydroxyhydrides would have only a very small domain of stability (figure 20), and the gas like monomer AlH_3 electr. will be more likely the compound involved in the experimental equilibria in alkaline solutions

We must however consider also the equilibria with the trihydride $\text{AlH}_3 \alpha$:



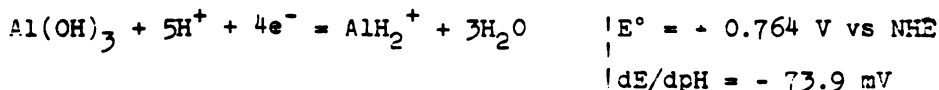
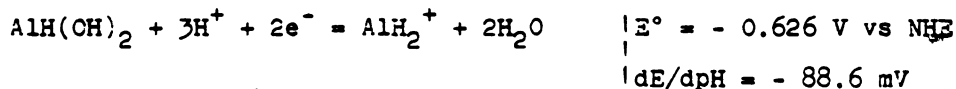
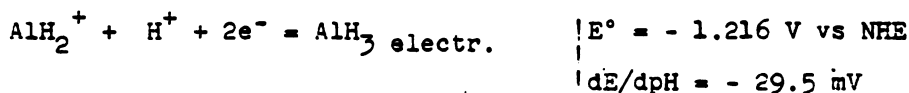
The corresponding diagram (figure 21) shows that AlH_3 is more stable than all three other compounds and would normally be found at the more cathodic potentials. However, formation of this polymeric form cannot be obtained in contact with aqueous solutions, since it would require a build up of the film at the surface of the electrode which cannot be achieved, and the other compounds may be present at the surface of the electrode.

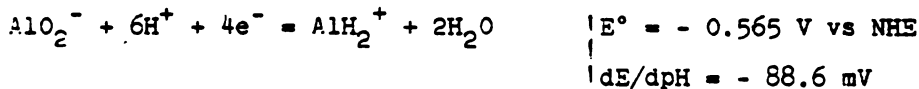
Starting from these compounds and AlH^{+2} , we can calculate standard Gibbs energy for the other three valent aluminum surface compounds (figure 22). The ionic species must be considered in an adsorbed state and we obtain :

$$\Delta G^\circ Al_{ads}^{+3} = - 600.3 \text{ kJ mole}^{-1}$$

which indicates that the aluminum ion will have a high tendency to adsorb at the surface of the aluminum electrode.

With the value obtained for AlH_2^+ , we can calculate the following equilibria :





They bring no modification to the E - pH diagram and, as we expected, AlH_2^+ has no thermodynamical stability domain.

It would have been very interesting to know also the standard Gibbs energy for the adsorbed Al^+ ion, but unfortunately we have no data for non three valent adsorbed compounds. However we can assume that, as ΔG° for the surface state of the trihydride is close to that of the gas state, it would happen the same for the other hydrides, and the corresponding ΔG° for the surface state of aluminum, $\text{Al}_{\text{surf}}^\circ$, would be endothermic and close to the standard Gibbs energy of the gas. In this case $\Delta G^\circ \text{Al}_{\text{ads}}^+$ would almost certainly be lower than the limit value necessary to observe a stability domain for Al^+ . However, if we assume that the electrochemical reaction of aluminum occurs in the surface state, we shall have the anodic oxidation :

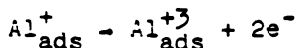


and the Al_{ads}^+ ion may be an intermediate since we should have the relation

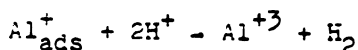
$$E^\circ(\text{Al}_{\text{surf}}^\circ/\text{Al}_{\text{ads}}^+) = E^\circ(\text{Al}_{\text{ads}}^+/\text{Al}_{\text{ads}}^{+3})$$

whatever the value of the standard Gibbs energy of $\text{Al}_{\text{surf}}^\circ$ calculated above.

Further oxidation of the Al_{ads}^+ ion either by direct oxidation

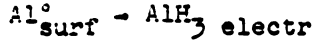


or acidolyse

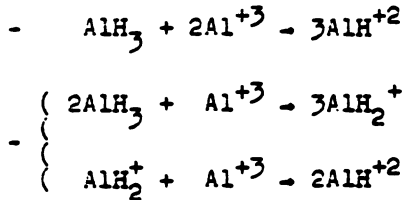


will explain the electrochemical behaviour of the aluminum electrode and low apparent valency.

In the cathodic reaction we shall have :



which will be oxidized to AlH^{+2} through direct reaction, as described above, or inverse disproportionation reactions such as :



We must note that these reactions should become equilibrium when $\text{Al}_{\text{ads}}^{+3}$ is involved instead of free Al^{+3} ion.

We have seen above that the equilibrium



can be obtained with

$$\mu_{\text{H}_2} = 119.4 \text{ kJ mole}^{-1}$$

or

$$\eta_{\text{H}_2} = - 0.620 \text{ V}$$

but if we consider the adsorbed ion $\text{Al}_{\text{ads}}^{+3}$ instead of aluminum ion in solution, $\text{Al}_{\text{sol}}^{+3}$, the equilibrium will be obtained with :

$$\mu_{\text{H}_2} = 234.7 \text{ kJ mole}^{-1}$$

or

$$\eta_{\text{H}_2} = - 1.216 \text{ V}$$

which corresponds to the same potential as the $\text{AlH}^{+2}/\text{AlH}_3$ electr equilibrium.

In acid solutions we can compare these results and the E - pH diagram with the results obtained for j - E curves. Indeed we have observed in sulphuric acid solutions ≈ 7 M saturated with aluminum sulphate ⁽¹⁶⁾ two potential peaks close to - 0.70, - 0.75 and - 1.15, - 1.25 V vs NHE (figure 23). For these potentials the cathodic current corresponds mostly to the HER and we can assume that the changes observed in exchange current and overvoltage will be related to changes in the surface properties of the electrode.

These two values can be correlated with the standard potential E° for equilibria between $\text{Al}^{+3}_{\text{sol}}$ and AlH^{+2} for the first value, and between either $\text{Al}^{+3}_{\text{ads}}$ and AlH^{+2} or AlH^{+2} and AlH_3 electr for the second. The slight differences between the experimental results and the calculated E - pH diagram could be due to the high concentration of the solutions for which the theories of dilute electrolyte solutions cannot be used. Thus we can assume that, for these two potentials we observe successively, the formation of the surface compounds AlH^{+2} and AlH_3 electr.

Equilibria with H_2

As in the case of magnesium, H_2 gas is evolved at the electrode during the anodic dissolution and we can look at the modifications induced by its presence.

Calculations show that the equilibrium potentials are shifted towards more cathodic values but without change in the nature of the compounds which have thermodynamical stability domain, thus hydrogen does not modify the possible intermediate species which might be present during the anodic dissolution of aluminum.

CONCLUSION

The theoretical study of the thermodynamics of the magnesium and aluminum compounds, particularly of the sub-valent ions and hydrides, allows to determine, by comparison with the experimental measurements of the rest potentials in aqueous solutions, which compounds are most probably involved in the equilibria at the surface of the electrode, but does not give definitive conclusions about those which may be intermediate species in the reactions occurring on the electrode surface, particularly during anodic dissolution. However we can select several possible intermediates.

Beside the usual compounds, which occur in the bulk of the solution and in the gaseous or crystalline states, we must consider surface compounds, either ionic or molecular, which would be hydrolyzed in the solution but may exist at the surface of the electrode in an adsorbed, gas like monomer or amorphous state. This would be the case for hydrides, ionized hydrides and hydroxyhydrides as well as subvalent metal compounds, either ions or hydroxides.

We also need to consider that the atoms at the surface of the metal electrode might be assumed to constitute a limiting phase, the properties of which are closer to those of the gas than to the metal.

This study shows also that the possible intermediate species in the electrochemical reactions occurring at the surface of the electrode do not have necessarily a thermodynamical stability domain, particularly surface compounds ; several of the others are probably involved in the anodic oxidation of the magnesium and aluminum electrodes.

In the case of magnesium, we can explain the values of the rest potentials in neutral solutions by the formation of a dihydride layer at the surface of the electrode, while

in acid solutions, the HER overvoltage is too low to allow such formation and we observe a mixed potential between magnesium dissolution and hydrogen evolution. However in this case, due to the presence of hydrogen on the surface of the electrode, the monovalent magnesium ion is likely to exist as an intermediate in the anodic metal dissolution.

Explanation of the aluminum electrode rest potentials necessitates the introduction of two different compounds. In acid solutions, the probable species will be the ionized hydride AlH^{+2} , while in alkaline solutions the experimental results do not allow to discriminate between several possible compounds, which are the hydroxyhydrides $AlH(OH)_2$ and AlH_2OH and the surface state of the trihydride, AlH_3 electr, although the later will be the stable compounds at the most cathodic potentials. However we have shown that surface or adsorbed subvalent compounds could be formed at the surface of the electrode during the anodic dissolution.

The mechanisms involving the formation of subvalent aluminum diffusing through a surface oxide layer has not been considered since this is a quite different problem the discussion of which would require the introduction of the thermodynamics of electronic defects in oxides.

At last we think that several other metals, such as Beryllium, should be relevant of the same analysis leading to explanation of the phenomena occurring at the surface of the electrode.

LITERATURE

- (1) G.G. PERRAULT. "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements" Vol.VIII. ch.4. M.Dekker Inc. N.Y. 1978.
- (2) P.A. MALACHOVSKY. "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements" Vol. VI. ch.3. M.Dekker Inc. N.Y. 1978.
- (3) M. KARAPETIANTZ. "Thermodynamique Chimique". Ed. MIR. Moscou 1975. Trad. Franç. 1978. pp.642.
- (4) T. MARKOVIC. "Free Energy Diagram at 298°K". Preprint University of Tuzla. Yu. 1981. pp.284, 94 figs.
- (5) B.E. MILLER, R.E. VISCO. J. Electrochem. Soc. 115. 251 (1968).
- (6) G.G. PERRAULT. J. Electroanal. Chem. 51. 107 (1974).
- (7) S.N. POBEDINSKI, G.A. KRESTOV, L.L. KUZMIN. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. i Khim. Tekhnol. 65. 768 (1973).
- (8) G.G. PERRAULT. Comptes Rendus 280 serie C. 1069 (1975).
- (9) P. CLAUDY, B. BONNETOT, J.M. LETOFFE. Thermochemica Acta 27. 205 (1978).
- (10) F.M. BROWER, N.E. MATZEK, P.F. REIGLER, H.W. RINN, C.B. ROBERTS, D.L. SCHMIDT, J.A. SNOVER, K. TERADA. J. Am. Chem. Soc. 98. 9 (1976).
- (11) M.C. PETIT. Electrochimica Acta 10. 291 (1965).
- (12) T. HAGYARD, W.B. EARL, K.J. KIRKPATRIK, J.C. WATSON. J. Electrochem. Soc. 113. 962 (1966).
- (13) T. HAGYARD, J.R. WILLIAMS. Trans. Farad. Soc. 57. 2288 (1961).
- (14) G.G. PERRAULT. Electrochemical Society Meeting Saint-Louis (Mo) USA. May 1980.
- (15) G.G. PERRAULT. J. Electrochem. Soc. 126. 199 (1979).
- (16) G.G. PERRAULT. Electrochemical Society Meeting Atlanta (Ga) USA. Oct. 1977 ; J. Appl. Electrochem. (under press).

FIGURES

1. Three dimensions M, O, H diagram for a three valent metal.
2. E - pH diagram for the magnesium water system, without consideration of the hydrides.
3. E - pH diagram for the magnesium water system, with consideration of the monohydride MgH.
4. Oxido-reduction stability diagram at pH 0 for the magnesium compounds : MgH_2 , MgH, Mg, Mg^+ , Mg^{+2} .
5. E - pH diagram for the magnesium water system with consideration of the hydrides MgH and MgH_2 [from (6)].
6. Experimental E - pH diagram for the magnesium water system in acetate solutions [from (8)].
7. E - pH diagram for the magnesium water system with hydrogen [from (6)].
8. Aluminum ions oxido-reduction stability diagram with $\Delta G_f^\circ Al^+$ value given by MARKOVIC (4).
9. Aluminum ions oxido-reduction stability diagram with $\Delta G_f^\circ Al^+$ value calculated from (11).
10. Aluminum trihydroxide solubility diagram.
11. Entropy of AlX_3 and AlX compounds against atomic weight of X.
12. Variations of S° gas/ S° solid for AlX_3 compounds with atomic weight of X.

13. E - pH diagram for the aluminum water system with presence of the hydrides.
14. Experimental E - pH diagram for the aluminum water system [modified from ⁽¹⁵⁾].
15. Variations of the rest potential of the aluminum electrode in aqueous solutions with pH and $C_{Al^{+3}}$ [from ⁽¹⁵⁾].
16. Experimental E - pH diagram for the aluminum water system for pH above 10.
17. E - pH diagram for the aluminum water system with the presence of AlH^{+2} and $AlH(OH)_2$.
18. E - pH diagram for the aluminum water system with the presence of AlH^{+2} and AlH_2OH .
19. E - pH diagram for the aluminum water system with the presence of AlH^{+2} and AlH_3 electr.
20. Stability and E - pH diagrams for the hydroxyhydrides in pH range 10 - 13.5.
21. E - pH diagram for the aluminum water system with the presence of AlH^{+2} and AlH_3 α
22. Standard Gibbs energy for the three valent aluminum compounds.
23. j - E curve on Al electrode in H_2SO_4 , $d = 1.41 \text{ g.cm}^{-3}$, $Al_2(SO_4)_3$ sat. [from ⁽¹⁶⁾].

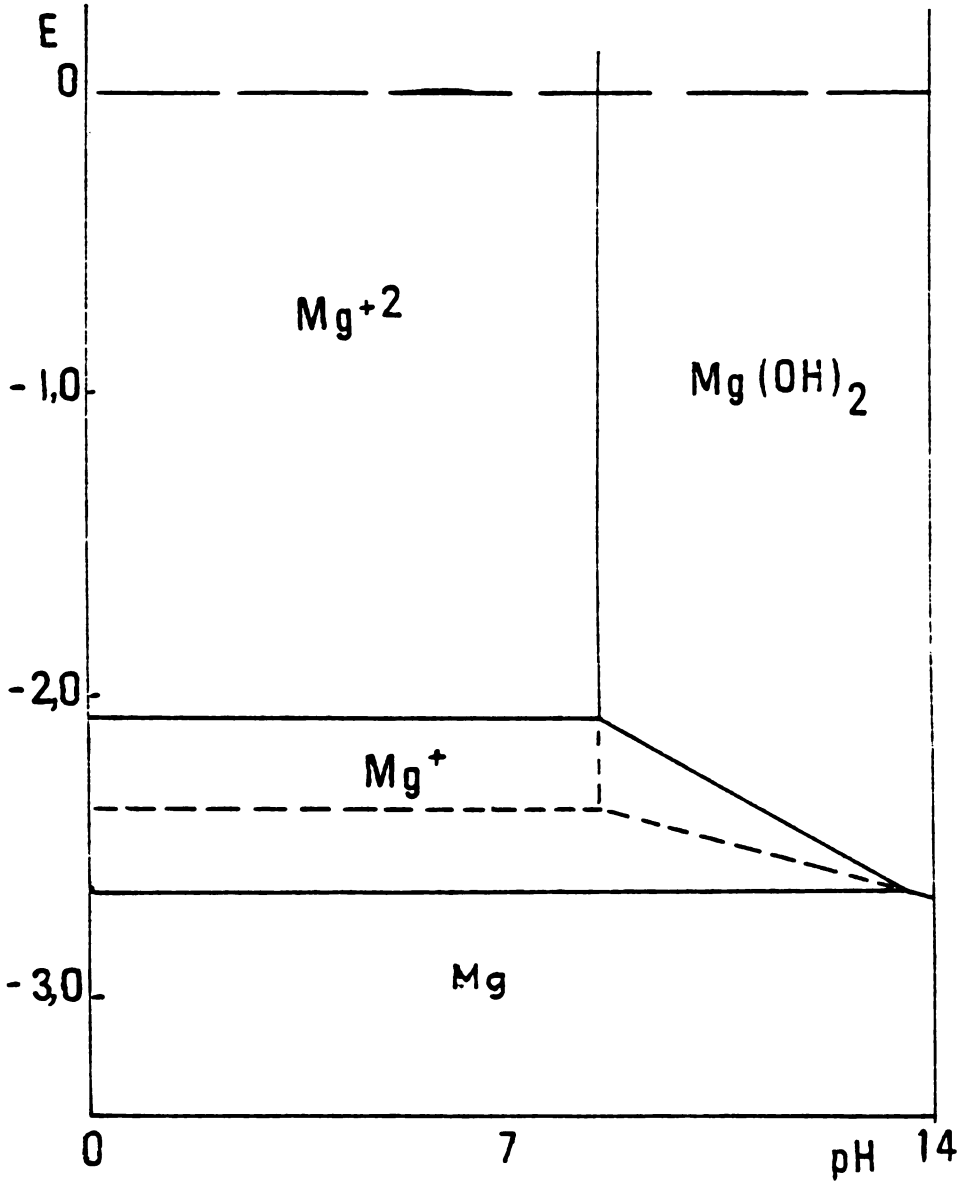


FIGURE. 2

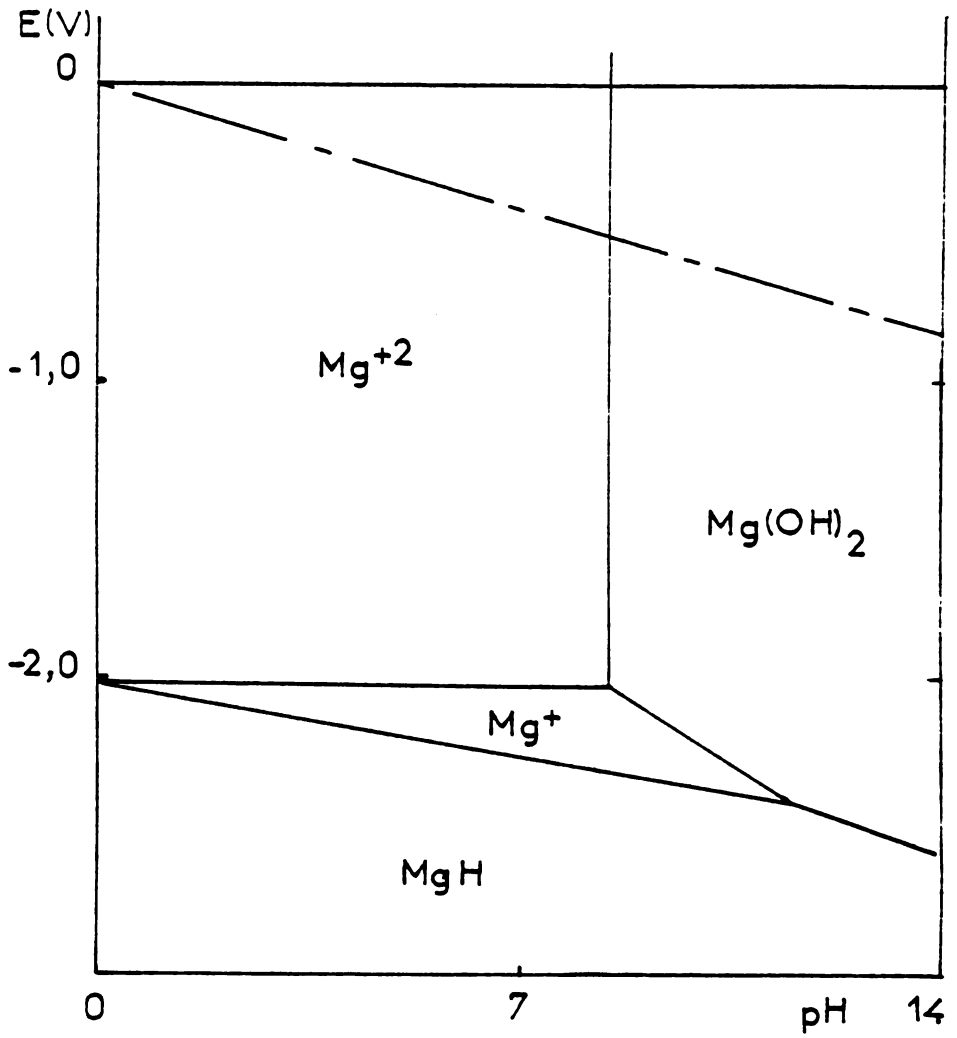


FIGURE. 3

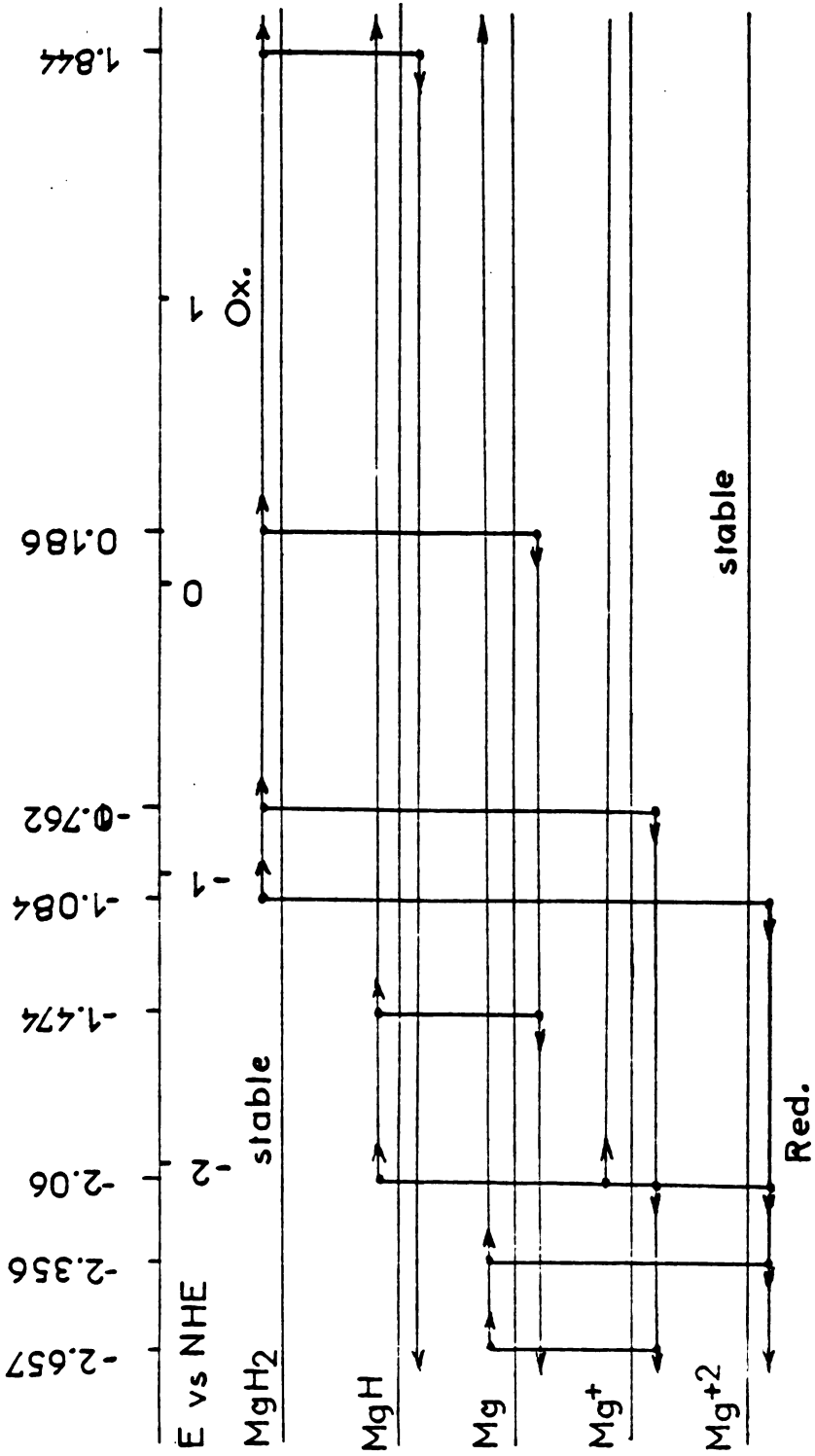


FIGURE. 4

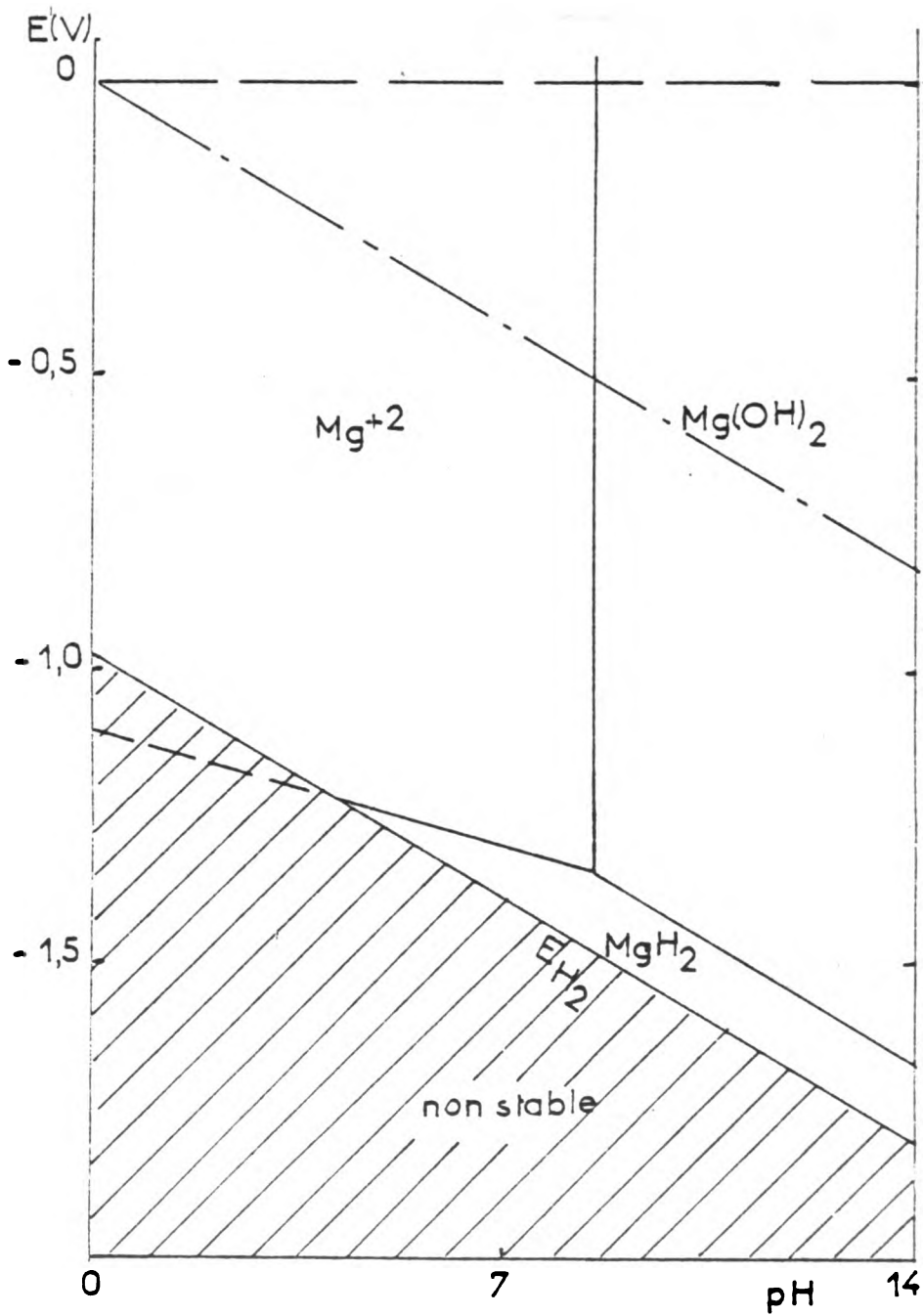


FIGURE. 5

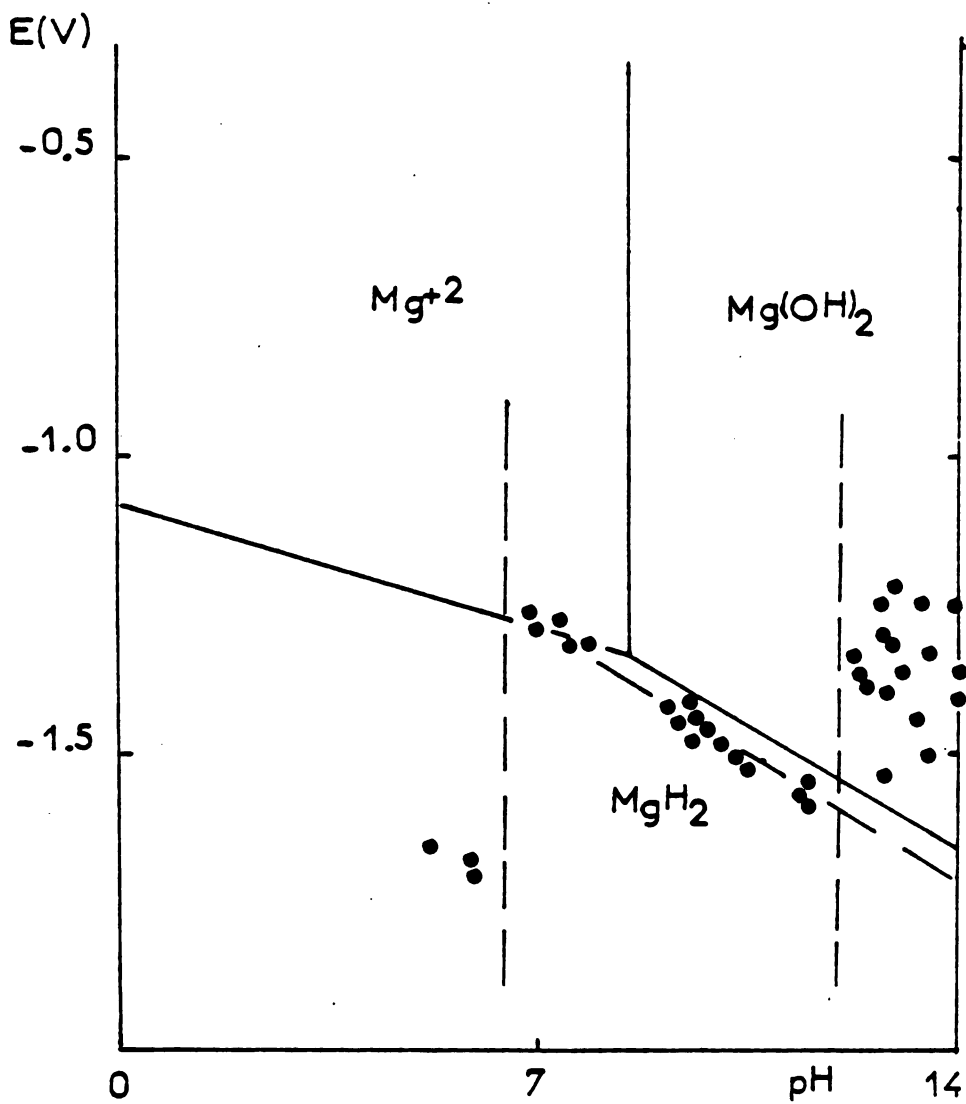


FIGURE. 6

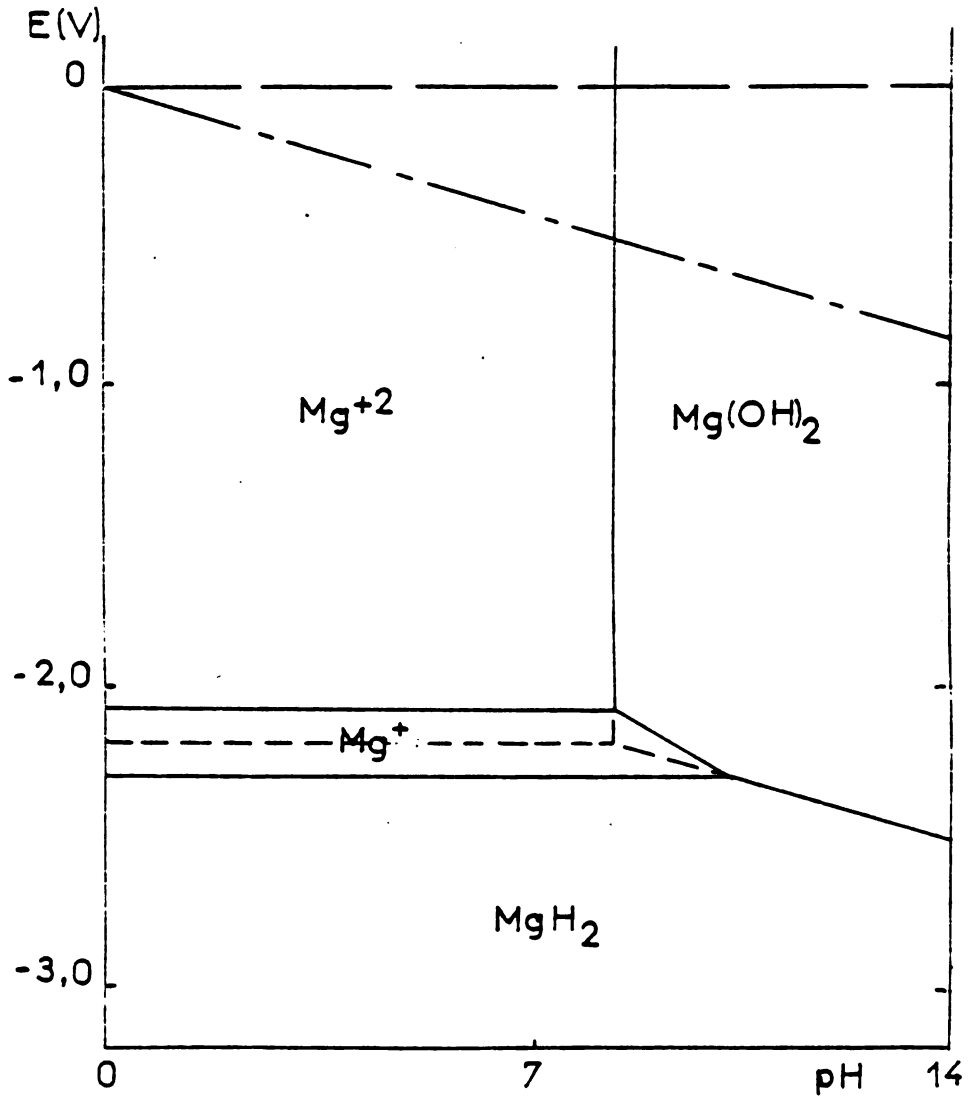


FIGURE. 7

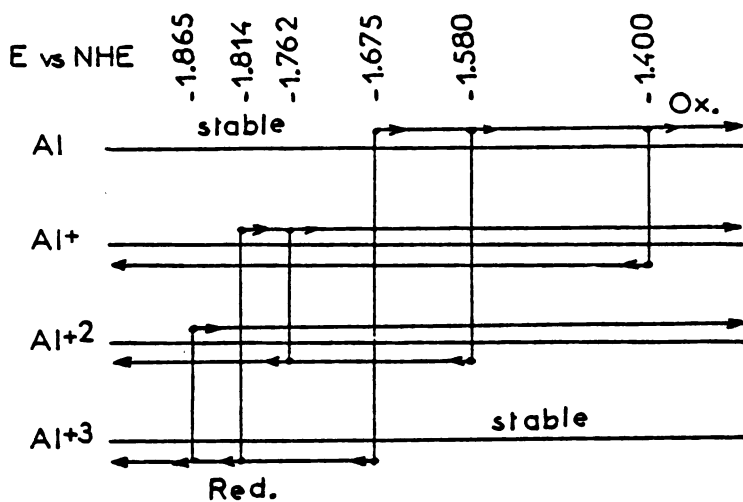


FIGURE. 8

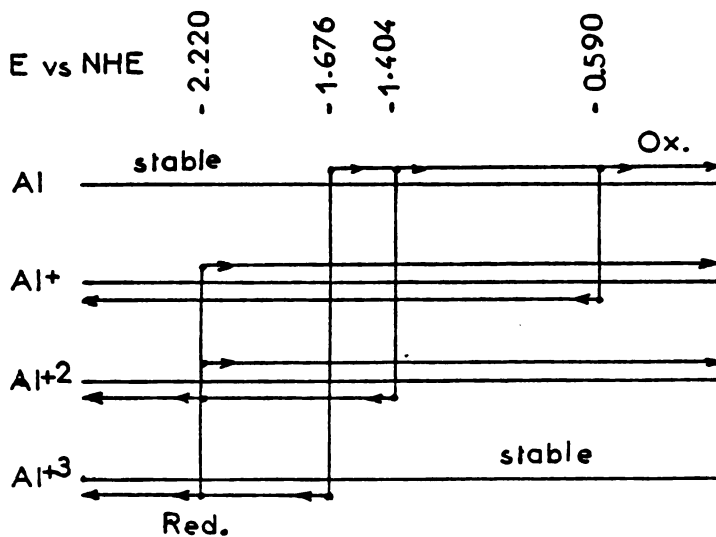


FIGURE. 9

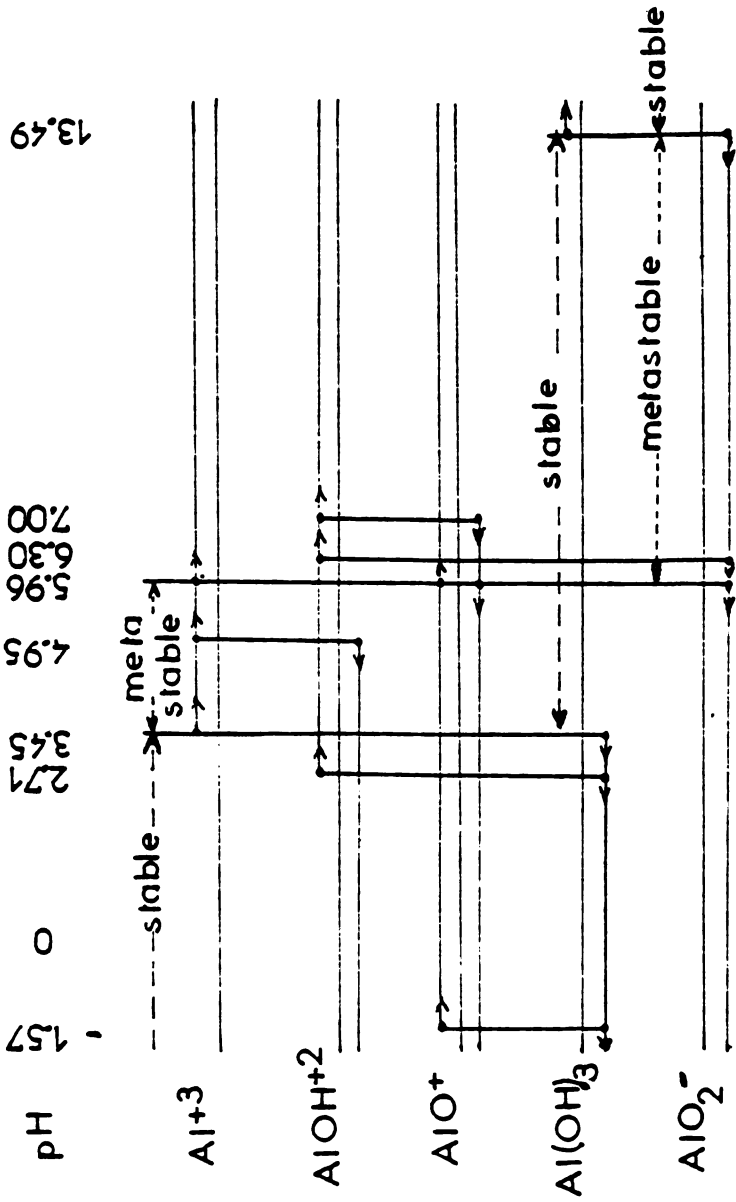


FIGURE. 10

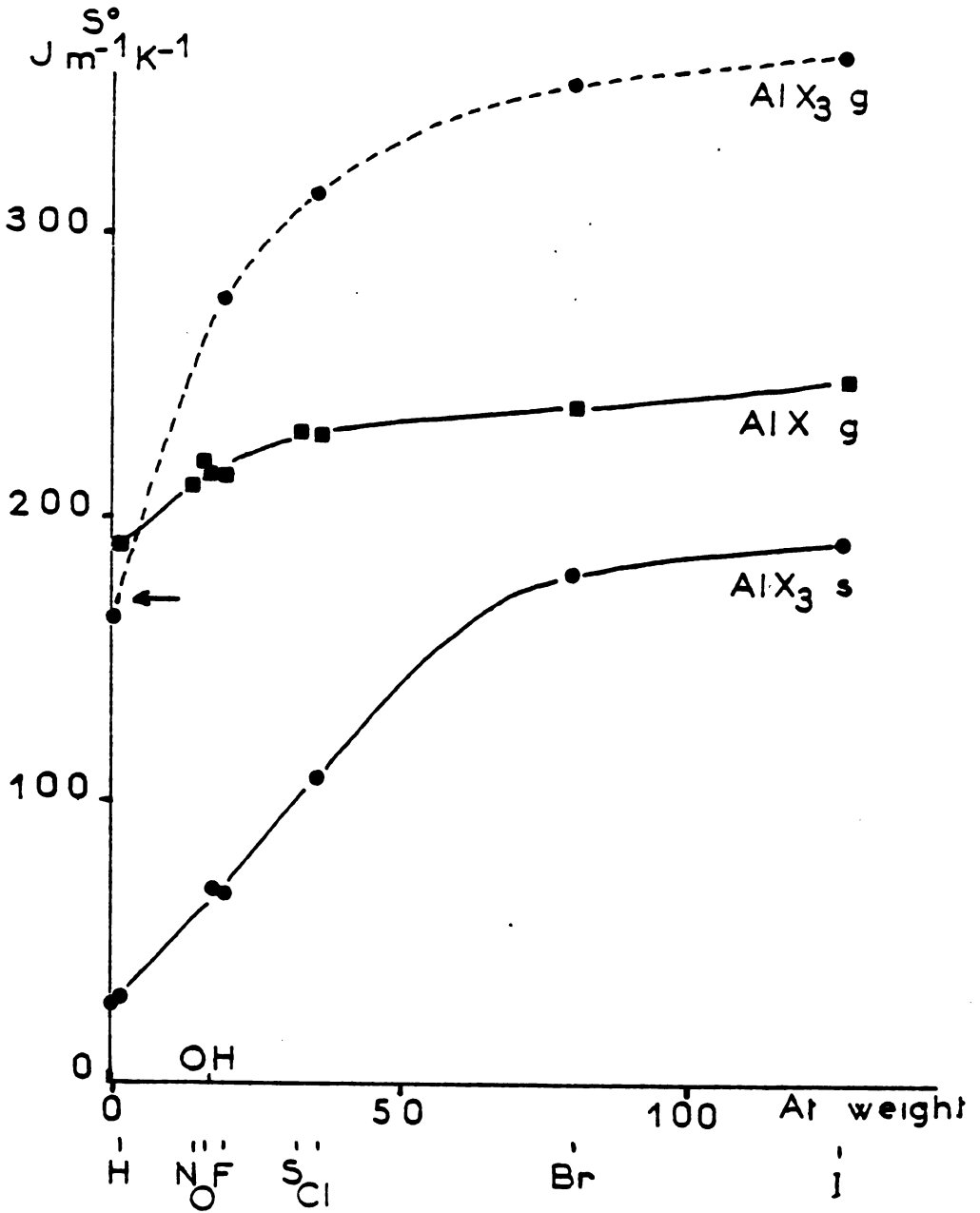


FIGURE. 11

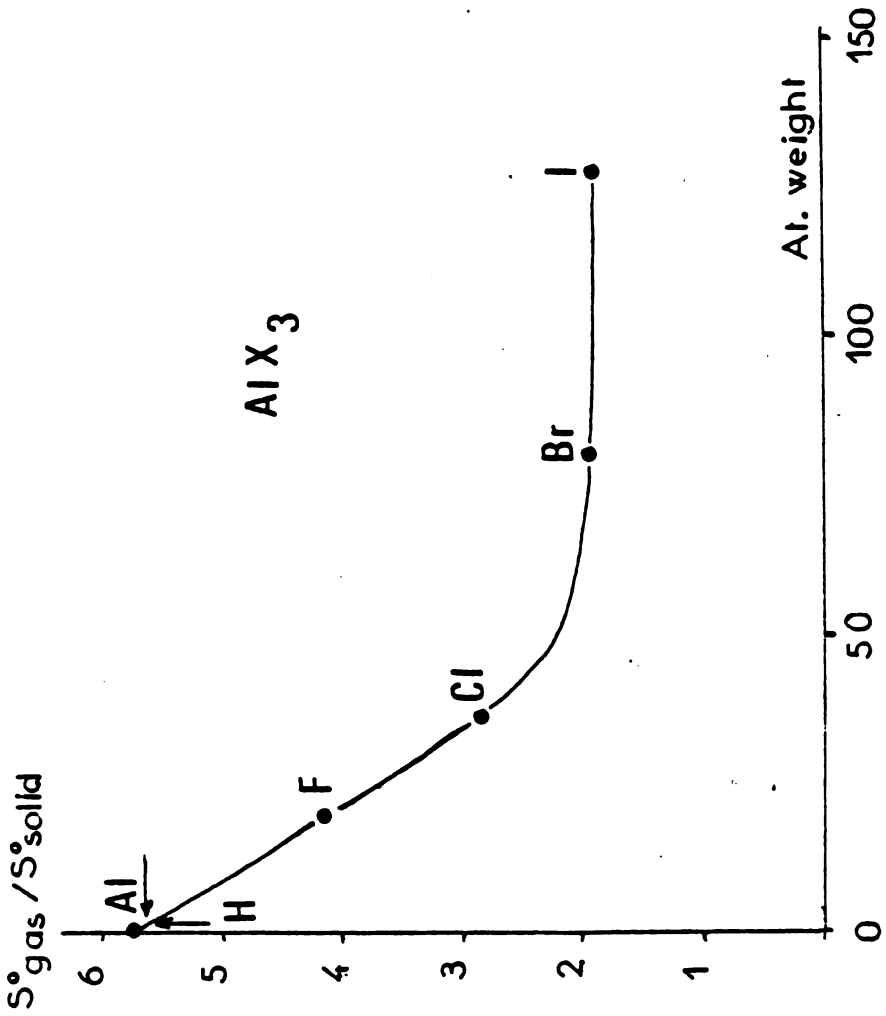


FIGURE. 12

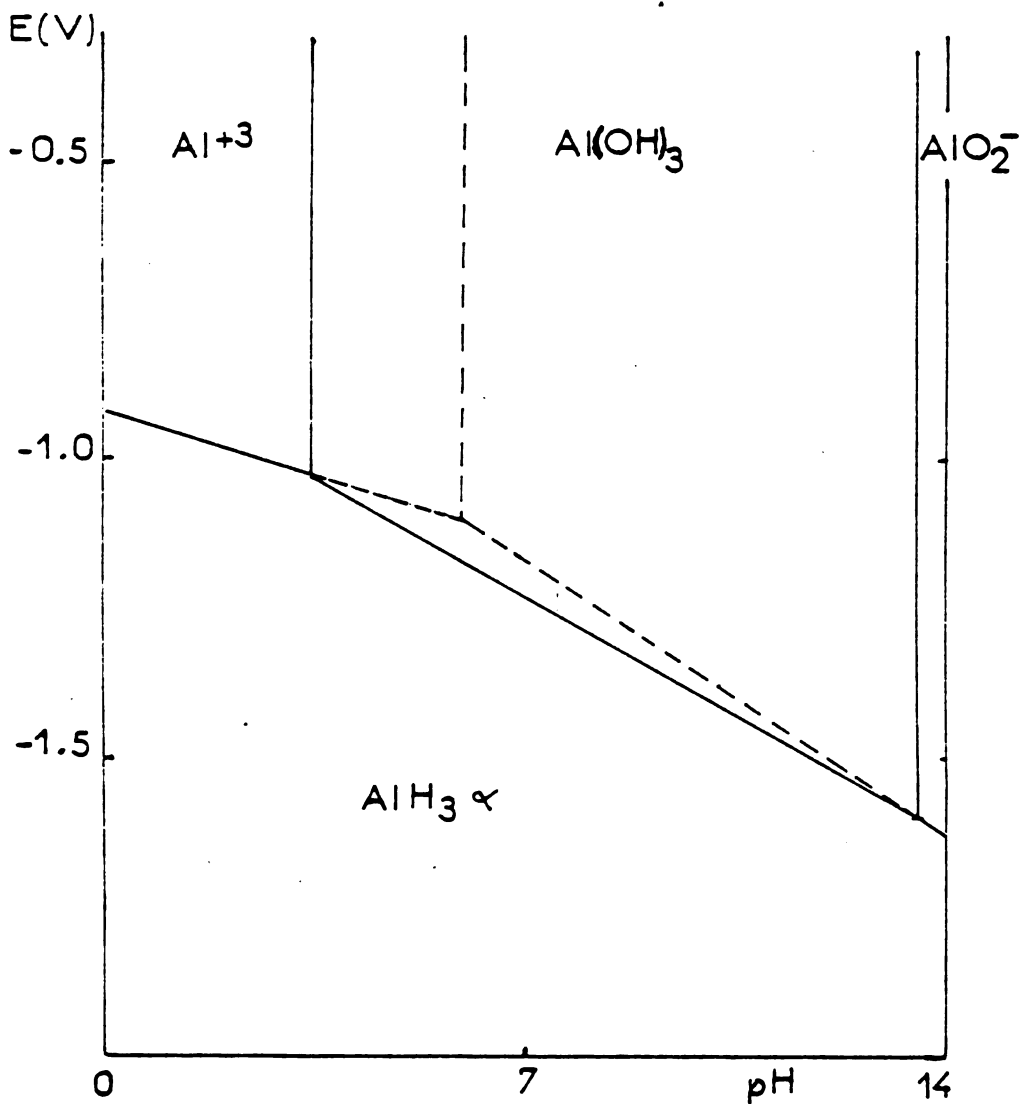


FIGURE. 13

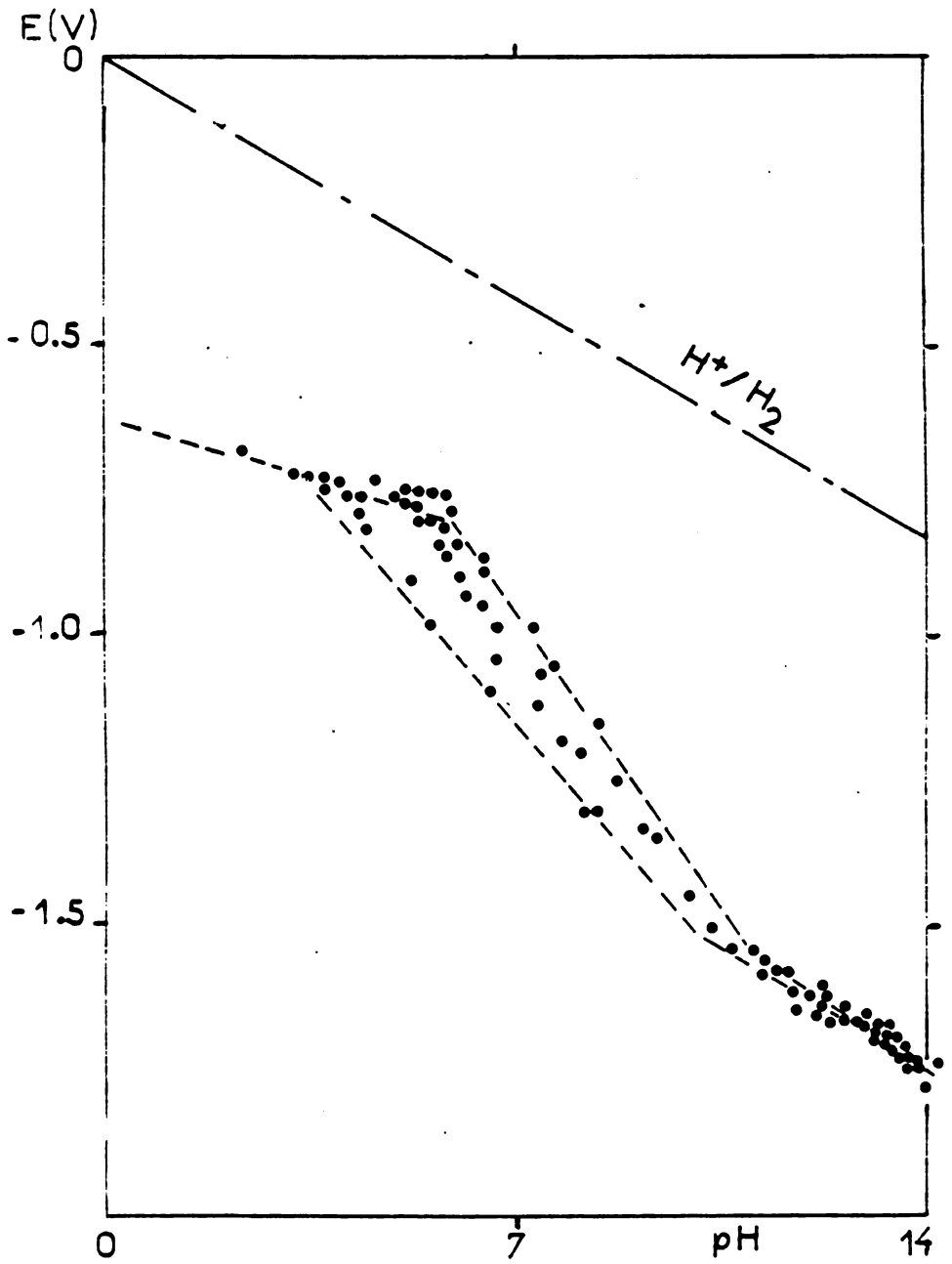


FIGURE. 14

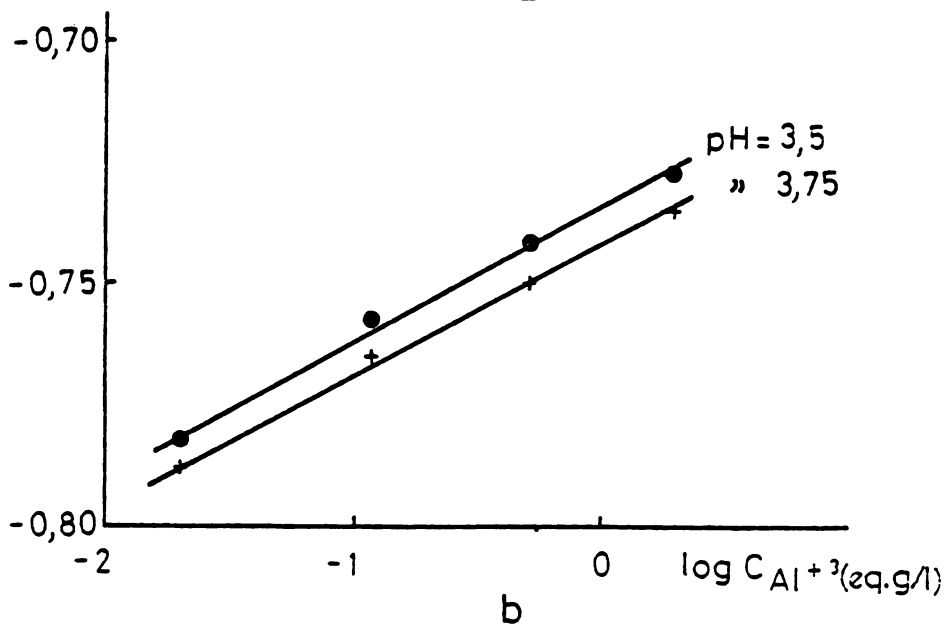
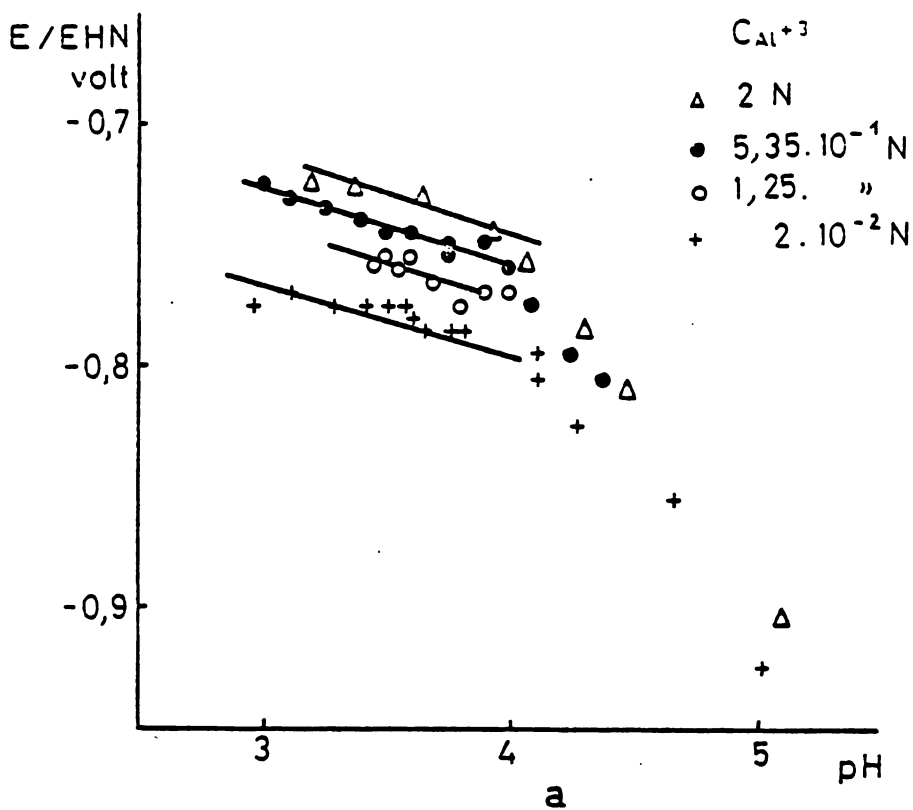


FIGURE. 15

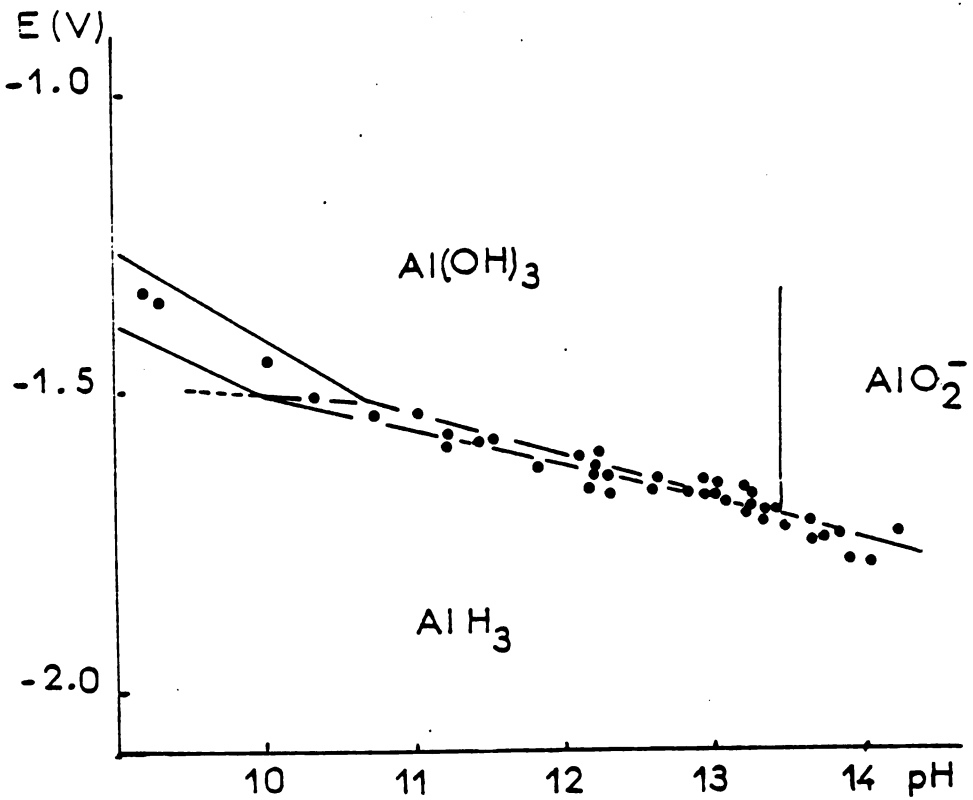


FIGURE. 16

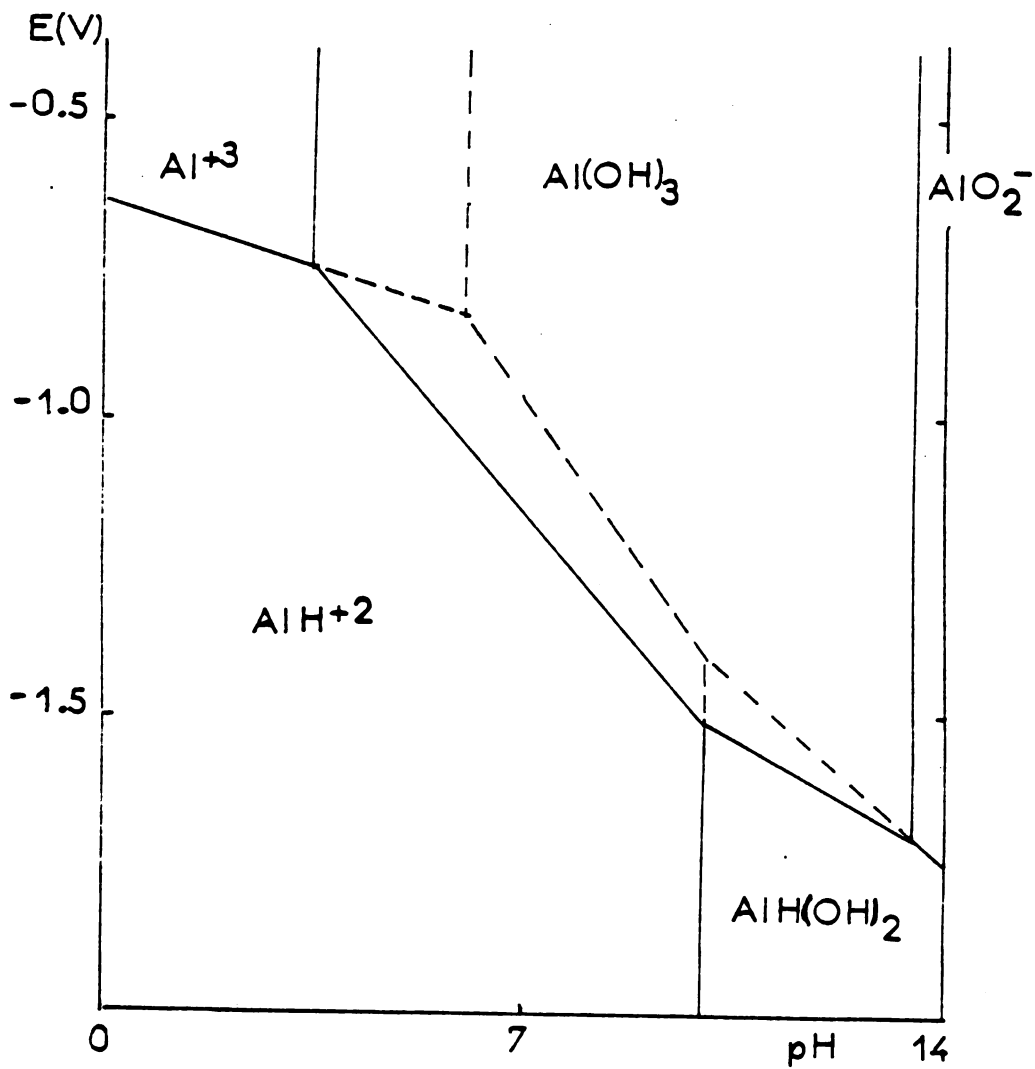


FIGURE. 17

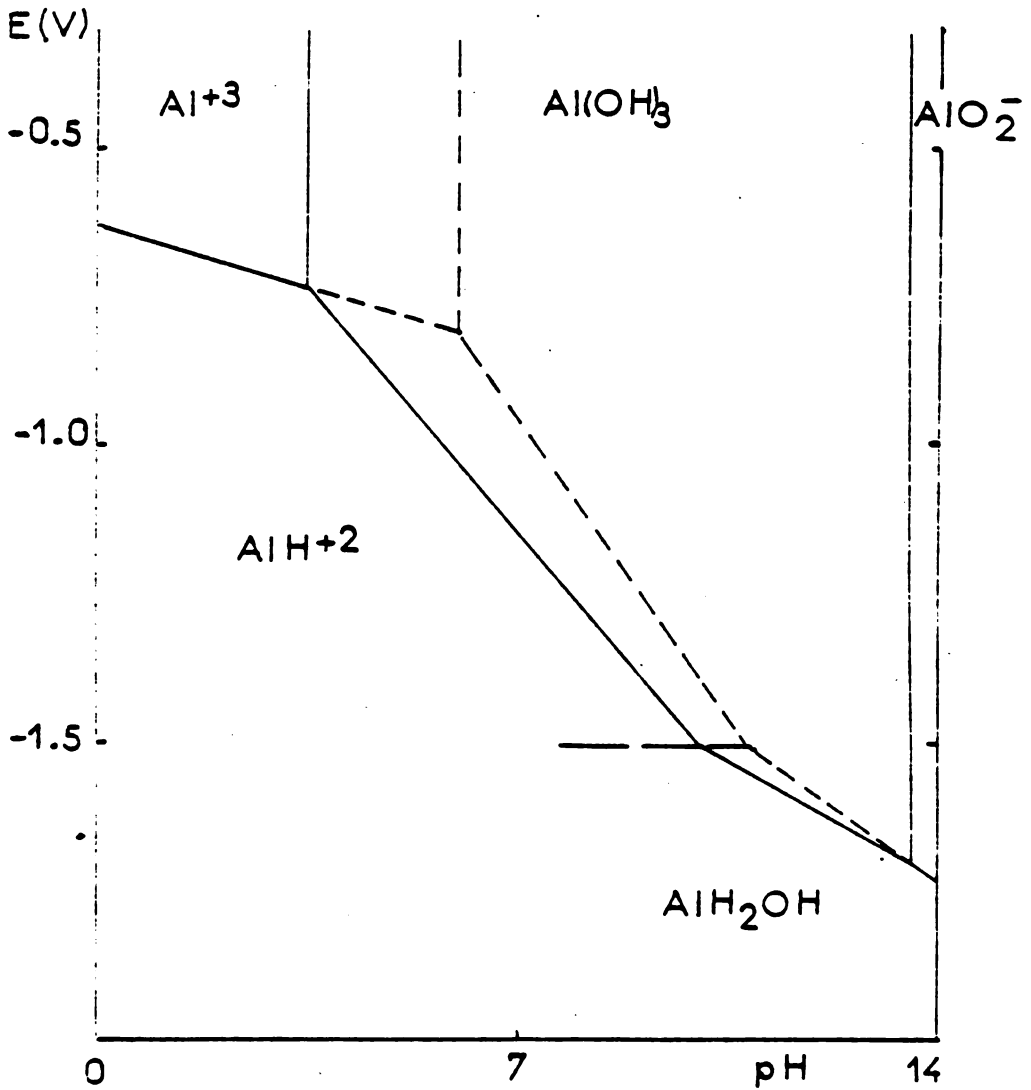


FIGURE. 18

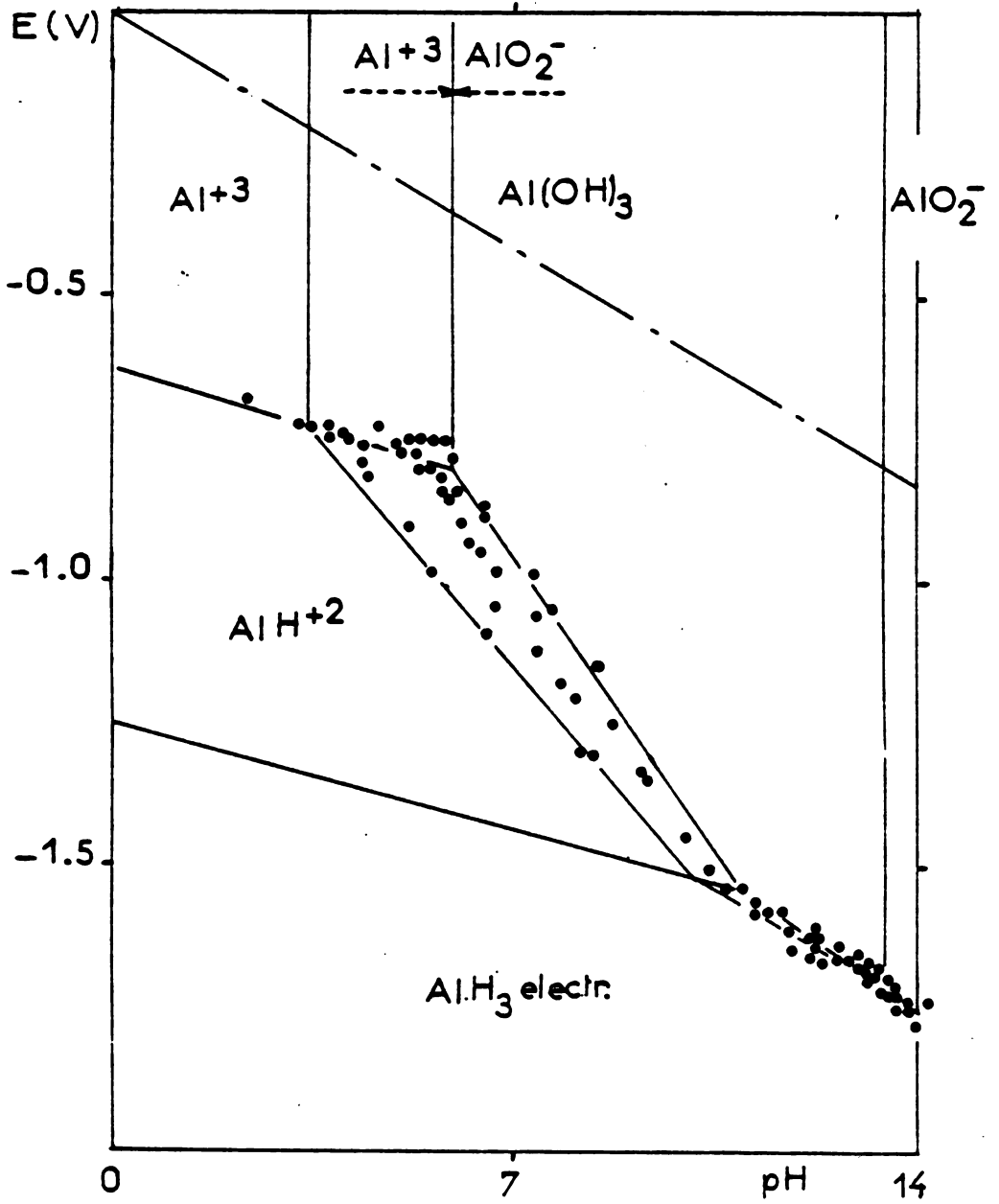


FIGURE. 19

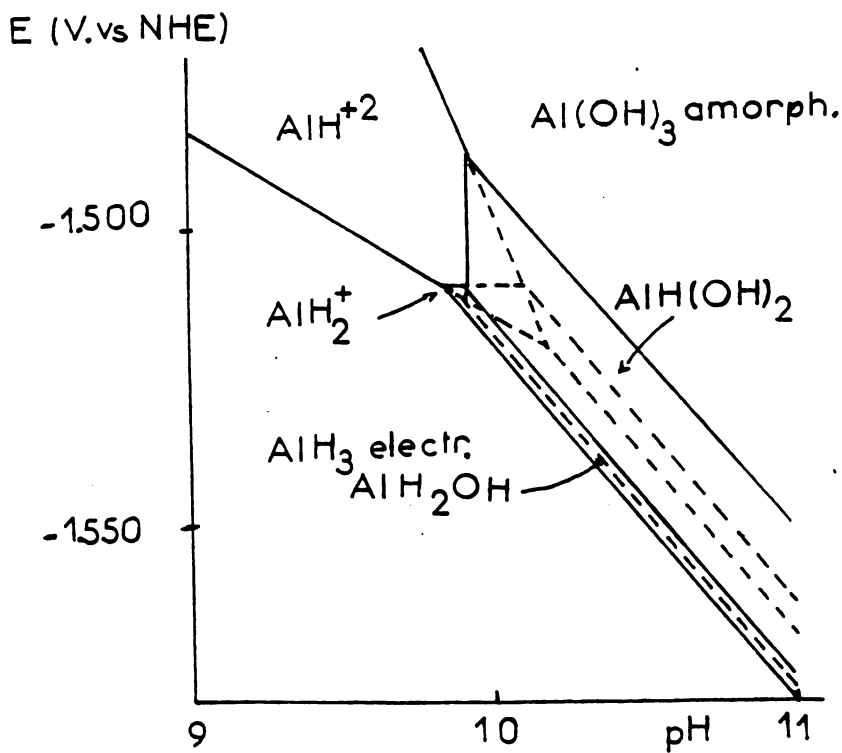
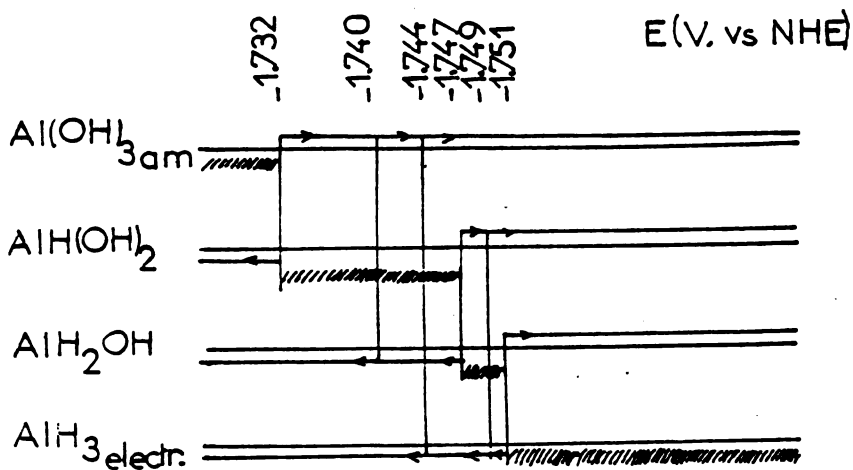


FIGURE. 20

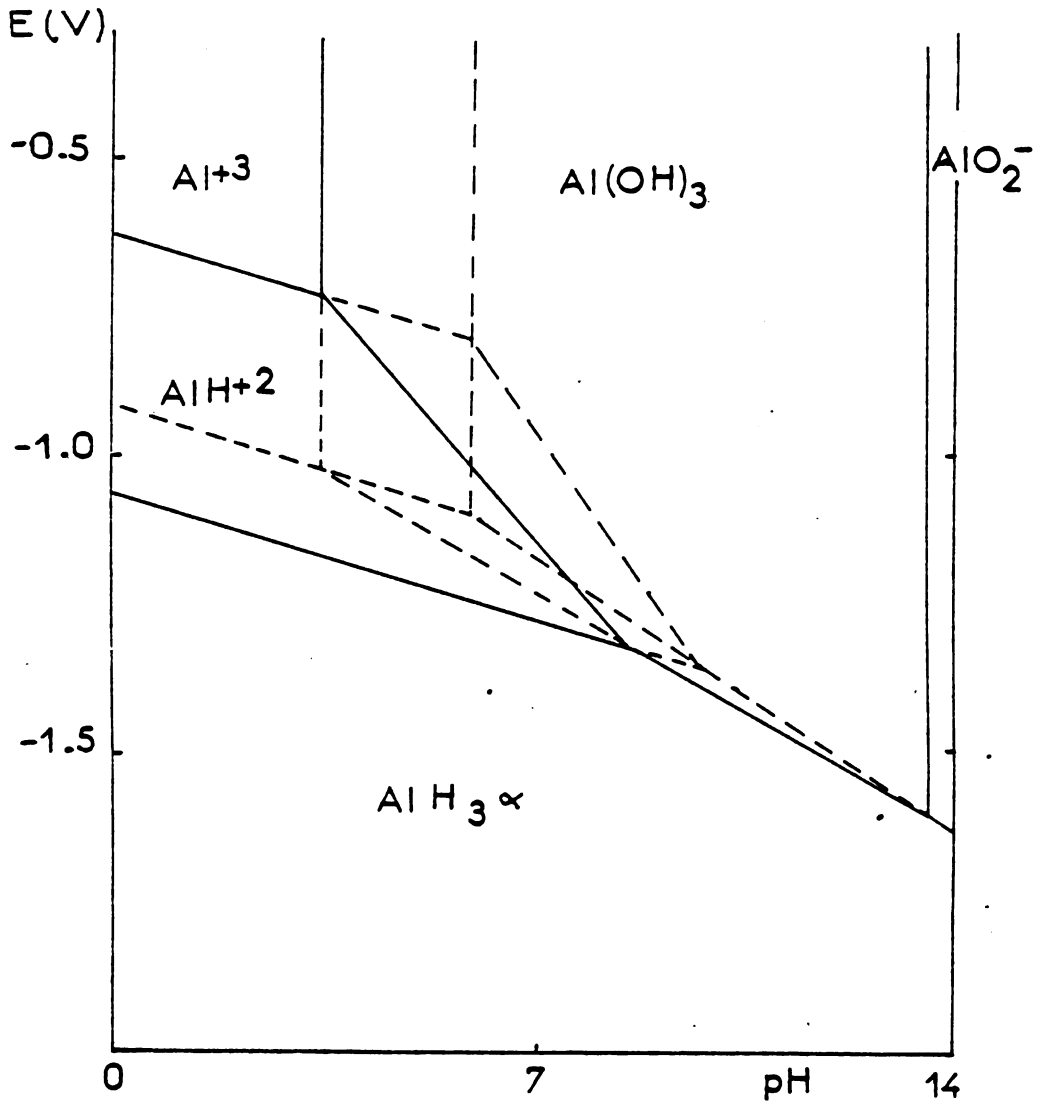


FIGURE. 21

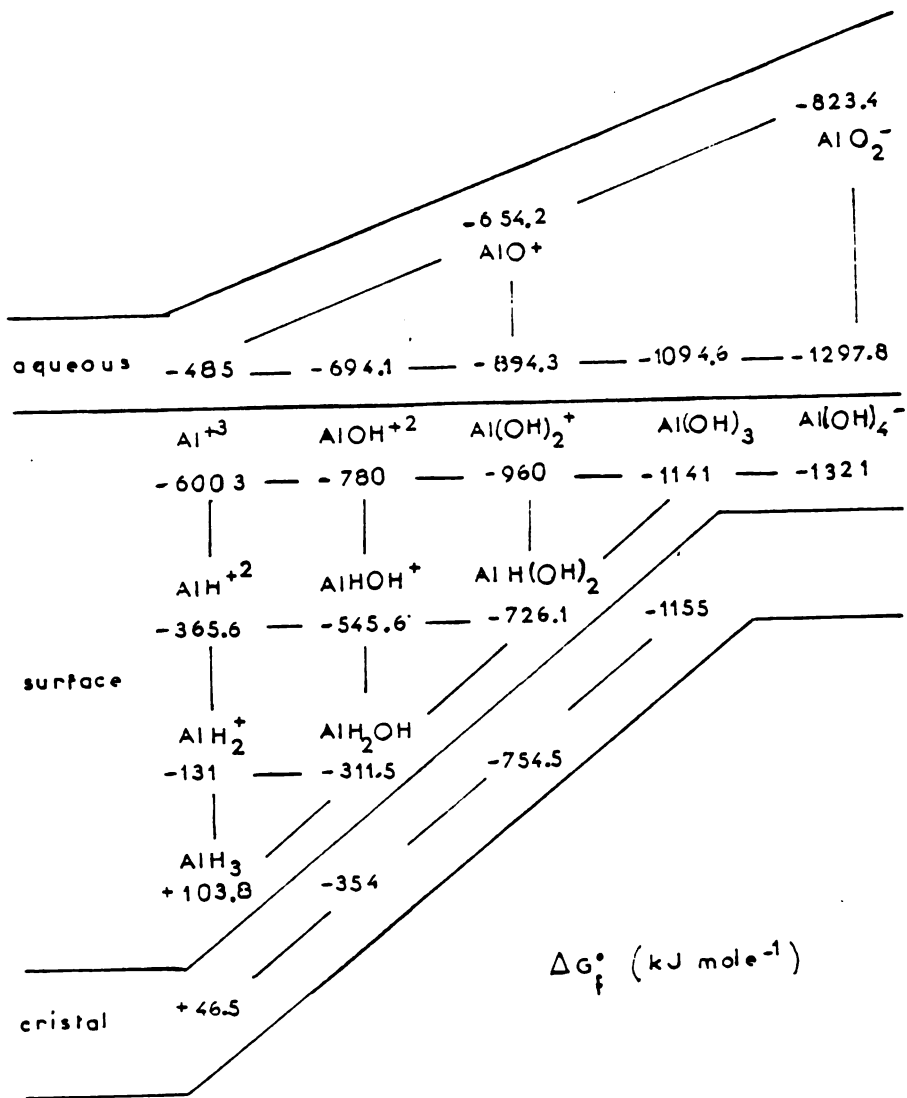


FIGURE. 22

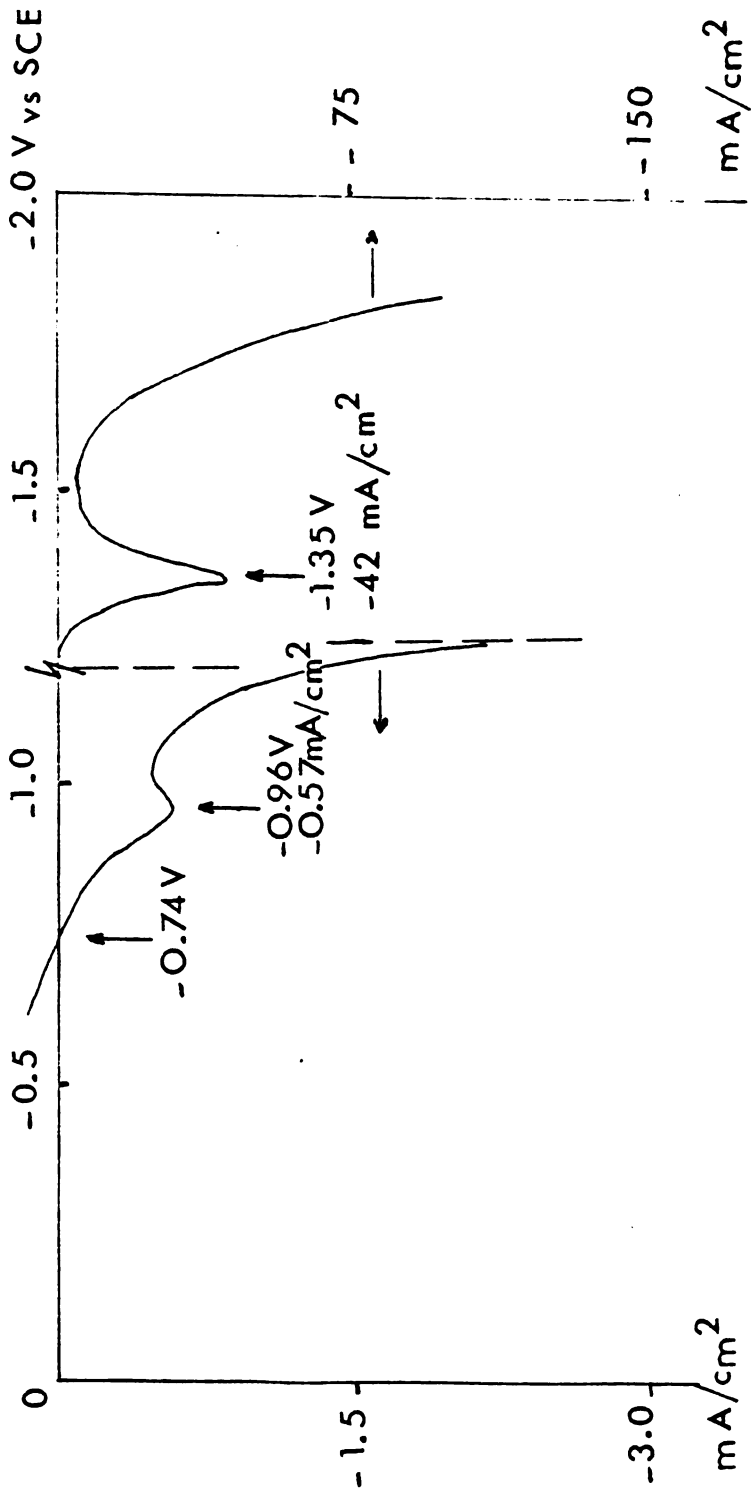


FIGURE. 23

UDC 541.13:546.621:

621.385.833

Conference Paper

THE USE OF ELECTRON MICROSCOPY AND ESCA IN THE STUDY
OF ALUMINIUM ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION *

by

C.D.S. Tuck, G.M. Scamans and M.A. Lunn

Alcan International Limited,
Southam Road,
BANBURY,
Oxon,
England

During the last ten years a number of new techniques have been developed to assist in studying the electrochemistry and corrosion of metals. Many of these have allowed a greater understanding of the interface between the metal (or metal oxide) and the solution in which it is placed, relying on an overall view of the reacting metal surface. Electron microscopy however, is able to give an insight into the micro-reactions going on at the metal surface due to imperfections or included particles and this technique is now being applied to study metal electrochemistry and corrosion. Analytical techniques allied with electron microscopy have also been developed to allow accurate non-destructive analysis of small volumes of

* *Contributed paper at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia*

material most commonly by the use of X-ray Energy Dispersive Analysis (1). Analysis of the surface 2-3 atom layers of substances can now be carried out with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) or ESCA which gives an indication of the chemical state of the atoms at the surface (2, 3).

This paper will give examples of ways in which these techniques have been applied to studies of the electrochemical and corrosion behaviour in two cases.

1. The Pitting Behaviour of 1S Aluminium Alloy

1S aluminium alloy (99.5% Al) contains iron and silicon as its major impurities and these combine with aluminium during the casting operation to produce $FeAl_3$ and $\alpha Al-Fe-Si$, both of which appear in the alloy as second-phase particles. In order to view the particles in a matrix of aluminium, and observe the way in which they influence the acid etching behaviour of the metal, scanning electron microscopy (SEM) was employed. Two imaging modes were used, and these are illustrated in Figure 1 on a 1S sample containing larger segregates of $FeAl_3$ which has been etched in 2% HCl by the application of a potential more anodic than the "pitting" potential. The first mode, secondary electron imaging (SEI) makes use of electrons ejected from the material by collisions with the primary electron beam of the microscope. Topographical detail is shown up in this mode. Backscattered electron imaging (BEI), however, which operates from the scattered primary beam of electrons is sensitive to the atomic numbers of the particular elements being observed as the scattering centres are the atomic

nuclei present in the material. The image thus shows contrast between the aluminium matrix and FeAl_3 . The micrographs were taken using an ISI 130 scanning electron microscope and a Robinson scintillator-type backscattered detector which enables backscattered images to be built up at TV scanning rates. This is a relatively new type of detector.

Figure 2 shows the different behaviour of FeAl_3 and $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$ during etching in 2% HCl. The pitting reaction is seen to occur predominantly around the FeAl_3 particles but away from $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$ suggesting that FeAl_3 is a much more efficient cathode. The relative concentrations of iron in the two phases are 69% for FeAl_3 and 56% for $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$, this would suggest that FeAl_3 should be the stronger cathode of the two. An interesting observation has been made using SEM in this system and this occurs when 3% acetic acid is added to the 2% HCl. In this case, the induction time for pitting is reduced by an order of magnitude for both 1S with FeAl_3 and 1S with $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$ and the pits form primarily around the particles in both cases. Perhaps the acetic acid interacts with the oxide film above the particles to cause this change in the reaction, particularly regarding $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$.

2. The Reaction of Al-Mg and Al-Zn-Mg Alloys with Water Vapour Saturated Air (WVSA)

The reaction of Al 5% Mg and Al 4½% Zn 1½% Mg, both of super-pure base, was studied using transmission electron microscopy (conventional (CTEM) and scanning (STEM)). A JEOL Temscan 100C was employed for this work, and this

allowed rapid switching between the three modes. The alloys were rolled to 0.5 mm then solution heat treated at 450°C for 30 minutes and cold water quenched. Electropolished thin foils were prepared from 3 mm diameter discs of the materials and these were placed in a humidity chamber at 70°C and 100% R.H. After ten minutes reaction the foils were placed in the electron microscope and Figure 3 shows one surface reaction site in three viewing modes: SEM, CTEM and STEM. The reaction sites are typical to those seen when pure aluminium reacts with water vapour (4) and are formed by the penetration of water or H^+ ions through the film. The subsequent build up of hydrogen gas beneath the film produced by the reaction of these species with the metal causes a blister of oxide to form which ruptures after a critical gas pressure has been achieved. This process is diagrammatically shown in Figure 4, which also shows the formation of a more crystalline aluminium hydroxide, bayerite, inside the blister. Although the morphology of these reaction sites on Al-Zn-Mg is similar to that on pure aluminium, an important difference is that the reaction sites are much more specific in their location, and form preferentially at grain boundary/surface interactions. Using SEM, the reaction sites can clearly be seen, and a switch to STEM reveals whether they are directly above grain boundary/surface intersections. Alternatively, the grain boundaries can be located using STEM, and a switch to SEM shows whether there are any reaction sites above the

boundary on the surface of the foil.

Using this method it was found that there are ways in which the preferential reactivities of the grain boundaries to water vapour can be reduced. One of these is to alter the solution heat treatment temperature and another is to add small quantities of other metals to a pure base alloy (5). Figure 5 shows the effect of solution heat treating Al 5% Mg at 350°C and 550°C before cold water quenching and reacting with water vapour. In the former case there is strong preferential boundary attack, although STEM viewing shows that not all the boundaries have suffered this. For a 550°C solution heat treatment there are very few boundaries attacked.

Another way in which grain boundary reactivity with water vapour can be altered is by adding small quantities of other metals to the aluminium and Table 1 shows the effect of adding iron, chromium, nickel and copper to Al 4½% Zn 1½% Mg on its grain boundary reactivity to water vapour at 70°C. In particular the addition of iron and nickel significantly reduces the grain boundary reactivity.

These observations suggest that the grain boundaries of Al-Mg and Al-Zn-Mg alloys can have a different chemical composition from the matrix and if they do, the corrosion reaction with water is preferentially sited at the intersections of those boundaries with the surface. In the Al-Zn-Mg alloys, the precipitation of Mg-Zn₂ intermetallic particles at the grain boundaries during quenching could

cause these effects, however as the quenching is rapid very few would be likely to form. Also the effect is also seen in Al-Mg alloys where there is no likelihood of grain boundary precipitates forming under these conditions.

It was decided to use ESCA to try and ascertain what differences in composition existed between the boundaries of these alloys and the matrix. The requirement in order to carry out these analyses would be a large area of grain boundary presented to the impinging X-ray beam. The method of arranging this was to use commercial Al 5.2% Zn 2% Mg 0.13% Cu plate which was rolled to give grains of very long dimensions in the rolling direction, and a "pancake type" morphology. The grains were separated by causing liquid metal embrittlement of the alloy by applying gallium to the surface of samples measuring 10 mm x 10 mm x 50 mm and keeping the material at 50°C for 40 hours. After this time, a small load applied across the specimens resulted in intergranular failure, and they were rapidly transferred to the ESCA analyser which was a Vacuum Generators Ltd. ESCA 3.

Specimens were tested which had been solution heat treated at 400°C and compared with those which had been solution treated at 510°C. Both were quenched in liquid nitrogen to avoid the formation of Mg-Zn₂ along the boundaries.

Figure 6 shows typical XPS spectra of as-fractured specimens quenched from 400°C and 510°C. The peaks

correspond to O (1s) Mg (Auger KLL), C (1s) (carbon contamination on the surface), Al (2s and 2p) and Mg (2s and 2p).

The Al (2p) peak is of particular interest as its position depends on whether it is derived from aluminium metal (Al^0) or aluminium in the oxide (Al^{3+}). Two peaks can result if both metal and oxide are present, and by argon-ion etching the surface away before subsequent analysis of the remaining surface, a point is reached where the Al (2p) peaks for metal and oxide are of equal height (or, more correctly area). It is this point which is taken to be the oxide-metal interface. The argon ion etching rate was 12 Å per minute. Normalised peak heights for the elements present were plotted against ion etching time and Figure 7 show this for the quenched alloys. For the alloy quenched from 400°C, Figure 7 (a) indicates that the magnesium level, after an initial increase, decreases with ion-etching time. This initial increase in the magnesium is coincident with a decrease in the carbon contamination level. The height of the Al^{3+} (2p) and Al^0 (2p) are approximately the same after 2 minutes etching indicating an oxide thickness of about 50 Å. The level of zinc is initially low and increases to a constant level after about 10 minutes etching. The differences in profile shape between the magnesium and zinc could suggest that the spectra are not derived from Mg-Zn_2 to a significant extent, and probably

show the result of magnesium segregation at the grain boundary. Comparing these results with Figure 7 (b) which shows a similar analysis of the alloy reacted with water vapour after quenching from 510°C the magnesium profile here shows no increase in the surface region. This would suggest a lack of segregation in this case.

Although the results show that magnesium segregation occurs to the boundary after quenching from 400°C in these alloys the results do not indicate the exact shape of the grain boundary profile with respect to the elements analysed for the following two reasons. Firstly the surface is oxidised and secondly during ion beam profiling, interfaces will become effectively broadened thus increasing the segregation profile. Nevertheless because of the broad profile measured it is unlikely that the results can be explained by equilibrium segregation in which solute segregation occurs in order to lower the surface energy of the grain boundary and the observed segregation would only extend over a few atomic layers. Qualitatively the explanation presented here is similar to that discussed by Aust et al (6) and is a consequence of the existence of mobile vacancy-solute complexes. The segregation is then a function of the equilibrium concentration of vacancies, solute atoms and complexes. During a quench and subsequent holding at the quench temperature, vacancy gradients will develop around vacancy sinks as the sample attempts to achieve the new equilibrium vacancy concentration. As the

quenched-in vacancies migrate towards sinks during quenching they drag solute atoms towards these sinks. A prerequisite of this type of segregation is that vacancy-solute binding energies are positive and that the solute atoms are mobile. An analysis by Kosuge (7) suggests that the boundary segregation, using this model, would be several hundred angstroms wide and qualitatively in agreement with the present results. However, a feature of this model is that the amount of solute segregation would be expected to increase as the solution heat treatment temperature prior to the quench increases since the number of vacancies in equilibrium increases with increasing temperature. This expected increased solute segregation is contrary to the results from the SEM/STEM work shown previously and the present ESCA work all of which suggests that the segregation of magnesium to the grain boundary decreases with increasing solution heat treatment temperature. Clearly a simple vacancy-solute drag model, based on the equilibrium number of vacancies, cannot account for these observations. A possible explanation might be that at the higher temperature of the quench, vacancies may interact to form vacancy clusters and these vacancies become effectively annihilated and cannot therefore transport solute atoms to grain boundaries. This mechanism could also explain the observed variation in reactivities of boundaries when insoluble metals are added to aluminium in small quantities (e.g. Fe and Ni). The insoluble particles would act as alternative

sites for vacancies and their associated magnesium atoms, thus reducing the degree of magnesium segregation at the boundaries.

Although the explanation for the observed segregation (decreasing with increasing solution heat treatment temperature prior to the quench) is unclear, the presence of excess magnesium at the grain boundaries is believed to be of importance in the stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloys. Work by Viswanadham et al ⁽⁸⁾ using Auger electron spectroscopy has shown that free magnesium is present along grain boundaries under all heat treatment conditions and they propose that hydrogen embrittlement in these alloys is related to the formation of a Mg-H complex at the boundaries.

TABLE 1

Grain Boundary Reactivity in Water Vapour Saturated Air at 70°C

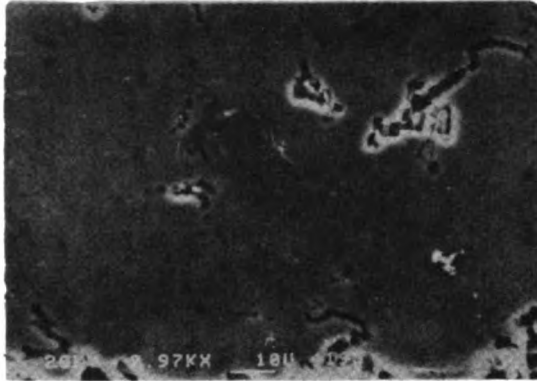
<u>Alloy</u>	<u>% of Grain Boundaries Attacked</u>
Al 4½% Zn 1½% Mg	95
Al 5% Mg	95
Al 4½% Zn 1½% Mg + 0.11% Fe	10
Al 4½% Zn 1½% Mg + 0.11% Fe + 0.1% Cr	90
Al 4½% Zn 1½% Mg + 0.05% Ni	50
Al 4½% Zn 1½% Mg + 0.04% Cu	80

References

- (1) S.J.B. Reed. Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press.
- (2) H.H. Brongersma, F. Meijer and H.W. Werner. Philips Tec. Rev. 34 (1974) 357.
- (3) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. G.E. Muilenberg, Perkin Elmer Corporation.
- (4) G.M. Scamans and A.S. Rehal. Jnl. Mat. Science, 14 (1979) p.2459.
- (5) C.D.S. Tuck and G.M. Scamans. 3rd Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1982. ISMCM, Chaternay-Malabry, France.
- (6) K.T. Aust, R.S. Hanneman, P. Niersen and J.H. Westbrook. Acta Met., 16 (1968) p.291.
- (7) H. Kosuge. Alcan Laboratories Limited: Kingston. Private communication.
- (8) R.K. Viswanadham, T.S. Sun and J.A.S. Green. Met. Trans. 8A (1977) p.1935

FeAl₃ ETCHED IN 2% HCl

SEI



BEI

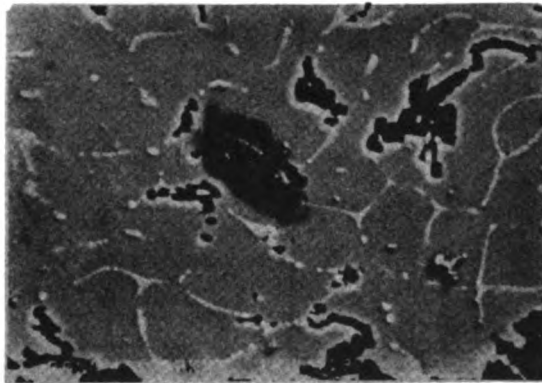
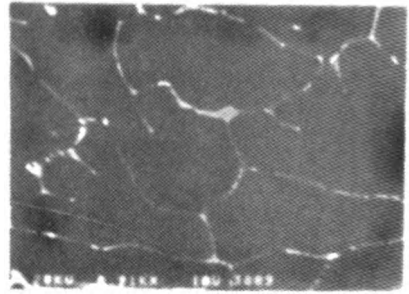
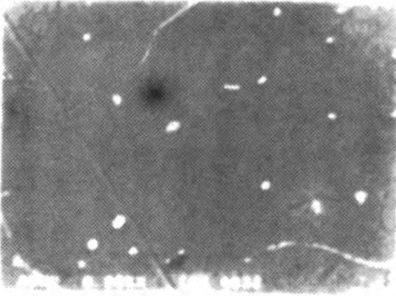


Figure 1. Scanning electron micrographs of Fe-Al₃ in a matrix of aluminium electrolytically etched in 2% HCl. Secondary electron imaging and back-scattering electron imaging is shown.

α -AlFeSi

FeAl₃

Polished



Etched electrolytically in 2% HCl

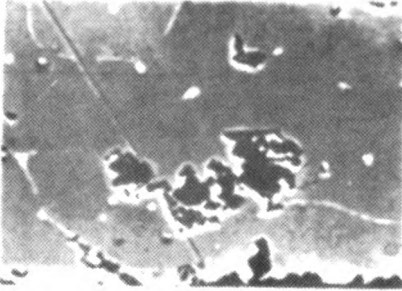


Figure 2. Scanning electron micrographs showing the electrolytic etching characteristics of α -Al-Fe-Si and Fe-Al₃ in 2% HCl.

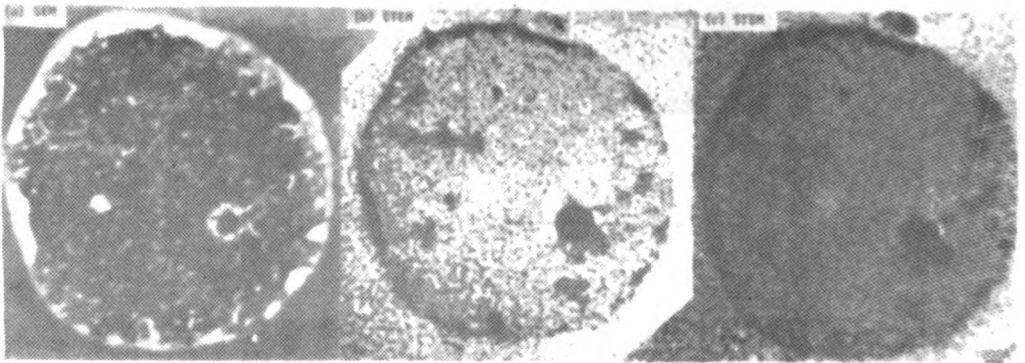


Figure 3. Combined SEM (a) CIEM (b) and STEM (c) image of a reaction site on an aged Al-Zn-Mg alloy after 5 mins. reaction at 70°C.

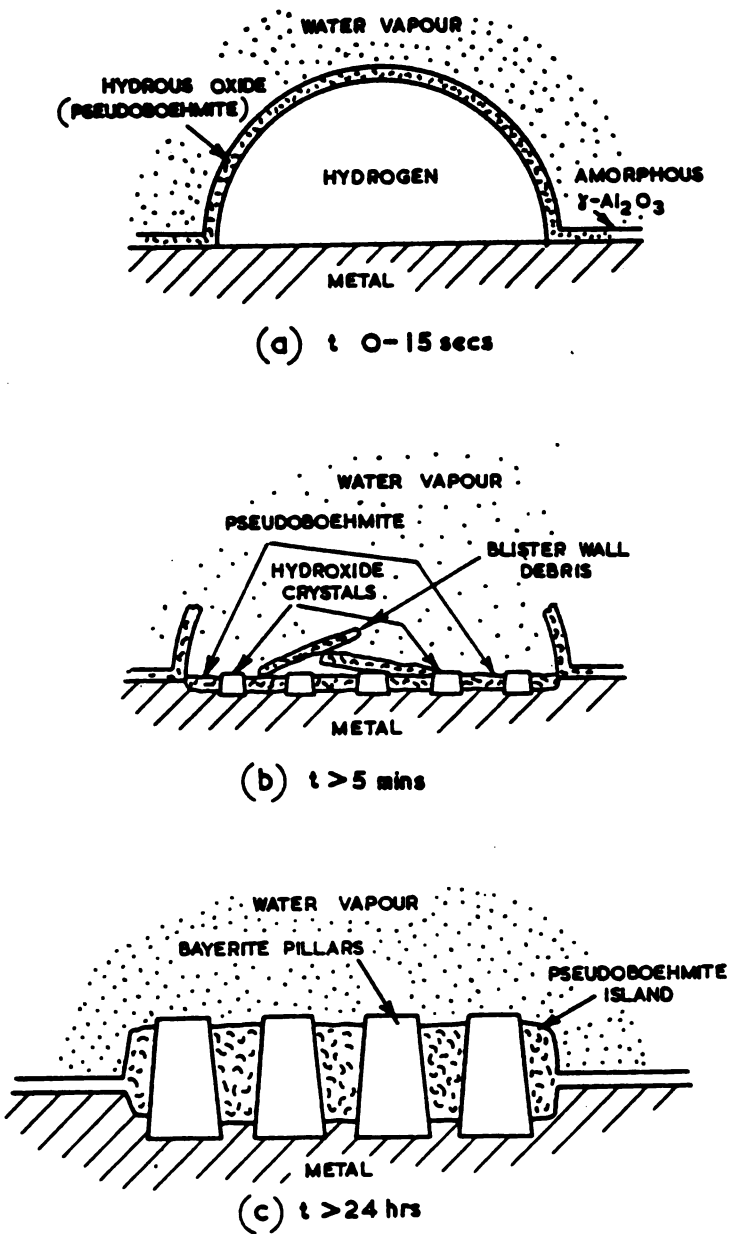
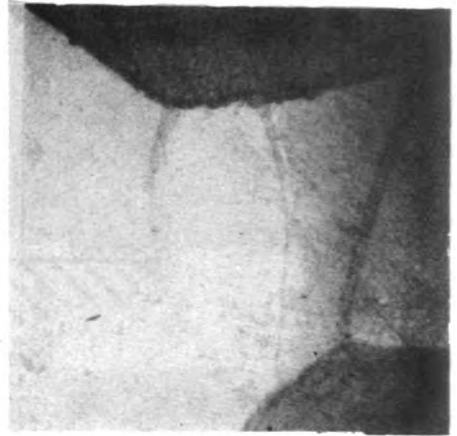
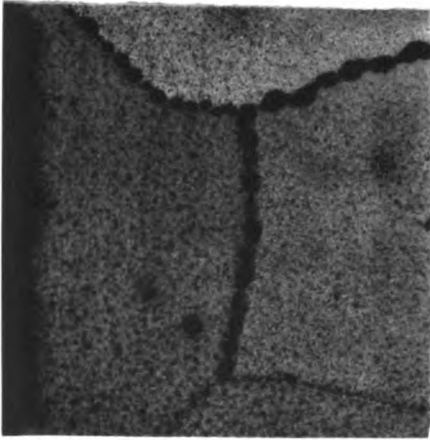


Figure 4
Schematic illustration of the aluminium-water vapour reaction at 70°C

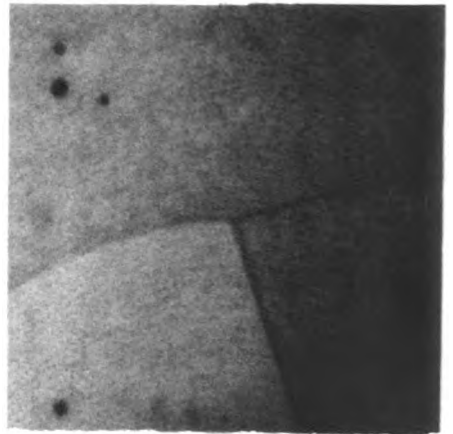
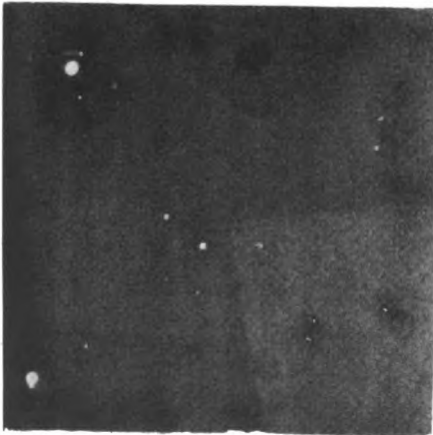
SEM

SEM



2006 (a) x 8,000 2007 (b) x 8,000

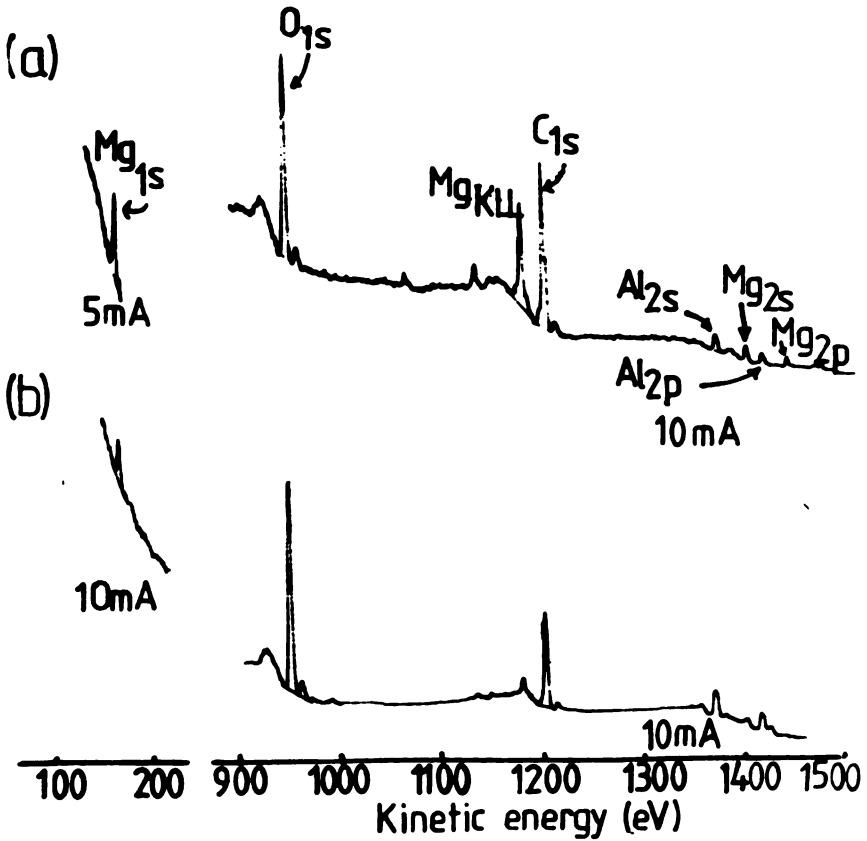
Figure 5. (a) and (b) Reaction on Al-Mg after solution heat-treatment at 350°C. Note the strong grain boundary selectivity of the attack.



1987 (c) x 10,000 1986 (d) x 10,000

Figure 5. (c) and (d) Random attack on an Al-Mg specimen solution-heat treated at 550°C.

Figure 6



XPS spectra of the "as-fractured" surfaces of samples (a) Water quenched from 400°C
(b) Water quenched from 510°C

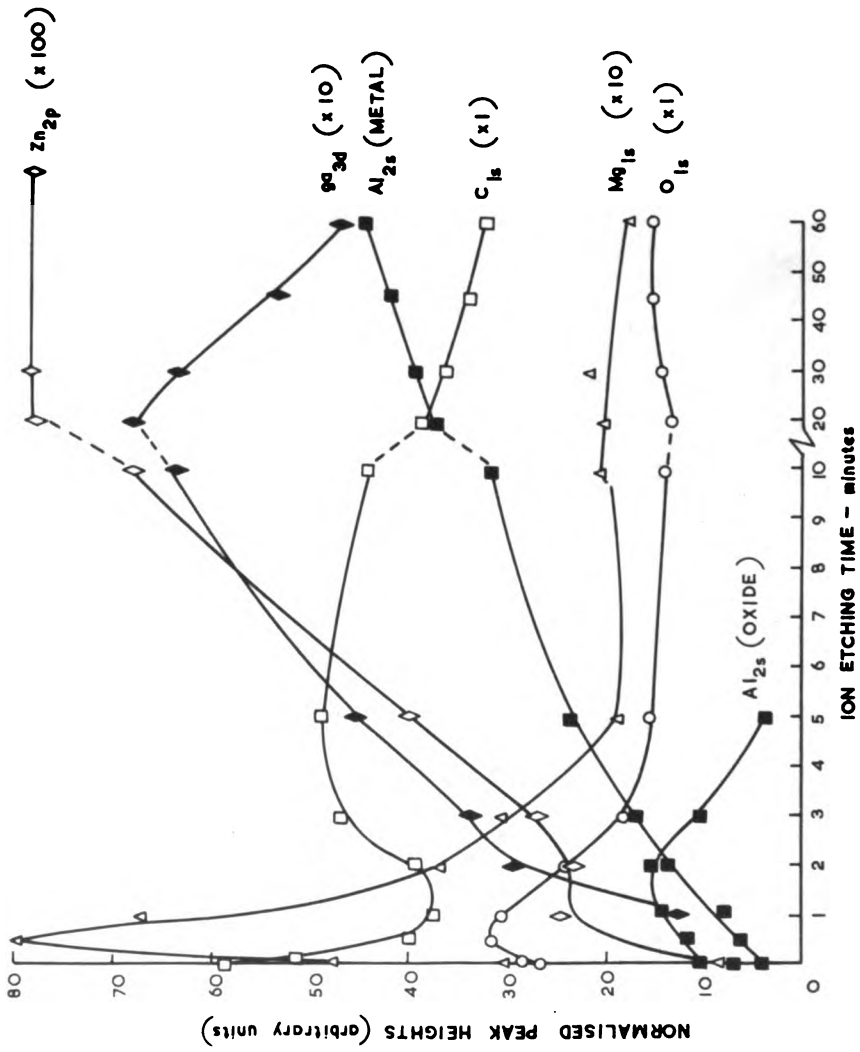


FIGURE 7a. NORMALISED PEAK HEIGHT VARIATIONS WITH ION ETCHING TIME. ALLOY WATER QUENCHED FROM 400°C

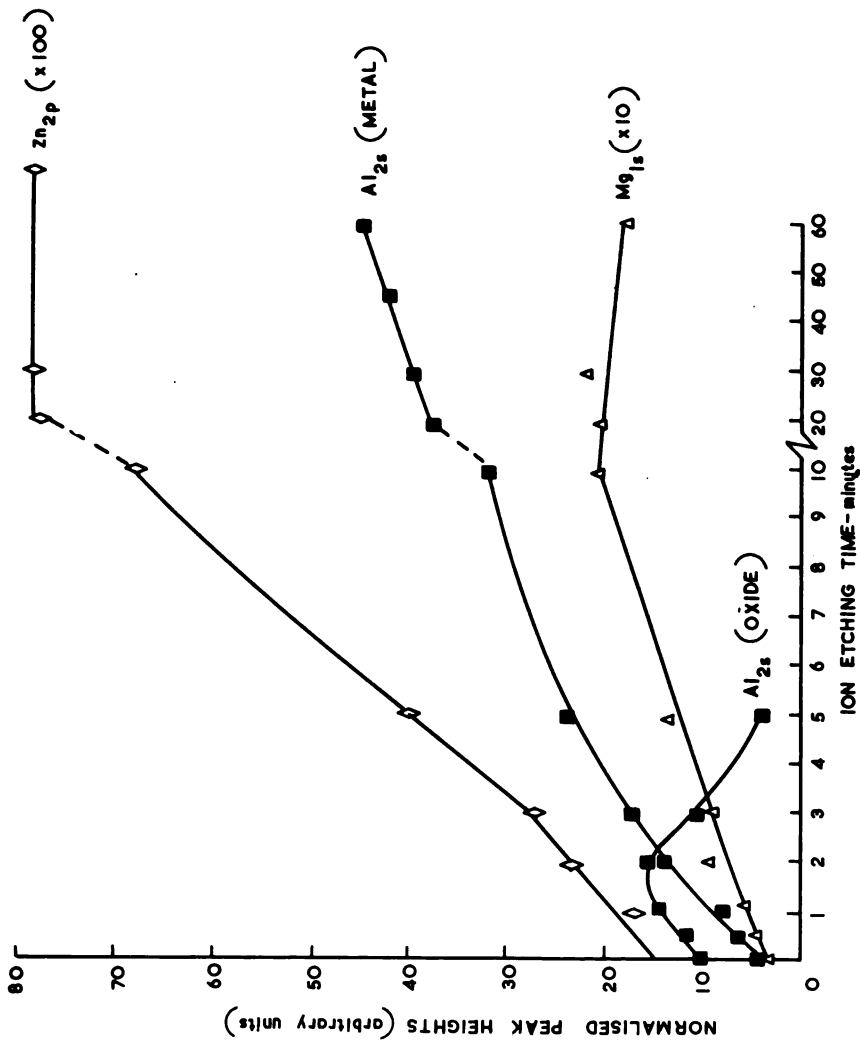


FIGURE 7b. NORMALISED PEAK HEIGHT VARIATIONS WITH ION ETCHING TIME. ALLOY WATER QUENCHED FROM 510°C

UDC 621.352:546.621+

546:34+546.46

Conference Paper

MAGNESIUM AND ALUMINIUM ANODES IN ALKALINE-ELECTROLYTE BATTERIES*

W. Schneider, K. Wiesener

University of Technology in Dresden, GDR

In our laboratory the behaviour of magnesium and aluminium electrodes in aqueous alkaline electrolytes was studied /1,2/. Both these light metals could be used as attractive anode materials in electrochemical power sources because of their negative electrode potentials, high specific capacitances, and low manufacturing costs. The use of magnesium and aluminium in metal/air cells with an aqueous alkaline electrolyte would be especially economical, because this would enable use to be made of low-cost air electrodes which were free from rare metals.

But there are some well-known difficulties with this type of cell, caused by the specific chemical properties of magnesium and aluminium. The main problems in using both these metals as anodes are corrosion and passivation /1-6/. Corrosion and passivation cause other effects, e.g.:

- The electrode potential measured has a value that is more positive than the standard electrode potential calculated on the base of theory /7-9/.
- The development of hydrogen, occurring at the electrode both without and during anodic loading in connection with a negative and positive difference effect on magnesium and aluminium respectively, lowers the anode efficiency and makes the use of these metals in sealed galvanic cells more difficult.
- Another disadvantage in the case of magnesium is the delayed action appearing at the start of the discharge of magnesium batteries /7, 10/.

* Contributed paper at the Workshop on Electrochemistry of High Energy Density Light Metals in Aqueous Solutions, Sept. 1-3, 1982, Belgrade, Yugoslavia

As a result of this behaviour the practical use of magnesium and aluminium in electrochemical power sources is restricted. The pH-potential diagrams for magnesium and aluminium in comparison with that for zinc illustrate the attitude of these metals to aqueous solutions of different pH values. Figure 1 shows the theoretical data calculated by POURBAIX /11/, and the practical corrosion potentials of pure magnesium (99.8%), aluminium (99.9%), and zinc (99.99%) measured by RACLOT /12/, as well

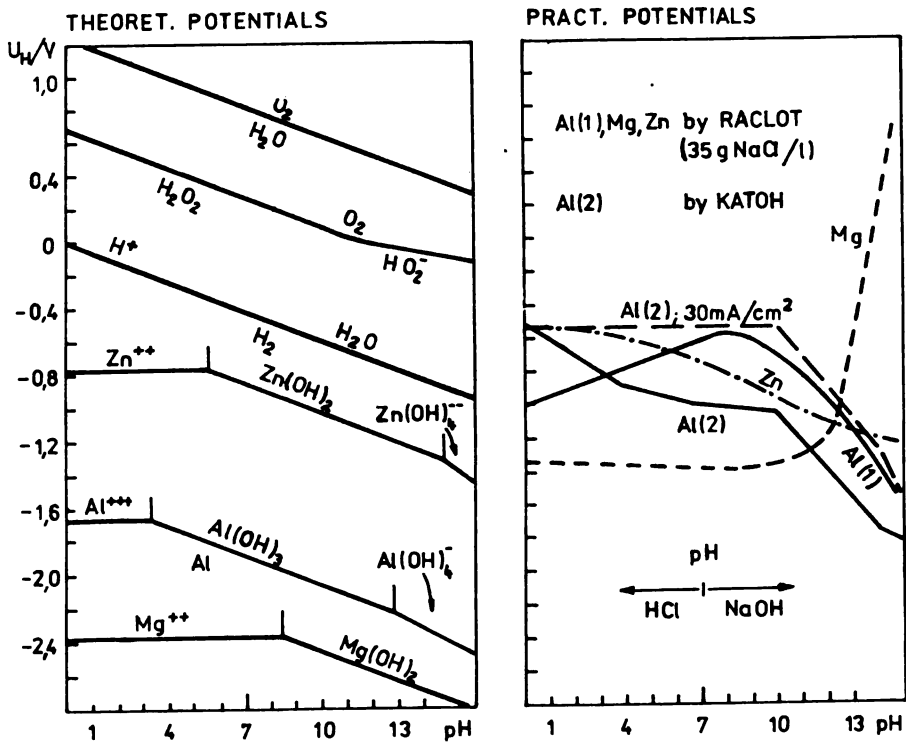


Figure 1. Theoretical and practical pH-potential diagrams respectively of magnesium, aluminium, and zinc

as those of aluminium of high purity (99.99%) measured by KATOH /13/. The capacity of magnesium and aluminium in batteries with acid or neutral electrolytes is impaired by either the corrosion shrinkage or insoluble and voluminous reaction products. In alkaline electrolytes the oxide layer on aluminium dissolves to a complex solution, and its potential becomes more negative

as the pH value rises. On the other hand, magnesium becomes passive in alkalines, and its potential grows more positive with pH. At the pH value of 14 the potential of magnesium is about 2 volts higher than that of aluminium. The solution of the passive magnesium takes place by a pitting mechanism only /3-5/. Consequently, to find a good working electrode system with high anode efficiency and sufficiently negative potential it is necessary to activate the passive metal (Mg) and/or to inhibit the metal corrosion (Al, Mg). There are, without taking the variation of the electrode potential into account, two main ways of doing this; these are

- the variation of the composition of the metal phase by alloying, and
- the variation of the composition of the electrolyte phase by addition of activating agents and/or inhibitors.

Aluminium anode

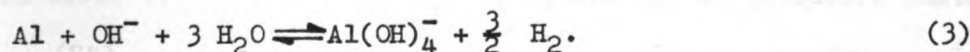
In aqueous alkaline solution, aluminium holds according to the reaction



the calculated standard electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}}(1) = -2.33 \text{ V} / 2/$. The direct experimental determination of this potential is almost impossible because of the corrosion of aluminium, in which hydrogen is formed according to the reaction



and has a standard electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}}(2) = -0.83 \text{ V}$. Both these reactions, occurring side by side in oxygen-free alkaline solution, are the anodic and cathodic partial process of the corrosion reaction



Therefore, the potential of corroding aluminium is a mixed electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}}(3) = -1.50 \text{ V}$.

The mechanism of the anodic solution of aluminium is supposed in accordance with the following reactions /2, 14, 15/:



The stage determining the rate is probably reaction (5), because an anodic reaction limiting current density was pointed out /16/. On the other hand, some authors see a possibility of the existence of monovalent aluminium ions /17-22/ which give rise to a sometimes established reducing action of the electrolyte. STRAUMANIS /14, 15, 23/ interprets this reducing action as an anodic disintegration of aluminium to very small particles which form nascent hydrogen in accordance with the reaction



It is rather likely that, in the course of the solution of amalgamated aluminium, monovalent aluminium species appear. Since in the aluminium-mercury system no compounds exist, the first step of the solution mechanism /2/ can be the reaction



followed by the aluminium diffusion to the metal/electrolyte phase boundary and formation of adsorbed aluminium atoms:



The further steps are probably:



After desorption of $\text{AlOH}_{\text{ad}}^{2+}$ species and their hydration aluminate is formed according to the reaction



This reaction does not occur directly on the electrode surface because there must be an OH^- ion-dependent limiting current which could not be detected below current densities of about

500 mA/cm² in 1 M KOH. The standard potential of the amalgamated aluminium electrode in alkaline solution is calculated to $U_H^0 = -2.06V$.

All alkaline-electrolyte aluminium power cells have only a very short service life as a result of the violent corrosion of aluminium. Therefore they are mainly used as reserve batteries. This field of application is advantageous because of the positive difference effect on aluminium; it means that the corrosion intensity decreases with increasing anodic loading. This effect is the normal consequence of electrode potential shift in positive direction, caused by increasing anodic current density, which retards the cathodic partial reaction co-determining the corrosion rate /23-25/. The practical anode efficiency is 60 to 90%.

The corrosion rate of aluminium also depends on type and proportion of alloying elements. In alkalines the following alloying metals in aluminium are /2, 26-31/:

- corrosion promoting: Fe, Pt, Cu, Co, Ni, Ag, Na, Si, Ti, Hg;
- varying: Cd, Ca, Hg;
- corrosion inhibiting: Mg, Sn, Zn, Pb, Sb, Bi, Hg.

The corrosion rate is increased most by metals with high hydrogen overpotential. Mercury has a remarkable influence on the aluminium corrosion in alkaline solution: it raises or lowers the corrosion rate, if the electrode surface is not completely amalgamated. On utterly amalgamated aluminium the corrosion rate is decreased by the high hydrogen overpotential on mercury in the rate-determining cathodic partial process. The gas-volumetrically determined initial corrosion rates of pure aluminium (99.98%) as well as completely and incompletely amalgamated aluminium in potassium hydroxide solution of different concentrations are shown in table 1.

Table 1. Initial corrosion rates of aluminium in potassium hydroxide solutions in $\text{mg}/\text{cm}^2\text{d}$

aluminium (99.98%)	KOH concentration in mol/l			
	1	3	6	9
pure	88	180	380	350
completely amalgamated (with protection number) (92%)	7	11	32	50
incompletely amalgamated	10...130	15...230	50...600	(86%)

The potentiodynamic current density-potential curves of rotating aluminium disk electrodes (purity 99.998%) in 1M KOH solution are shown in figure 2. The corrosion potential of amalgamated

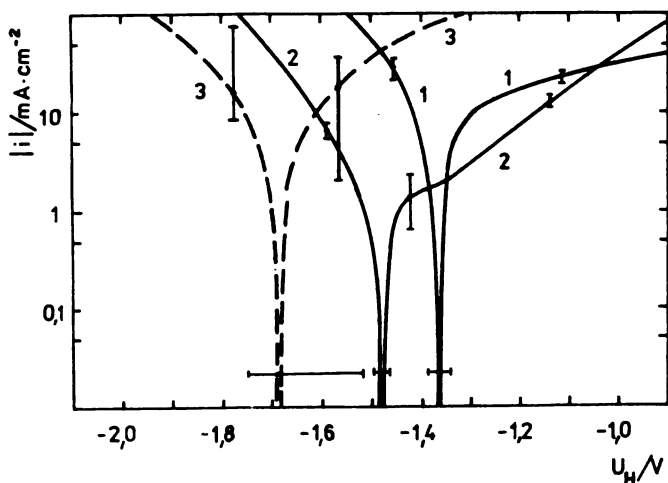


Figure 2. Potentiodynamic current density-potential curves of rotating aluminium disk electrodes in 1M KOH + 0.05M $\text{KAl}(\text{OH})_4$ solution (0.833 mV/s ; 1500 min^{-1} ; 25°C)

- 1 pure Al(99.998%)
- 2 amalgamated Al
- 3 incompletely amalgamated Al

aluminium is more negative than that of the pure metal. The increasing hydrogen overvoltage results in the decreasing potential of the multiple electrode. However, the lowering of the corrosion rate is caused not only by cathodic inhibition, but also by an inhibition of the anodic reaction. The straight line in the anodic branch of the curve for the amalgamated electrode points to a rate-determining charge transfer step and another solution mechanism than that of pure aluminium. In the case

of incompletely amalgamated electrodes the potential values stray in the range of about 200 mV. A corrosion protection number of about 90% (see table 1) is quite insufficient for the use of an amalgamated aluminium electrode in a dry cell with long storage life. Therefore it is necessary to find a corrosion inhibitor which puts down the cathodic partial process without a noticeable rise in anodic polarisation. This means that the inhibitor has to increase the hydrogen overvoltage only some more.

On this understanding the best inhibitor is a stannate additive which causes a cementation of tin on the amalgam layer [2]. The potentiodynamic current density-potential curves of rotating amalgamated aluminium disk electrodes in 3M KOH solution with and without 0.05M stannate additive are shown in figure 3.

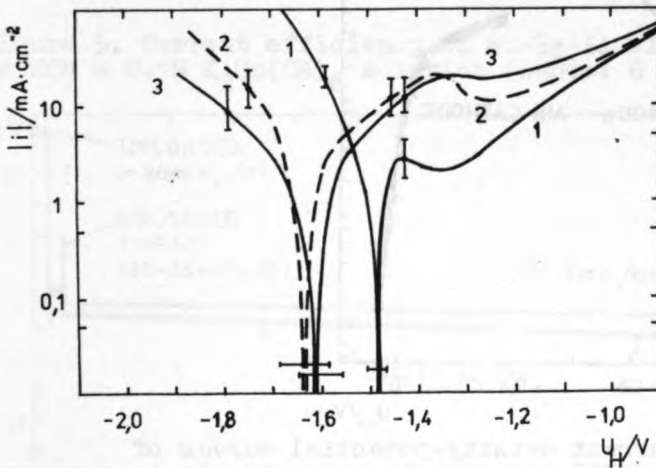


Figure 3. Potentiodynamic current density-potential curves of rotating amalgamated aluminium disk electrodes in 3M KOH + 0.15M $KAl(OH)_4$ (0.833 mV/s ; 1500 min^{-1} ; 25°C)
 1 without additives
 2 + 0.05M $K_2Sn(OH)_6$
 3 without additives; Sn-Hg-Al electrode

As a result of tin cementation the corrosion potential is shifted to more negative values, and the anodic polarisation of the amalgamated electrode decreases. That the metallic tin is the main influence on corrosion protection is shown by the rather identical curves of the tin-containing amalgam electrode in both stannate-free and stannate-containing electrolytes.

But the point is that the corrosion rate is considerably lowered. The protection number of a tin-containing amalgam layer on aluminium in 6M KOH with 0.1M $K_2Sn(OH)_6$ is 99.6 to 99.8%. Accordingly, it seems to be possible to construct an aluminium dry cell with an adequate storage life of several months. A laboratory model of a complete power cell with a tin-containing amalgam layer aluminium anode (18 cm^2) and a carbon/nickel grid/teflon air cathode (20 cm^2) both in a 6M KOH and 0.1M $K_2Sn(OH)_6$ electrolyte showed the following characteristics. After putting the electrolyte into the cell the corrosion-protective layer is developed within two hours. Only then did the measurements begin. The stationary current density-potential curves of both these electrodes in figure 4 demonstrate, that up to current densities

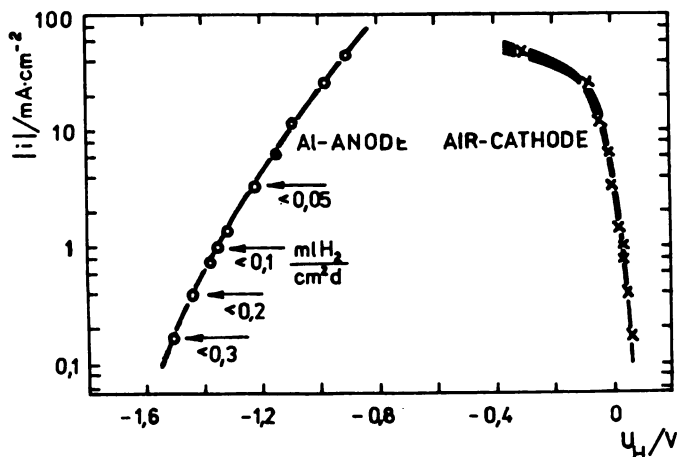


Figure 4. Stationary current density-potential curves of Sn-Hg-Al anode and C/Ni/PTFE air cathode respectively in a power cell with 6M KOH + 0.1M $K_2Sn(OH)_6$ solution (anode: $6 \cdot 10^{-5}$ mol Sn/cm²; 20 to 25°C)

of about 10 mA/cm^2 the amalgamated aluminium anode is more polarized than the atmospheric oxygen cathode. The rate of hydrogen development decreases with increasing anodic current density. From these values the current efficiency of the anodes is calculated (figure 5). Above 1 mA/cm^2 the current efficiency is higher than 99%. Figure 6 shows voltage-time characteristic curves of the aluminium/air cells for continuous discharge on various loadings. The cells have a nearly stationary voltage, and they are suitable for intermittent discharge.

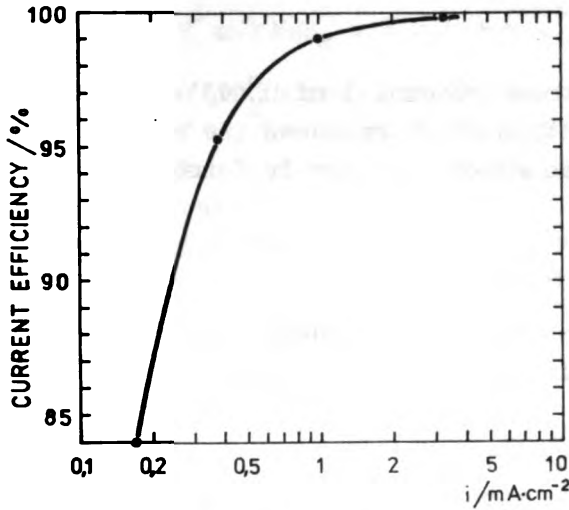


Figure 5. Current efficiency of Sn-Hg-Al electrodes in 6M KOH + 0.1M $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ solution (anode: $6 \cdot 10^{-2} \text{ molSn/cm}^2$)

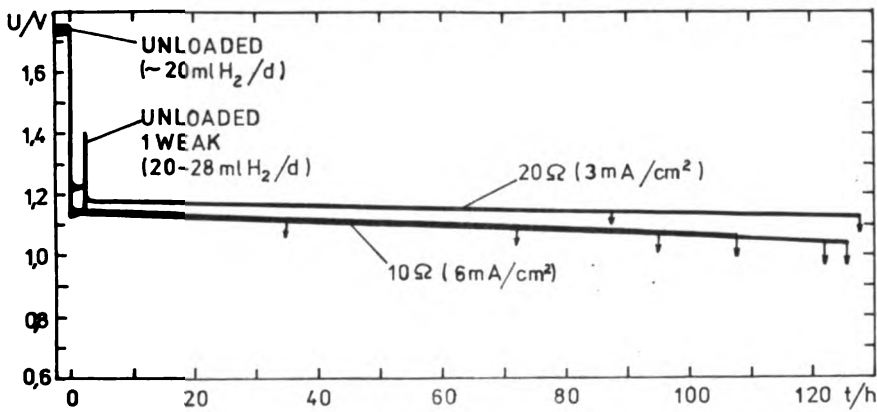


Figure 6. Voltage-time characteristic curves of aluminium/air cells for continuous discharge on various loadings (6M KOH + 0.1 $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$)

Magnesium anode

The behaviour of magnesium electrodes in alkaline electrolytes is quite different from that of aluminiumones. In aqueous alkaline solution, magnesium holds according to the reaction



the calculated standard electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}}(13) = -2.69 \text{ V} / 1/$. In addition to this reaction which releases the electrons, a corrosion process occurs, in which hydrogen is formed according to the reaction



with the standard electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}}(14) = -0.83 \text{ V}$ (see also reaction (2)). The total corrosion reaction is



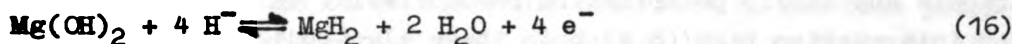
If the reactions (13) and (14) were indeed the anodic and cathodic partial processes respectively of the corrosion reaction, the magnesium would have a mixed electrode potential of $U_{\text{H}}^{\text{O}} = -1.86 \text{ V} / 32/$, but they are not.

The difficulties encountered when the magnesium electrode is used in an alkaline electrolyte are due not only to the corrosion but also to the passive-active behaviour. The anodic solution process is far too inhibited by passivation. On the other hand, it is only because of the passivation that the good corrosion resistance of magnesium electrodes in an aqueous electrolyte is possible. When these electrodes are used in practice, the alkaline electrolyte must contain activating anions, e.g. Cl^- , Br^- , ClO_4^- . But this is a very difficult system, in which it is almost impossible to measure reproducible current density-potential curves; even the rest potential fluctuates in a wide range. The quasistationary rest potential of the magnesium electrode in a 2M NaOH and 5M NaClO_4 electrolyte was found to be between -1.2 and -1.3 V .

Therefore FERRAULT /32, 33/ supposes the existence of magnesium hydride as an intermediate compound on the magnesium electrode. In an improved pH-potential diagram there are only three thermodynamically stable species: MgH_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and Mg^{2+} .

It is important, that MgO and the magnesium metal itself are not stable in any region. The potential-determining reaction

could be



which has the pH independent standard electrode potential of $U_{\text{H}}^{\circ}(16) = -1.412 \text{ V}$. The hydride ion concentration near the electrode surface should be about 0.01 mol/l , so that the electrode potential corresponds to the observed one.

The interesting behaviour of the magnesium electrodes in $\text{NaOH}-\text{NaClO}_4$ electrolytes is shown in figure 7 and 8. These are the

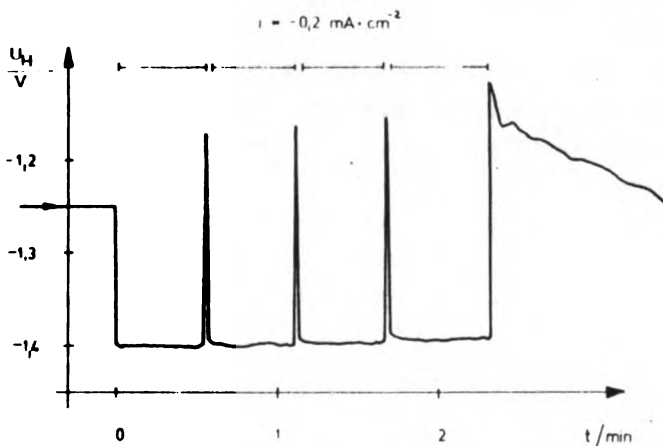


Figure 7. Cathodic galvanostatic potential-time curve with current interruption for the magnesium electrode in $2\text{M NaOH} + 5\text{M NaClO}_4$

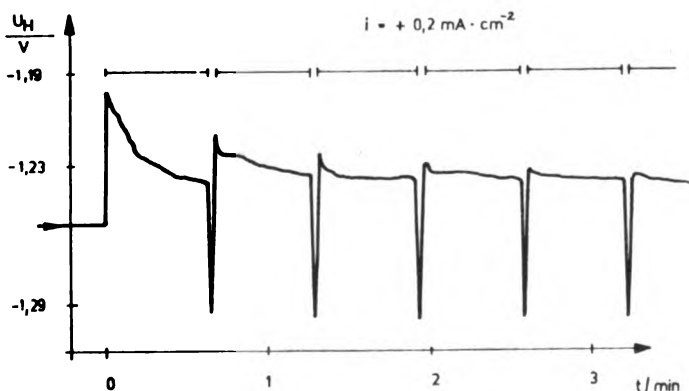


Figure 8. Anodic galvanostatic potential-time curve with current interruption for the magnesium electrode in $2\text{M NaOH} + 5\text{M NaClO}_4$

galvanostatic potential-time curves with current interruption for cathodic and anodic polarization respectively. In the short current interruption time (6 s) both these electrodes put in a rest potential, which is beyond the original, quasistationary rest potential. Formally the electrode system has a negative differential resistance. Therefore all stationary measurements must be used with care.

The decrease in the polarization resistance (figure 8) is very important. After a short delay a higher anodic current or a lower anodic polarization is possible. This is an activating effect of the passive electrode.

To interpret the passive-active behaviour it seems to be necessary to take into consideration that there are two quite different qualities of magnesium electrodes, both passive and activated, with different mechanisms.

In aqueous electrolytes, magnesium passivation is caused by the existing redox system $H_2/2H^+$. The passive layer is already present at the rest potential. Thus, activation is impossible in an alkaline solution by a reduction of the passive layer.

The magnesium dissolution occurs by anodic polarisation. The shape of the make and break curve shown in figure 9 characterizes

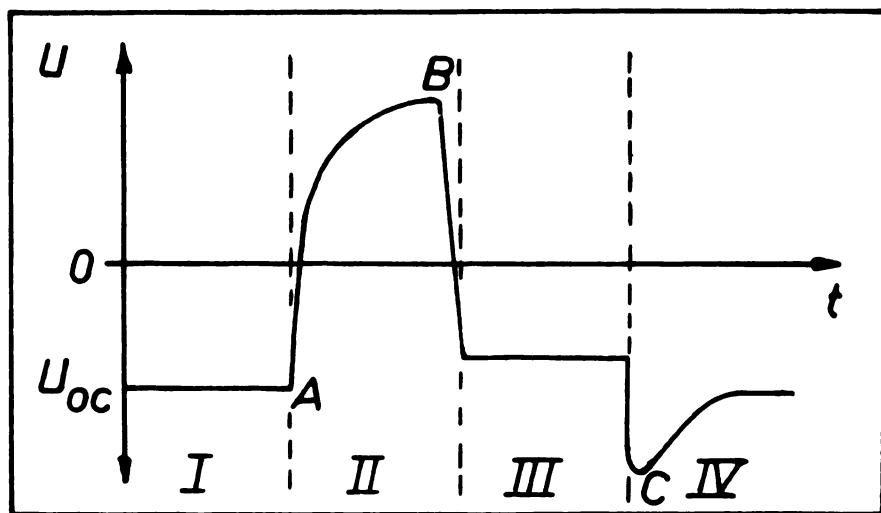


Figure 9. Galvanostatic make and break curves typical for magnesium.

the activation initiated under galvanostatic conditions. The first part of the curve shows the behaviour of the rest potential. After the polarization current has been switched on at point A the electrode potential has a sudden sharp rise. When point B has been attained, the activation of the anodic dissolution suddenly starts whereby the potential again becomes more negative; this can be seen in the third section of the curve. The polarization of the electrode is stopped at C. Here, the potential drops to a value more negative than the original rest potential. Subsequently, the rest potential is attained again slowly. The potential drop at C can be explained by the fact that the electrode is still active at this time but thereupon experiences another slow passivation.

The active magnesium electrode dissolution can be attributed to a pitting mechanism /34/. A model of this mechanism for anodic magnesium solution is shown in figure 10.

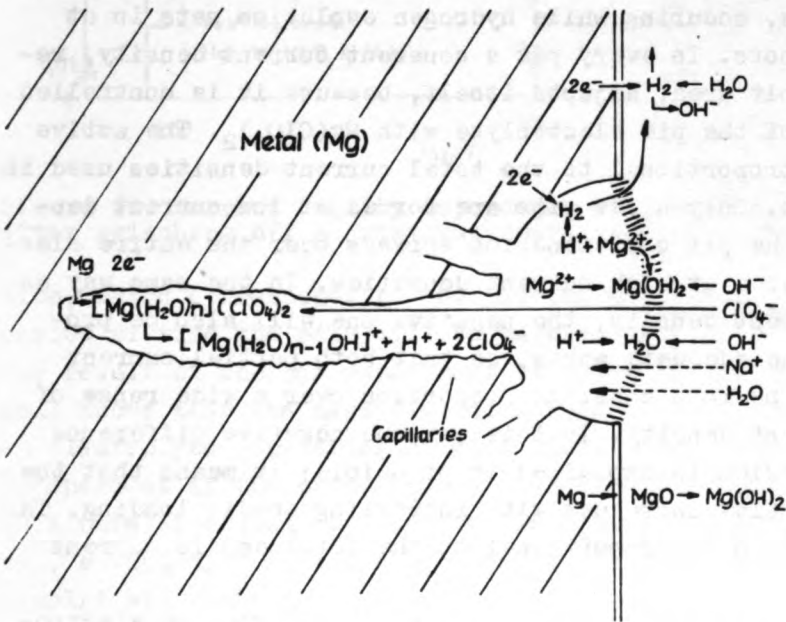
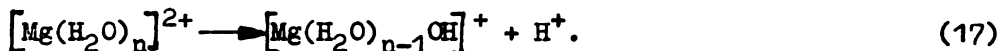


Figure 10. Model of the pitting mechanism for anodic dissolution of passivated magnesium in alkaline perchlorate electrolytes

It is almost exclusively the perchlorate anion from the perchlorate solution employed that is transferred into the electrolyte trapped in the pits. In this way, the saturated, slightly acid hydrolysing magnesium perchlorate solution is produced within the pit according to the reaction



The hydroxyl ions present in the alkaline perchlorate electrolytes only reach the pit boundary, since they form a hydroxide that is difficult to dissolve, with the magnesium ions present in the pit.

The inner pit area is subdivided into anodic capillaries along the grain boundaries and in cathodic spots that are assumed to be close to the pit orifices. The anodic dissolution proceeding along the grain boundaries explains the grain break-up and the chunk effect, that means the disintegration of magnesium to very small particles, occurring while hydrogen evolution sets in at the cathodic spots. In every pit a constant current density, referred to the pit area, adjusts itself, because it is controlled by saturation of the pit electrolyte with $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. The active pit areas are proportional to the total current densities used in the experiments. Only a few pits are formed at low current densities, while the pit contamination spreads over the entire electrode surface area at high current densities. In the same way as the anodic current density, the negative one will also be proportional to the adequate spots, so that both partial current densities will be in a constant proportion over a wide range of the total current density. In this way the negative difference effect on magnesium is explained in principle; it means that the corrosion intensity increases with increasing anodic loading. The hydrogen evolution is proportional to the total anodic current density.

After switching off the current the activated magnesium electrode has a mixed potential, which depends on the current density before switching off (figure 11). The limiting potential is that of the electrode in pure saturated magnesium perchlorate solu-

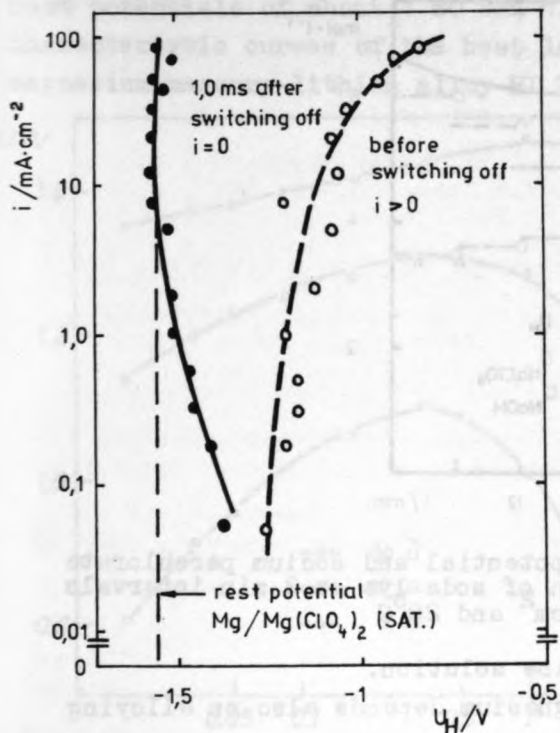


Figure 11. Current density dependence of potential before and after switching off a quasistationary anodic current

tion, which corresponds to the pitting mechanism. After a short period of time the pits will be passivated.

The result of another experiment is shown in figure 12. It is well known that the magnesium electrode cannot be activated in an electrolyte consisting of more than 3 mol/l sodium hydroxide, independent of the proportion of perchlorate. When an electrode in a pure 5M sodium perchlorate electrolyte is loaded at $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, sodium hydroxide can be added up to a concentration of 6 mol/l without any passivation occurring. An electrode that had not been pre-treated in such a way showed a passive behaviour in that electrolyte. Without any alkali addition a potential of about -900 mV was measured after one hour.

These results indicate that an electrolyte of different composition has to be present in the pits formed by a pretreatment in

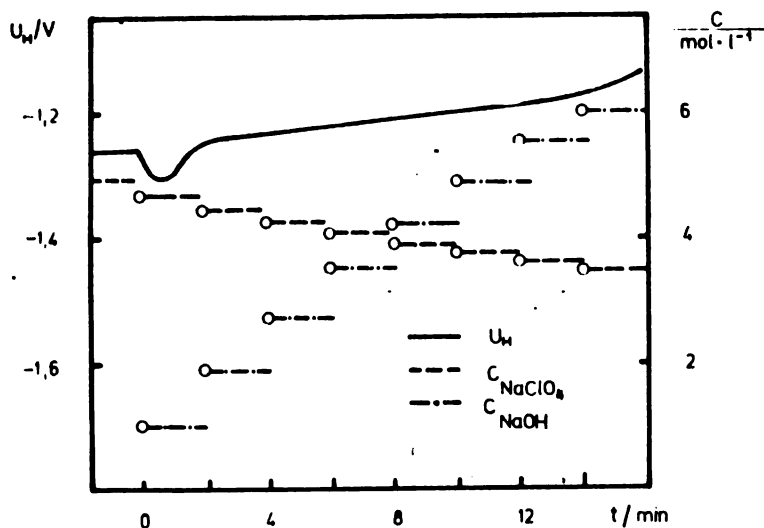


Figure 12. Time dependence of potential and sodium perchlorate concentration upon the addition of soda lye at 2 min intervals at a current density of 30 mA/cm^2 and 20°C

an electrolyte free from alkaline solution.

The activation behaviour of magnesium depends also on alloying elements. The metallic additives increase the corrosion current density in the following order /1,3-5/:

$\text{Li} < \text{Al} < \text{Zn} < \text{In} < \text{Pb} < \text{Hg} < \text{Tl}$.

These metals lower the hydrogen overvoltage on the passive layer and/or increase the quantity of pits on the electrode surface. There are close connections between corrosion current density, electrode potential and anode efficiency at low loads ($i < 10 \text{ mA/cm}^2$). The high corrosion current density alloys have the most negative electrode potentials, but also small anode efficiencies at low loads. The more stable the covering layer, i.e. the lower the corrosion, the longer the delayed action. The thallium and mercury alloys have high corrosion current densities, which is equivalent to an anodic activation.

Some selected electrode materials were combined with double-layer air electrodes. Oxygen does not increase the corrosion of magnesium in alkaline solutions. As expected, the cells with

anodes made from mercury and thallium alloys possess the highest rest potentials of about 1.80 and 1.85 V. The potential-time characteristic curves of the best laboratory model cells with the magnesium-mercury-lithium alloy HL 21 are shown in figure 13.

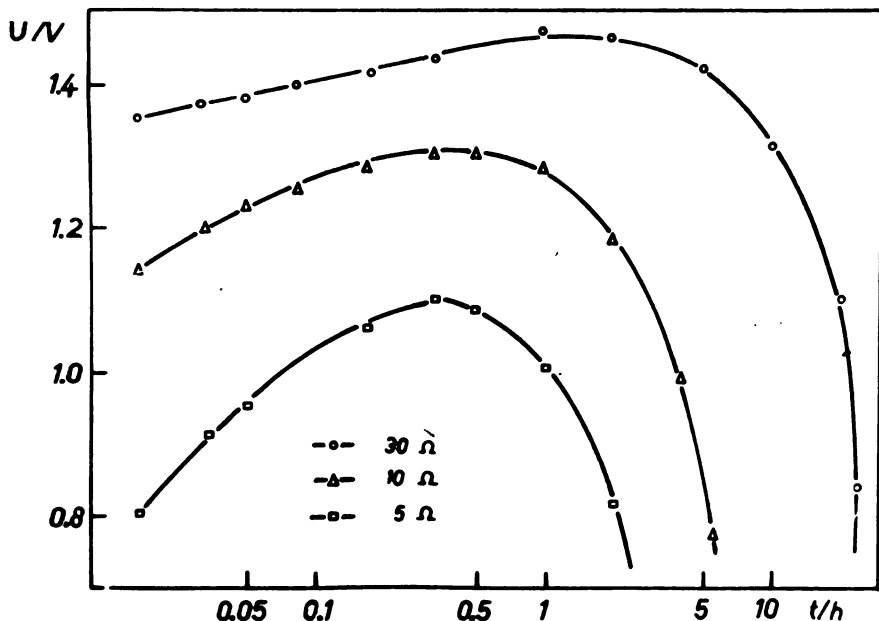


Figure 13. Voltage-time characteristic curves of magnesium/air cells with the magnesium-mercury-lithium alloy HL 21 for continuous discharge on various loadings (1M NaOH + 5M NaClO₄)

After the start of the cell discharge, delayed action amounting to about 2 s could be seen. The highest closed circuit voltage is attained after about one hour, because the cell grows warm. Then the voltage decreases slowly owing to water losses and enrichment of Mg(OH)₂ in the electrolyte.

Unfortunately, there was no success in obtaining anodic dissolutions of magnesium at adequate current densities in an alkaline solution by means of ion-conducting covering surface layer. It will surely be impossible to avoid the production of hydrogen in aqueous solution in the anodic dissolution process of magnesium.

References

- /1/ W. Gläser, R. Pelz, Dissertation, Technische Universität Dresden 1975
- /2/ P.A. Szonert, Dissertation, Technische Universität Dresden 1975
- /3/ K. Wiesener, W. Gläser, R. Pelz, "Power Sources 5 (1974)" (D.H. Collins, ed.), Academic Press, London 1975, p. 425
- /4/ K. Wiesener, W. Gläser, R. Pelz, Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden 24 (1975) 65
- /5/ R. Pelz, W. Gläser, K. Wiesener, J. Power Sources 1 (1976/77) 221
- /6/ K.F. Blurton, A.F. Sammels, J. Power Sources 4 (1979) 263
- /7/ G.S. Lozier, R.J. Ryan, Proc. 16th Annual Power Sources Conf. (1962), p. 134
- /8/ W.M. Latimer, B.S. Greensfelder, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 2211
- /9/ W.M. Latimer, "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions", 2nd ed., Prentice Hall Inc., New York 1952
- /10/ R. Glicksman, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 457
- /11/ M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris 1963
- /12/ B.J.C. Raclot, Revue Aluminium 43 (1967) (352) 408
- /13/ M. Katoh, Denki Kagaku 39 (1971) 157
- /14/ M.E. Straumanis, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 284 and 106 (1959) 534
- /15/ M.E. Straumanis, K. Poush, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1185
- /16/ K.E. Heusler, W. Allgaier, Werkstoffe und Korrosion 22 (1971) 297
- /17/ H. Gerding, Z. phys. Chem. A151 (1930) 190
- /18/ E. Raijola, A.W. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 556
- /19/ T.T. Tsai, W.E. McEwen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3326
- /20/ L. Redey, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1345
- /21/ I. Epelboin, Z. Elektrochem. 59 (1955) 691
- /22/ Y. Hisamatsu, J. Electrochem. Soc. Japan 27 (1959) (4-6) E 73
- /23/ M. Straumanis, Z. phys. Chem. A148 (1930) 349
- /24/ M.E. Straumanis, Y.N. Wang, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 304
- /25/ M.E. Straumanis, Metall 16 (1962) 102
- /26/ H. Centnerszwer, Z. phys. Chem. 131 (1928) 214
- /27/ S. Zaromb, Proc. 4th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. Washington 1969, New York 1969, p. 904
- /28/ S. Zaromb, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1125
- /29/ M.E. Straumanis, N. Brakss, J. Electrochem. Soc. 96 (1949) 310
- /30/ B. Roald, M.A. Streicher, J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 283; Werkstoffe und Korrosion 2 (1951) 347
- /31/ E.C.W. Perryman, J. Metals 5 (1949) 911
- /32/ G.G. Perrault, J. Electroanal. Chem. 27 (1970) 47
- /33/ G.G. Perrault, C.R. Akad. Sci. 273 (1972) 1711, 274 (1972) 1142, 276 (1973) 1437; J. Electroanal. Chem. 51 (1974) 107
- /34/ H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", Springer Verlag, Berlin 1966

RAPIDLY-REFUELABLE ALUMINUM-AIR BATTERY*

by

E. L. Littauer, R. P. Hollandsworth and D. J. Levy
Lockheed Missiles & Space Company, Inc.
Lockheed Palo Alto Research Laboratory

In 1976, as a corollary to work being undertaken on an aluminum-silver oxide battery, Lockheed scientists successfully coupled a new high-rate aluminum alloy anode to an air electrode. This achievement led to an investigation of aluminum-air batteries since it was hypothesized that precipitation of aluminum hydroxide in the battery could be used to advantage in an automobile application and permit recycling of the aluminum. Since that time the program has advanced from the concept feasibility stage to the present state of preliminary prototype design.

During 1978-1980 the aluminum-air system was scaled-up under Department of Energy sponsorship. The program involved subscale (50 cm²) cell development to determine the feasibility of the aluminum-air battery concept for automotive propulsion. A study was undertaken of operational factors and several aluminum alloys and air cathodes were investigated to determine their applicability to the system. A full-scale (1000 cm²) aluminum-air cell was designed and fabricated based on the

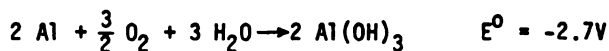
* *Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia*

subscale studies. Full-scale cell testing showed that the scale-up was achieved with minimal difficulty and performance comparable to that of the subscale test was achieved.

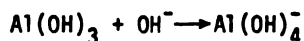
The most recent work, described in this paper, is concerned with the design and evaluation of a rapidly-refuelable, full-scale (0.1 m²) aluminum-air cell. The performance of two designs was determined with subscale, 200-cm² cells and the full-size cell. Cells are stackable and a hydrodynamic analysis was made for a multi-cell stack.

Cell Reactions

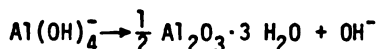
The overall cell reaction is



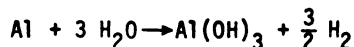
The insoluble film on the anode is readily dissolved in the alkaline electrolyte.



The hydroxyl ion consumed above is released when hydrargillite is crystallized from the solution.



The parasitic reaction to avoid is the chemical reaction between aluminum and the electrolyte.



The aluminum anodes were RX808 alloy which contained 0.1% Ga to avoid passivation. Alkaline electrolyte composition was 4M Na, 1M Al, and 0.06M Sn; the latter element functioned to inhibit the parasitic corrosion reaction. Half-cell potentials were measured versus a Hg/HgO reference cell. Tests were conducted at 60°C.

Cell Design

A major result of this work was to establish the practicality of solution-side current collection (SSCC) which enables the rapid-refueling of aluminum-air cells. This technique, invented by Lockheed in 1980, achieves anode current collection by pressing metal contacts to the anode at the aluminum/electrolyte interface. The technique obviates making mechanical or soldered connections to the anode prior to loading in the cell, and eliminates the need for isolating such connections from the electrolyte to prevent corrosion. SSCC allows rapid refueling using anode plates having minimum fabrication steps and wide dimensional tolerances.

Performance of the SSCC concept was first verified with a 50-cm² test cell. Tests with this small cell indicated a 40 mV loss relative to dry side current collection, but subsequent tests with 200-cm² cells showed that there is no voltage loss within experimental error. No hydrogen gas is evolved from the bare metal of a SSCC.

Two design engineers, working independently, explored a wide range of possible cell configurations utilizing the SSCC for rapid refueling before selecting two designs for experimental testing. In order to achieve a small, constant gap between electrodes to minimize ohmic losses, it is necessary to move either the anode or cathode as the anode is consumed. Both moving anode and moving cathode designs were selected for fabrication in the subscale 200-cm² size.

The moving-anode cell is a 200-cm² rapidly-refuelable, stackable, bicell fabricated of Nylon 6/6. This simple but effective design consisted of

a central air bladder with an aluminum anode on each side. Air pressure caused each anode to maintain good contact with a SSCC and air cathode. Fig. 1 shows the cell being refueled after draining and removing the top cover. This cell was used for extensive evaluation of anodes and air cathodes.

The moving-cathode cell is a 200-cm², rapidly-refuelable, stackable, bicell fabricated from polyphenylene oxide (PPO) because of its excellent stiffness, chemical resistance and moldability. This cell (Fig. 2) consists of a central aluminum anode with a SSCC taking current from each side. Air cathodes are held against the SSCC's by air-pressurized bladders. The construction of this cell is shown in Fig. 3.

The moving anode design was scaled up and fabricated in full size (0.1 m²) using PPO wherever possible. This cell (Fig. 4) identical to the subscale design, was used for demonstration of a full-size, rapidly-refuelable aluminum-air cell.

Performance of Engineered Cells

A data acquisition system was installed and many tests were conducted with the subscale cells prior to demonstrating the 0.1-m² bicell.

A computer-based data acquisition system was installed to collect test data at 50-sec. intervals. Tabular output consisted of operating conditions, raw test data and computed performance. Computer-drawn graphs of cell and electrode potentials, coulombic efficiency and power density were also produced.

The subscale, moving-anode cell was tested very thoroughly to evaluate the SSCC, anodes and air cathodes. Twenty-four tests were conducted with up to 6 test conditions each. Fig. 5 shows the plot of best performance observed. Coulombic efficiency, typically 98-99%, was 98.4%. Power density had not peaked and it is in excess of the 3.6 kW/m^2 at 0.89V shown. Cell voltage is also graphed. Anode polarization is typically small ($10\text{-}20 \text{ mV/kAm}^{-2}$) with more occurring at the cathode. The anodic and cathodic polarizations observed were 1C and 147 mV/kAm^{-2} respectively (Fig. 6). Cathode current density is corrected for surface blockage by the SSCC.

The subscale moving-cathode cell exhibited similar electrochemical performance with the baseline air cathodes from Electromedia Corp. (EMC).

The evaluation of subscale cells culminated in the demonstration of the full-size, 0.1-m^2 cell. Electrochemical performance was good and similar to that of the subscale model. No problems ascribable to scaleup were encountered.

Evaluation of Air Cathodes

Half-cell tests of the baseline EMC air cathodes (Fig. 7) confirmed polarization performance reported by the manufacturer, typically $30\text{-}35 \text{ mV/kAm}^{-2}$. The largest power loss in the Al-air cell is due to ohmic resistance of the electrolyte which, for a 1.5 mm gap, amounts to about 140 mV/kA m^{-2} . A few air cathodes from two other vendors were tested and the performance of electrodes from one vendor was similar to EMC results.

The effect of variations in electrolyte composition on cathode polarization are shown in Fig. 8. Cathode performance was improved by 9% and 3.5% respectively when the aluminate concentration was doubled and the stannate concentration halved. Na_2CO_3 up to saturation does not affect cathode polarization (Fig. 9) but the electrode may be damaged by in situ compound formation.

Hydrodynamic Modeling of Multi-Cell Stack

Analyses were performed on a 16-cell stack of the 0.1-m^2 cells. Electrical analysis of shunt currents revealed that this loss is quite small (1.5%).

Hydrodynamic modeling was also conducted. Parallel electrolyte flow to each cell appears to be the most attractive operational mode. While pumping power is similar by either flow mode, series flow results in a very substantial increase in temperature and aluminate concentration.

Figure 10 shows the temperature increase as a function of electrolyte flow in Reynolds Number (Re) at 2 kA/m^2 and 90% coulombic efficiency. A flow of 550 Re is needed to limit ΔT to 5°C in series flow while the ΔT is quite low for any flow rate in parallel.

The effect of flow on aluminate concentration at 5 kA/m^2 is depicted in Figure 11. Series flow requires a 700 Re to limit ΔC to 0.1M (a 10% change).

However, the principal disadvantage of series flow is the necessity for an extensive pressure control system. The electrolyte pressure is less

in each succeeding cell in the stack. It is necessary to control air pressure at each cell to balance the electrolyte pressure in order to avoid electrolyte flooding or gas penetration of the air cathode.

Summary

Two designs of an aluminum-air cell were fabricated and evaluated. Both the moving-anode and moving-cathode designs utilized solution side collection of the anode current to enable rapid mechanical recharging (i.e. replacement of the anode plates). Extensive testing of subscale, 200-cm² bicells was followed by fabrication and evaluation of a full-size (0.1-m²) moving-anode bicell. Power density was 3.6 kW/m² at 0.89V and 98.4% coulombic efficiency using RX808 alloy. Air cathodes were evaluated in half-cell tests. Modeling of a full-size, 16-cell stack revealed shunt current losses of only 1.5% and the desirability of parallel electrolyte flow.

Captions for Figures

1. Refueling the 200-cm² moving-anode bicell
2. 200-cm² moving-cathode bicell
3. Construction features of the 200-cm² moving-cathode bicell. Aluminum anode, SSCC and air cathode are shown
4. Refueling the 1000-cm² full scale moving-anode bicell
5. Performance of one 200-cm² moving-anode cell. Graph shows cell voltage (v), power density (kW/m²) and coulombic efficiency (%)
6. Computer output graph of cell potential, anodic and cathodic polarization
7. Typical polarization measurement of EMC cathode at EMC and Lockheed
8. Effect of electrolyte composition on cathode polarization
9. Effect of carbonate ion on cathode polarization
10. Temperature increase across the cell stack as a function of electrolyte flow. 2kA/m² and 90% coulombic efficiency
11. Increase in aluminate concentration across the cell stack as a function of electrolyte flow. 5 kA/m² and 90% coulombic efficiency

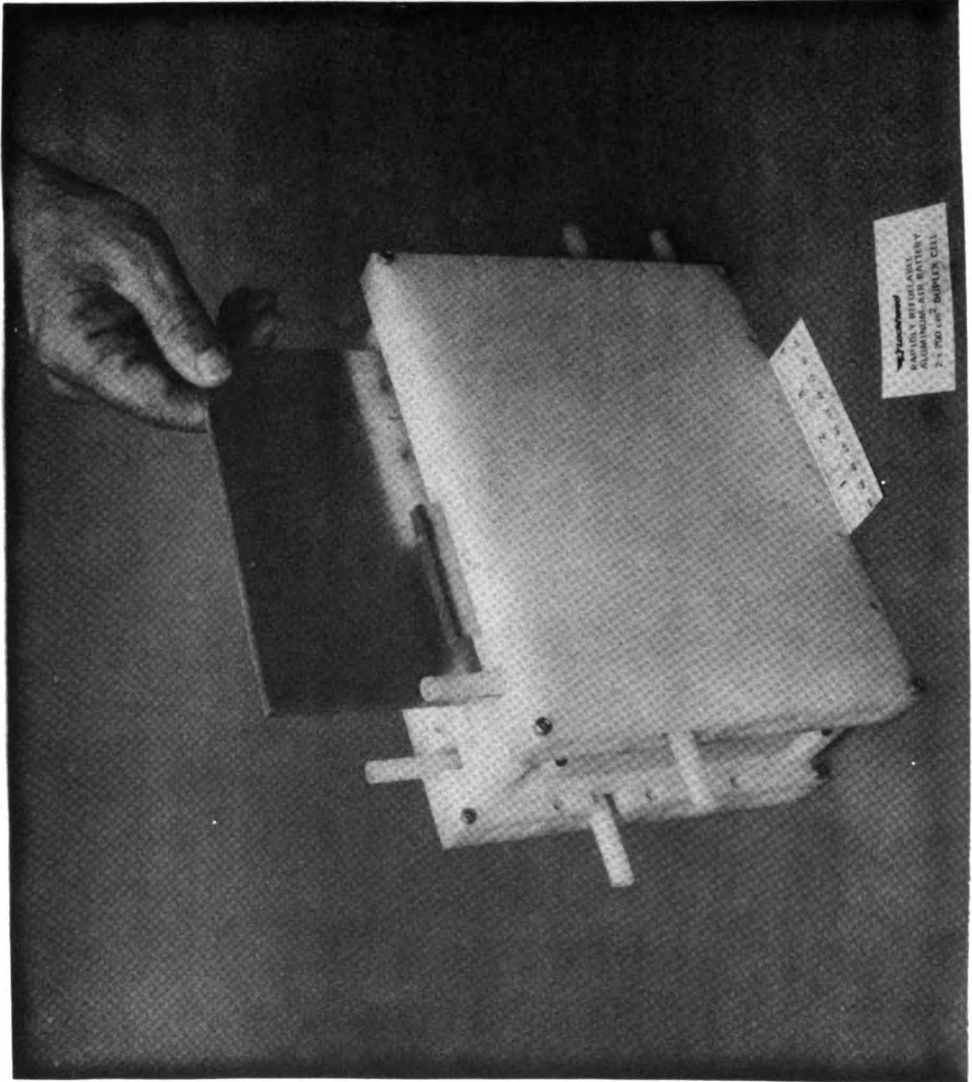


FIGURE 1

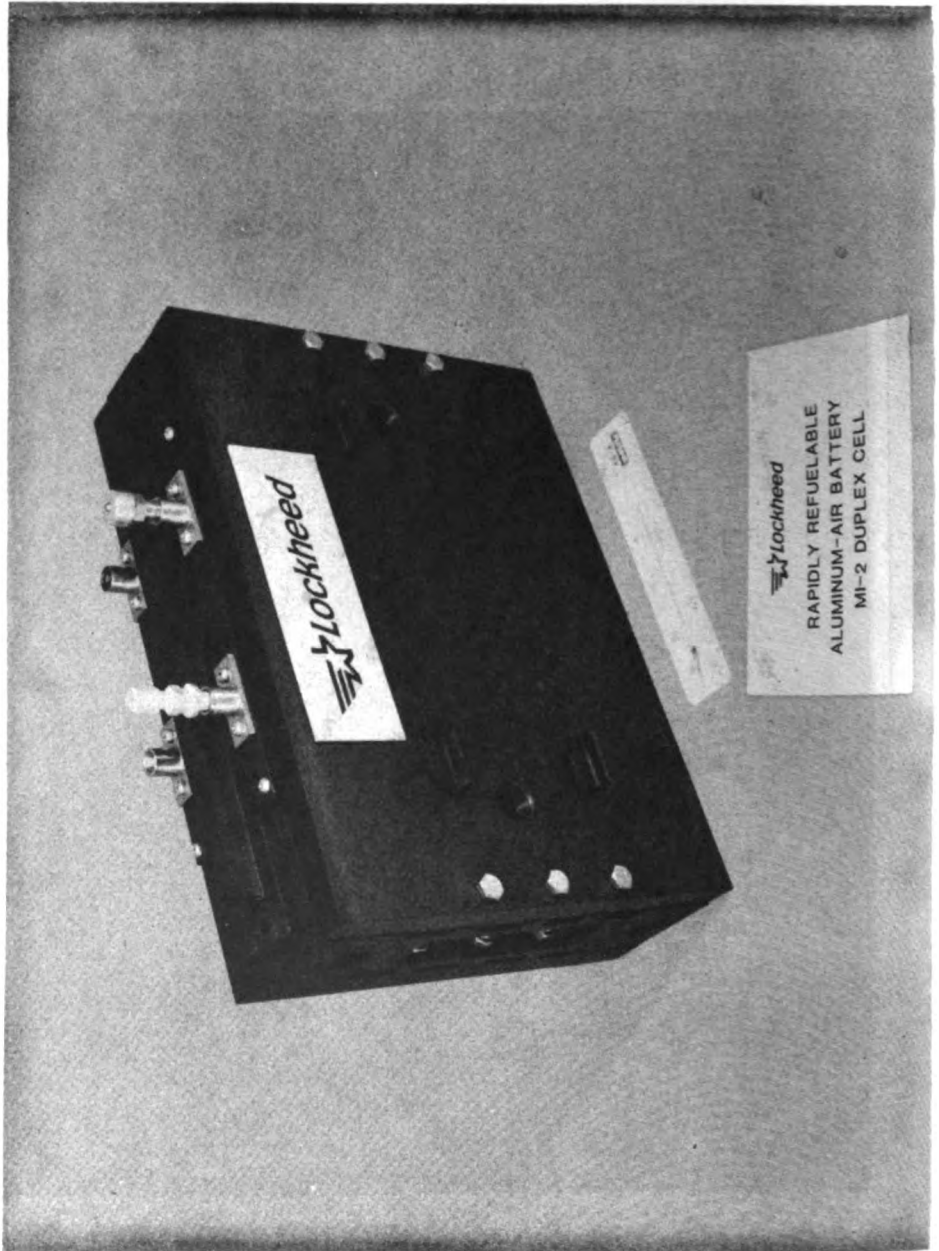
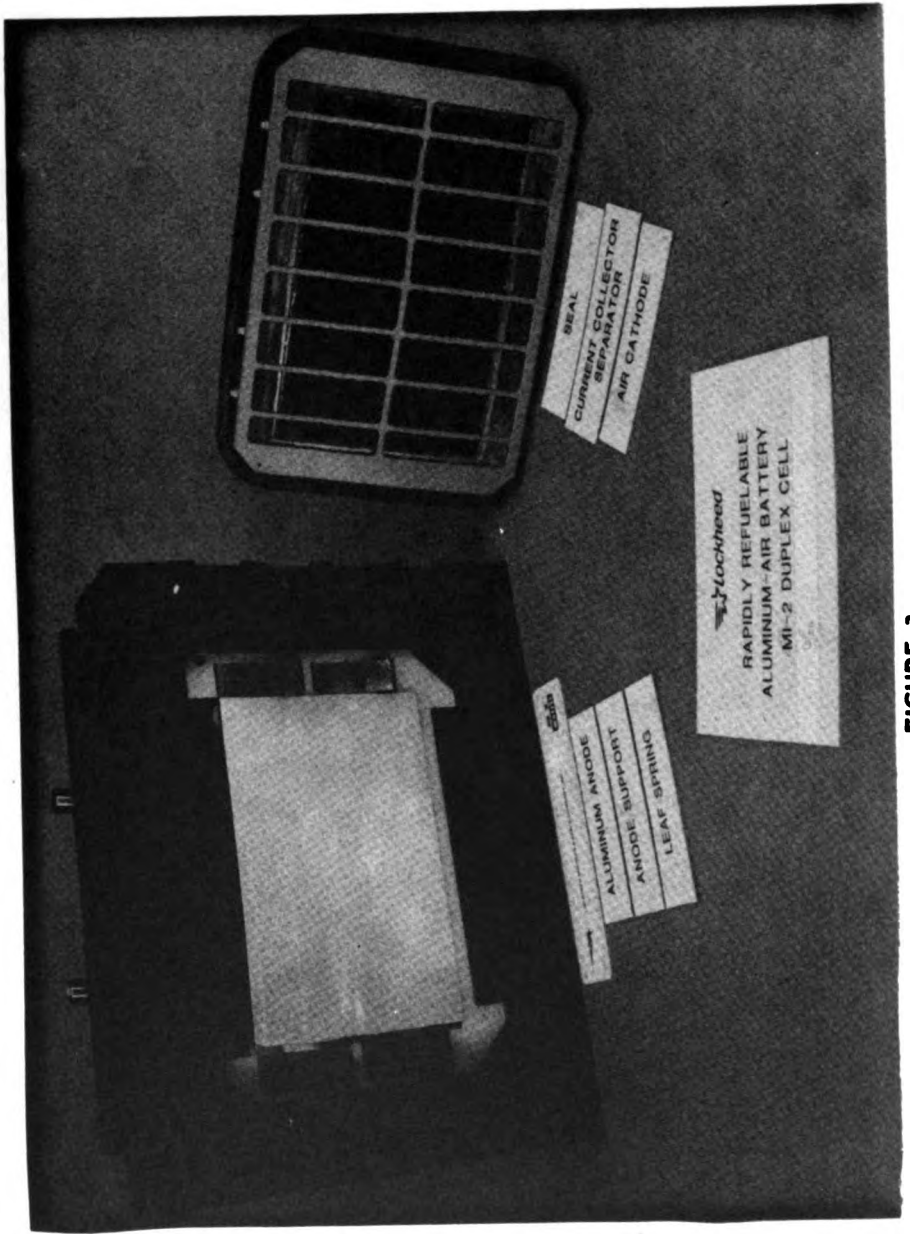


FIGURE 2



BEAL
CURRENT COLLECTOR
SEPARATOR
AIR CATHODE

Lockheed
RAPIDLY REFUELABLE
ALUMINUM-AIR BATTERY
MI-2 DUPLEX CELL

ALUMINUM ANODE
ANODE SUPPORT
LEAF SPRING

FIGURE 3



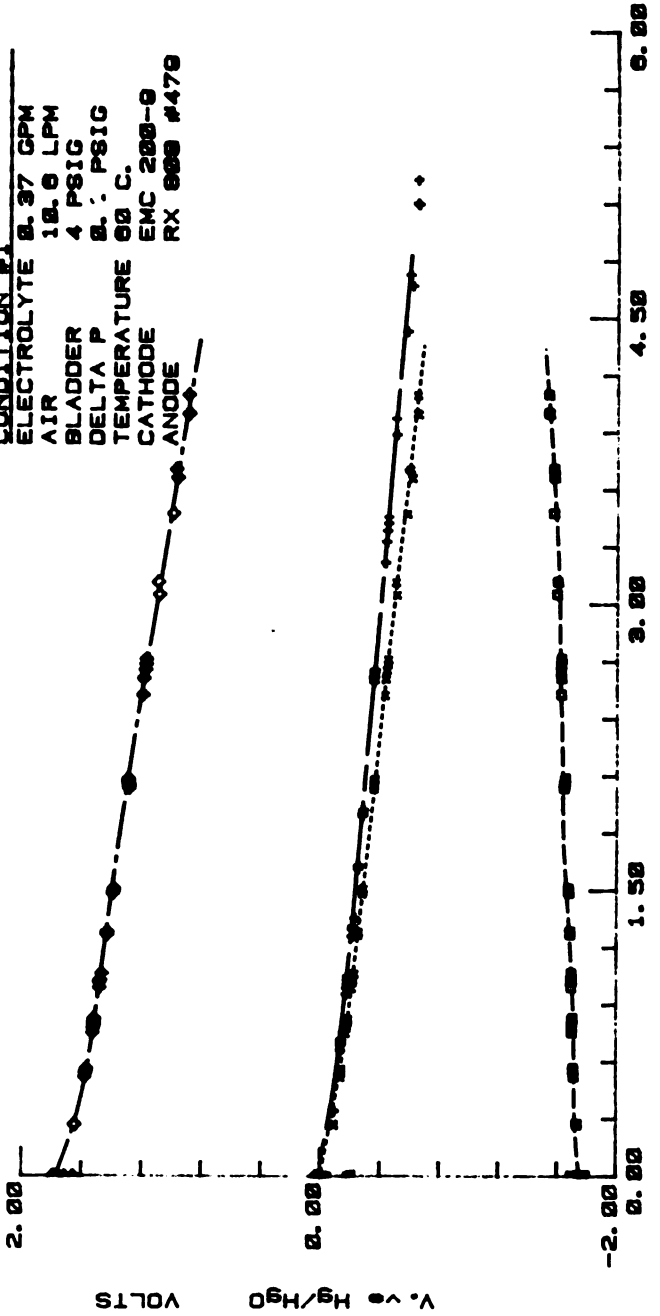
S 270

FIGURE 4

LOCKHEED BATTERY DEVELOPMENT GROUP

TEST NO. M1-1 #10 PERFORMED ON 9/22/61

- BATTERY - ALUMINUM CATH. RAY - CATH. COR
 CONDITION #1
 ELECTROLYTE 0.37 GPM
 AIR 10.0 LPM
 BLADDER 4 PSIG
 DELTA P 0.1 PSIG
 TEMPERATURE 88 C.
 CATHODE EMC 200-0
 ANODE RX 800 #470



C. D. (KA/m²)

FIGURE 6

88 SEPT. 1961

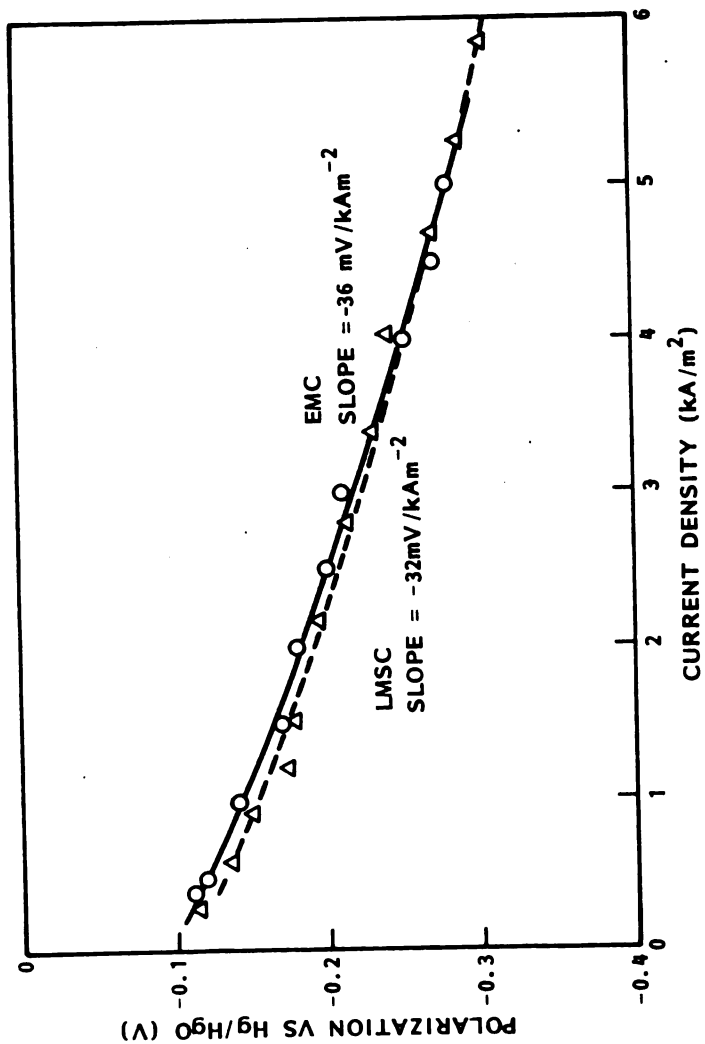


FIGURE 7

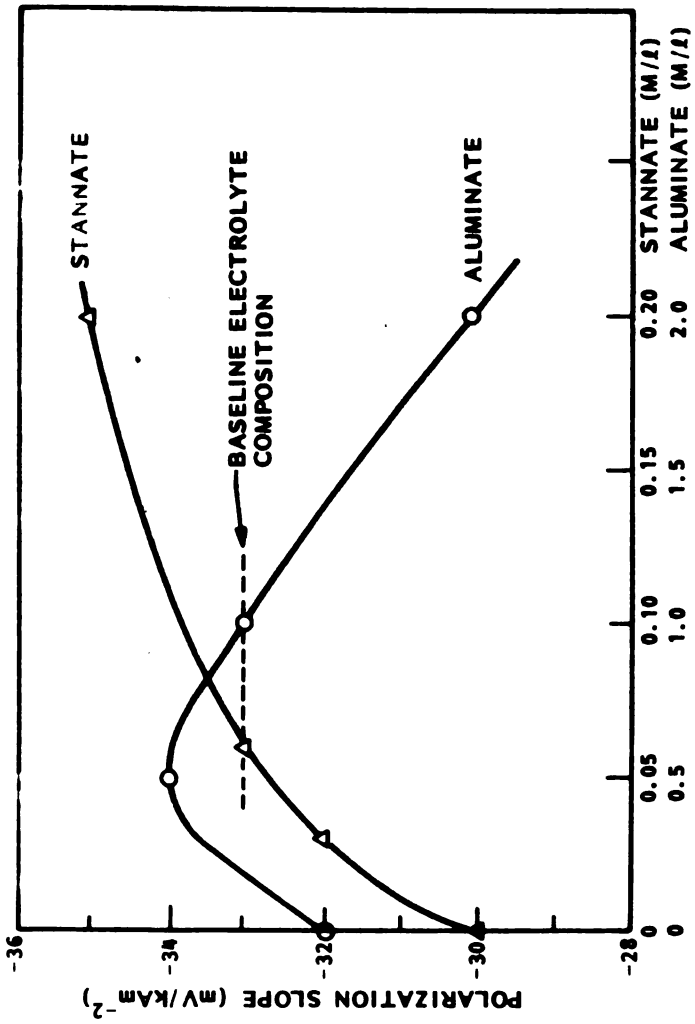


FIGURE 8

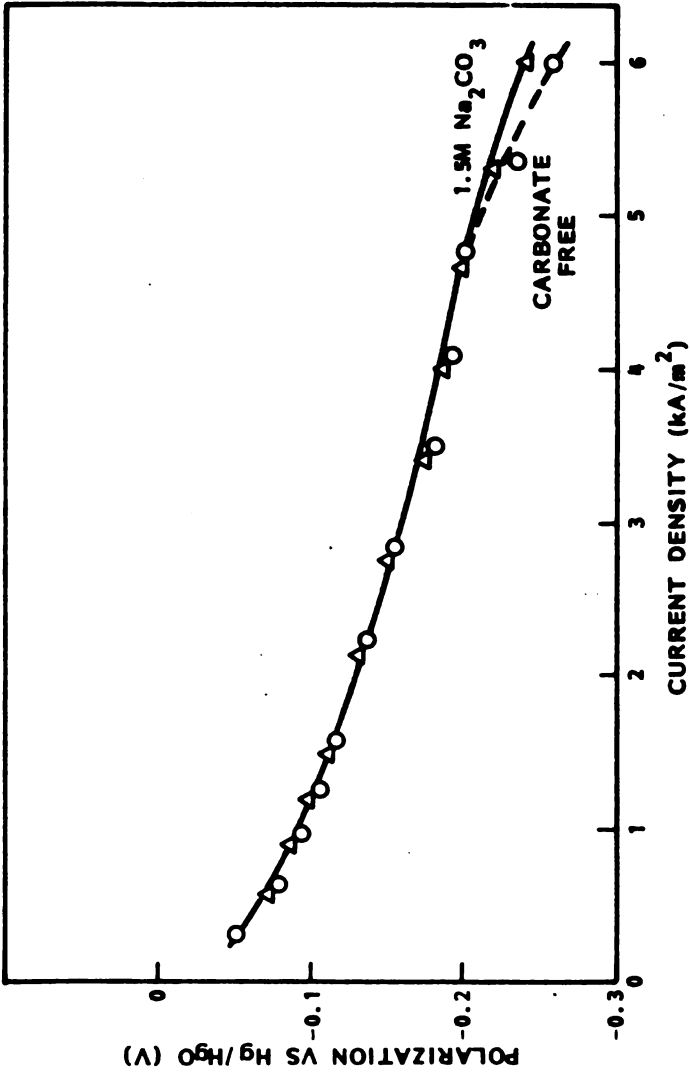


FIGURE 9

STACK DELTA T VS. REC

LEGEND
 0 - 500 IS DT 0.20
 4 - 1000 IS DT 0.20
 1 - 2000 IS DT 0.20

2 kA/m²

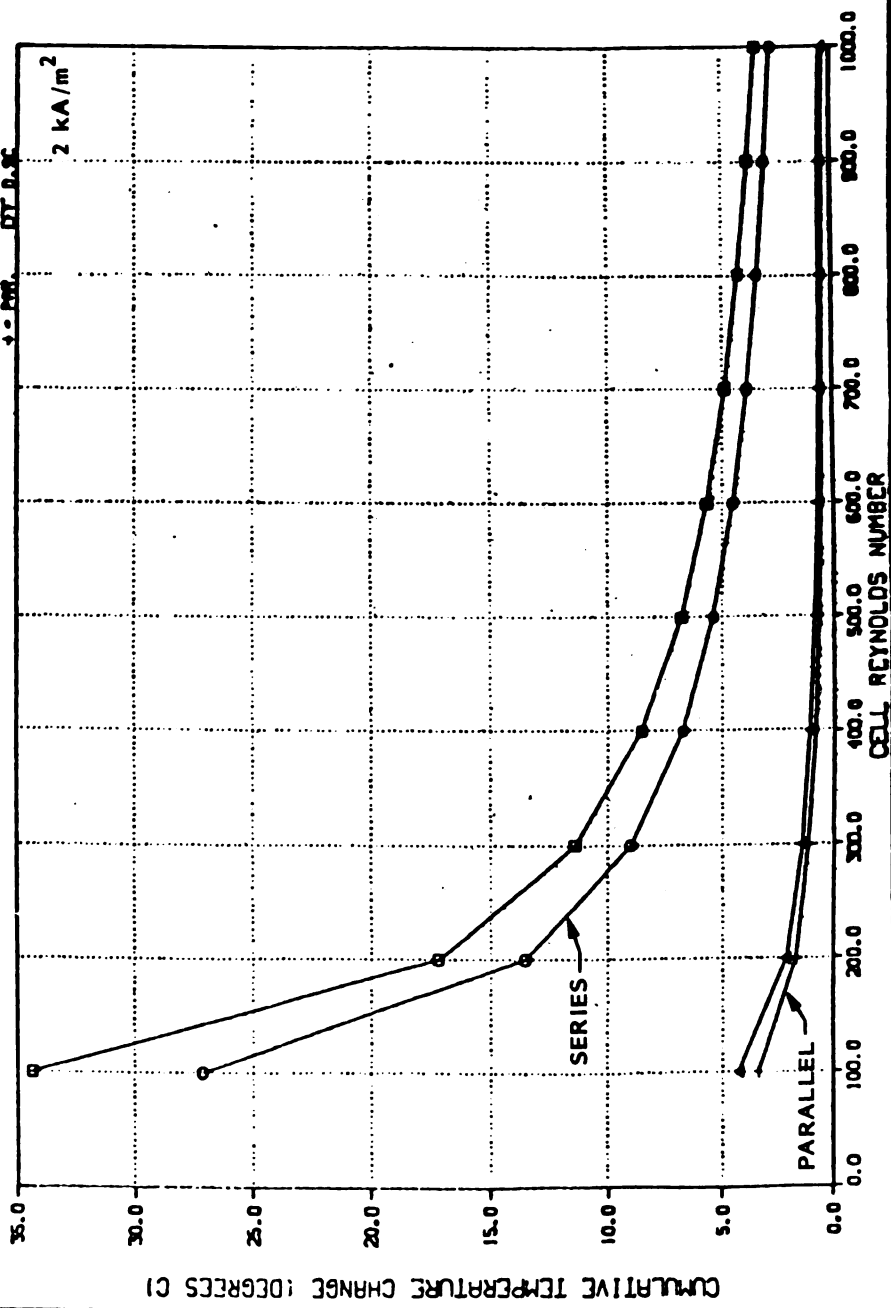


FIGURE 10

STACK DELTA C VS. REC

LEGEND
 ○: SERIES DT 0.70
 ○: SERIES DT 0.80
 △: PAR. DT 0.70
 △: PAR. DT 0.80

5 KA/m²

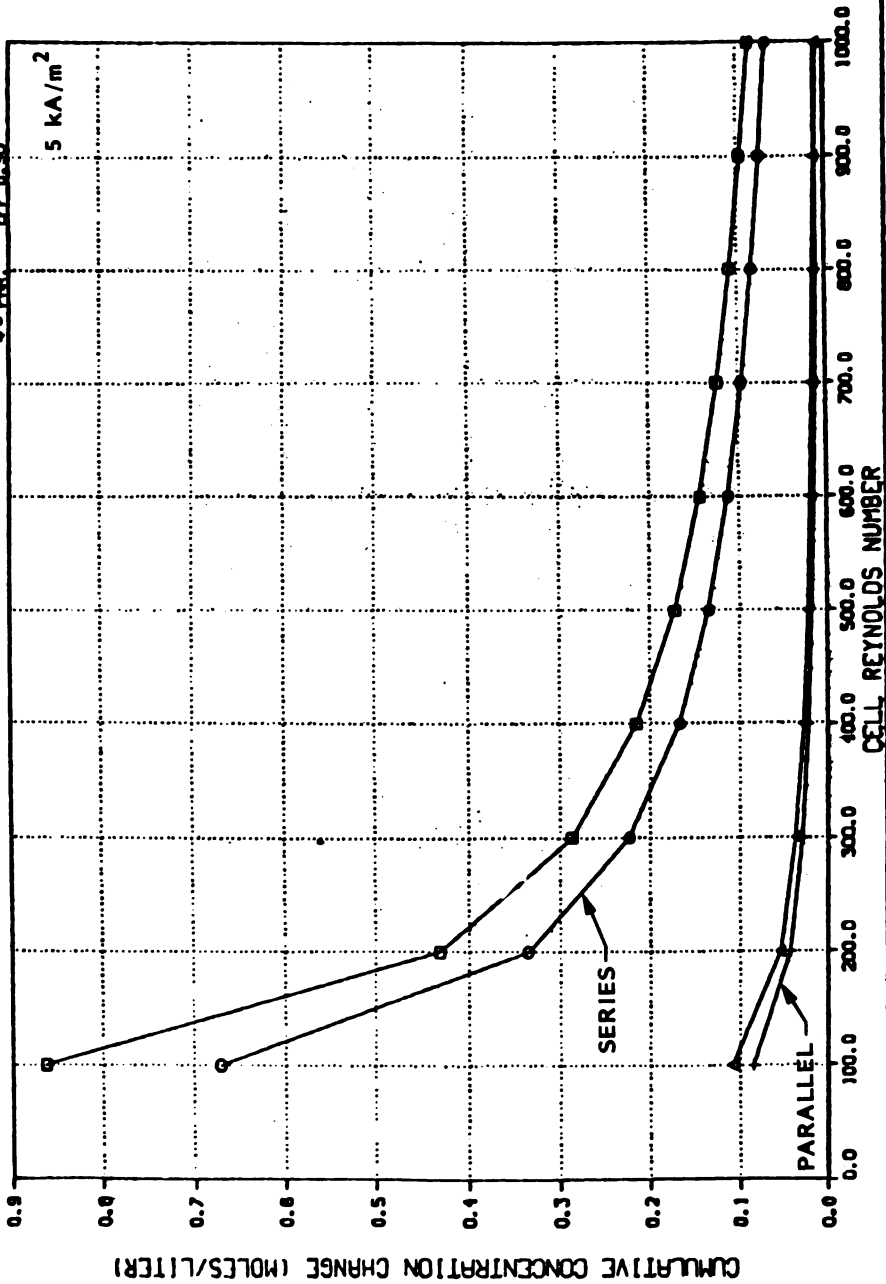


FIGURE 11

UDC 621.352:546.621:

629.113.65

Conference Paper

THE PRESENT STATE AND PROSPECTS IN THE REALIZATION
OF ALUMINIUM-AIR TRACTION BATTERIES
FOR ELECTRIC VEHICLES*

by

N.S. Lidorenko, N.E. Dmitrenko and V.P. Kasyura

Problems related to environmental protection are the most important issues of the present. Solving these problems is obligatory for mankind, not only to increase the comfort of living of people on earth, but it is directly related to the consequences of intensive scientific and technical evolution affecting future generations.

It is known that one of the pollution sources of industrial town atmospheres is car transportation. According to certain data, 60% of the CO₂ released in to the atmosphere of towns in industrially developed countries is the product of car transport.

The development and realization of the electric, ecologically pure transport should be a substantial contribution to the solution of the problem of eliminating environmental pollution.

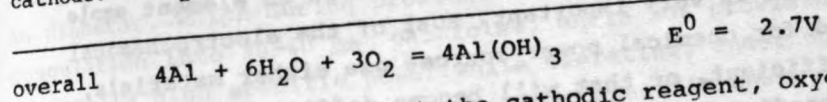
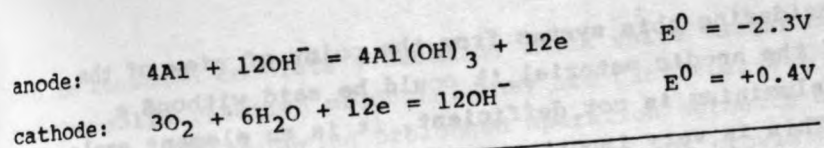
* Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia

The existing and newly developed, for industrial production already prepared, chemical power sources for electric vehicles can indeed solve certain particular problems of transportation, especially for interurban transport. Such are, for instance, nickel-zinc electric car batteries, which seem to be the best ones for this purpose. These batteries can provide specific energies of up to 60Wh/Kg. Some optimistic predictions assume that this system can achieve a specific energy of 90Wh/Kg, but more could not be expected.

However, the internal combustion engine of the contemporary car provides an average specific energy at a level of 250-300Wh/Kg, far exceeding the previously mentioned figures for Ni-Zn batteries. Eventually, the problem of the electric car will be solved completely when a battery with a performance equivalent to the internal combustion engine will be built. There will be no loopholes then, except for some special cases, through which the further use of internal combustion engines could be pushed further. The realization of such a battery would help solve ecological problems not only of interurban, but also of outside town transport. This is very important. It should not be forgotten that the volume of cargo transported by track freight is equivalent to that of trains, not to mention passenger bus and individual car transport.

Presently in the leading countries of the world, work on the development of competitive electric vehicles is being carried out in several directions, making use of a number of high energy density systems for prospective batteries. This work might be the foundation for future electric vehicles of the year 2000. From that point of view metal-air batteries are interesting, in particular systems with an aluminium anode and a cathode operating on atmospheric oxygen (as the electrolyte, aqueous solutions of alkalis are used). According to predictions, this system might have specific characteristics at a level approaching that of the contemporary internal combustion engine.

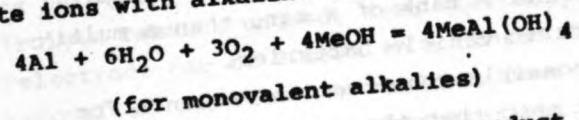
In principle, the reactions generating current for alkaline solutions can be written as:



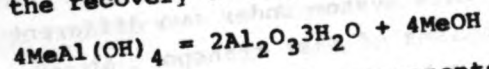
Taking into account that the cathodic reagent, oxygen, is supplied from the surroundings, the theoretical energy density can be calculated only on the basis of the consumption of anodic material, aluminium, ($\alpha = 0.335$ g/ A h). Such a calculation gives 8060Wh/Kg.

In the papers of Dr. Cooper (U.S.A.) specific energies of more than 4000Wh/Kg are cited as values that can be realized in such systems (at $150mA/cm^2$ and an effective voltage of 1.6V per element). This value is quite high.

In reality the reaction of anodic dissolution of aluminium in alkalis proceeds with the formation of a compound of aluminate ions with alkaline cations.



Under certain conditions the product of this reaction decomposes with precipitation of the hydrated aluminium oxide with the recovery of alkalis.



Hence, the consumable components that one has to have aboard the electric vehicle are Al and H_2O . The values of the specific energies calculated for the consumed components only (specific capacity = 1791 h/Kg at current efficiency = 100%) as a function of the realized voltages in the Al-air system are given in the following table:

Operating voltage, V	1.0	1.2	1.4	1.6
Specific energy, wh/Kg	1791	2145	2507	2865

In general, these figures are inspiring and indicate the high energetic prospectiveness of this system.

Presently, many authors consider that the Al-air system can achieve more than 300wh/Kg for the battery as a whole.

In considering this system from the point of view of the supplies of the anodic material, it could be said without a doubt that aluminium is not deficient, it is an element ample in nature. This is very important. Most of the electrochemical systems used for chemical power sources use either materials, that are deficient, or that will become deficient in the future, as predicted by specialists. Besides, the reaction product in the Al-air system is bauxite - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which can be recycled in aluminium plants by means of a known technology for obtaining aluminium that can be used again in batteries.

In principle, this is possible, if the recharging of such a battery can be carried out mechanically by substituting the used anodes with new ones. The evident advantage appears to be the efficiency of recharging, i.e. fast replacement of anodes, adding the second consumed component, water, and removal of the reaction products. The procedure resembles more the filling of a tank of a car, than a multi-hour charging of the electric vehicle batteries.

In considering the possible construction variants for Al-air systems, it can be said that the simplest variant is the one with still alkaline electrolyte. The investigations carried out in the U.S.S.R with this system show that it is possible to operate this system under two different regimes, depending on the mechanisms of mass transport at constant electrolyte volume. At relatively low operating current densities, the reaction products manage to diffuse into the bulk, causing no concentration hindrance in the electrolyte layer adjacent to the electrode. For that, it is necessary to have anodic corrosion rates in the order of 10% of the generated current. The escaping bubbles provide the sufficient corrective mass transport of the reaction products into the bulk. The necessary correlation between the corrosion rate and current generating reaction can be achieved easily due to the presence of the positive difference effect for aluminium in alkalis. As the temperature increases, the optimal operating current density increases considerably. While in this operating regime, the electrolyte

can be consumed completely becoming thick white matter containing solid reaction products. They are particles 4-7 μm in diameter, which during prolonged operation aggregate by coagulation into 30-40 μm particles. While not providing extremely high specific power while operating, under this regime the battery provides the maximum specific energy.

By increasing the operating current density above the optimum one, the corrosion rate decreases until it completely stops. The lack of gas evolution at the anode causes passivation, as a consequence of the accumulation of reaction products at the surface. They do not have a chance to diffuse away into the bulk, when the rate of diffusion away from the electrode surface decreases below an acceptable level after accumulation of the reaction product in the bulk. Under this operating regime the electrolyte can not be fully used and remains clear. It is possible then to achieve higher specific powers but the specific energy decreases, since a part of the electrolyte remains unused. Even electrolyte flow through the interelectrode gap of 20cm/s in a closed loop (but without the removal of the reaction product) does not considerably improve the specific energy characteristics. In this case, the electrolyte layer adjacent to the electrode, in which the diffusion hindrance occurs, is determined by the thickness of the boundary layer formed either in laminar or turbulent flow. Data of many authors, indicating the practical independence of the anodic dissolution of aluminium on the flow rate of electrolyte, support this view.

It is possible to achieve higher energy values with sufficiently high specific power densities only if the reaction products are removed from the electrolyte to such a level that the possible diffusion rate of the reaction product through the boundary layer (for the achieved concentration gradient) is higher than the rate of formation of these products in the current generating reaction. Electrolyte purification can be carried out within a circulation loop, where one has to provide product removal and water addition. Besides, within this loop, it is necessary to have the electrolyte in isothermic conditions, in order to ensure the stability of the battery discharge regime.

Obviously, only the last regime of battery operation can provide long functioning with sufficiently high specific characteristics. Further working out of such an approach and its materialization is somewhat difficult and is connected with a number of new hydrodynamic and heat exchange problems.

However, preliminary work on the realization of electrochemical generators operating by similar principles including automatization in which many problems have been successfully solved, gives hope for positive results in the development of such a system.

Furthermore, the problem of the gas diffusion air electrode has still not been completely solved. The existing electrodes are expensive, since they contain noble metals. However, the foreseen solutions of these problems, as well as new developments in obtaining cheap and effective electrodes give sufficient hope for the successful solution of this problem. In parallel, longer life times, protection of catalysts from poisoning, prevention of carbonization, etc., can be expected.

A number of problems are related to the optimization of aluminium based anodes to operate with high efficiencies at low polarization.

Until recently, it was a common opinion that high purity aluminium is good material for this purpose. However, now we have a number of alloys which are better than high purity aluminium. As alloying components Hg, In, Sn, Zn, Ga and some other metals are used, improving one or another characteristic of aluminium. One should not stop with research in this direction. This might result in the discovery of new alloys with even better characteristics as the anode material in this system.

From all that was said, it can be concluded without a doubt that work on the Al-air system is of particular interest as a prospective one. It should be continued and supported.

UDC 541.138:669.715

Conference Paper

ANODIC AND CATHODIC REACTION RATES FOR Al-Sn ALLOYS IN NEUTRAL SOLUTIONS *

by N Størkersen,

Norwegian Defence Research Establishment,
P O Box 25,
N-2007 Kjeller
NORWAY

One of the objectives of this Workshop here in Belgrade is to give those participants who did not have the opportunity to be at the Palo Alto Workshop in May, a chance to pick up some of the things that happened there. I will therefore start to recapitulate some of the main points from the paper that T Våland (1) presented at the Palo Alto Workshop.

In his paper, Våland described a potential step technique that he used to characterize aluminum and aluminum alloys electrochemically. With this technique it is possible to separate the anodic reactions from the cathodic.

* Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia

If one assume that an oxide film is present on the Al-electrode, several reactions may take place on the oxide surface. These reactions are shown in figure 1.



In addition, the oxygen evolution reaction can take place, but this reaction will not be treated here.

The first reaction is the anodic dissolution reaction. This reaction proceeds only from left to right. The second reaction is the oxide formation/dissolution reaction. When this reaction is in equilibrium the film will have a stable thickness. The third reaction represents the hydrogen evolution reaction.

If on allow the electrode to stabilize at a certain potential, E_{stab} , until the current density reaches a stable value, the system will be at steady state. In neutral solutions this could take 10-20 hours. In this situation the oxide formation/dissolution reaction is in equilibrium and will not contribute to the measured current density.

The anodic Al-dissolution reaction and the hydrogen evolution reaction will then have a certain rate which depends on the solution pH, the oxide properties and the potential across the oxide electrolyte interface.

When a potential step is applied to the system, the current density will change and the oxide thickness will start to change. But since the oxide formation or dissolution are slow processes, the oxide thickness should not change significantly if the duration of the potential step is short. With a series of short potential steps both in the anodic and the cathodic direction from E_{stab} , it is possible to plot the potential versus current density in a Tafel plot.

An example of such a Tafel plot is given in figure 2. As can be seen, an exponential connection seems to exist in both anodic and cathodic direction. By extrapolating the Tafel curves to the stabilization potential the anodic and the cathodic part of the total current den-

sity at this potential is found.

Since the oxide formation/dissolution reaction is in equilibrium at E_{stab} , the net anodic current density at this potential is only due to the Al-dissolution reaction, and if one assume that the oxygen evolution does not take place, the only cathodic reaction occurring is the hydrogen evolution reaction.

The extrapolation indicated in figure 2 can be done safely if the stabilization potential is not too far away from the stationary open circuit potential.

At very low stabilization potentials, however, the cathodic reaction rate is much larger than the anodic rate. In order to determine the anodic part of the Tafel plot, one has to apply fairly large anodic potential steps. When such steps are made, changes in the electrode properties can be introduced during the step. When we step back to the stabilization potential, the current density should almost immediately reach the same value as before the potential step. If not, this indicates that changes is introduced during the step periode. Such time dependent changes make it difficult to interperet the results at very low potentials.

Another difficulty is connected to the extrapolation of the Tafel lines. At very low stabilization potentials the mixed potential is far below the stabilization potential, resulting in very long extrapolations to find the anodic current density at the stabilization potential. It is assumed that the Tafel relationship that is observed in the potential range below the mixed potential, also is valid at the stabilization potential. This need not be a case. Sometimes two Tafel slopes are observed, one steeper than the other. The steepest slope is obtained when large anodic potential steps are made. If one extrapolate this steep Tafel line to the stabilization potential, a too high reaction rate will be obtained.

The same arguments can be used for very high stabilization potentials i.e. for potentials far above the stationary open circuit potential. But in this potential range it is the cathodic current density that is difficult to obtain and not the anodic.

One must have these limitations in mind when this method is used. But in spite of this, the method still shows useful in quite a wide potential range.

In figure 3 the stationary anodic and cathodic reaction rates are plotted versus the stabilization potential of super pure aluminum

(99.998% Al). The electrolyte is 1M acetic acid buffer with pH = 5.7 and N₂ is continuously bubbled through the system to avoid oxygen evolution.

Plots like figure 3 are very useful in characterizing an electrode electrochemically. Myself, having my background in metallurgy, usually compare these plots with phase diagrams. Such plots give information about what Al-dissolution rate and hydrogen evolution rate one should expect if an electrode is held at a certain potential for a long time.

Figure 4 shows the stationary anodic and cathodic reaction rates of an Al-Sn-alloy containing 0.003 wt% Sn. This plot shows that small amounts of Sn decreases the hydrogen evolution. Note that there seems to be a shift in the cathodic curve at approximately -1.3 V(SCE).

Increasing the Sn-content to 0.07% Sn lowers the cathodic curve further (see figure 5). The stationary open circuit potential, i.e. the potential where the anodic rate equals the cathodic, is lowered from -1.15 V(SCE) to -1.22 V(SCE) by alloying super pure Al with 0.07% Sn. Increasing the Sn content above the solubility limit of 0.1% seems to increase the cathodic reaction rate again according to Våland (2).

One may ask why the hydrogen evolution reaction depend in such a manner on the Sn content? One explanation may be that some of the Sn enters the oxide thereby decreasing the electron conductivity by acting as electron trapping centers. A decrease in the electron conductivity of the oxide will lead to a decrease in the hydrogen evolution reaction rate. Increasing the Sn content above the solubility limit will increase the hydrogen evolution again due to local effects.

In the anodic curves, however, only small differences are observed between these alloys. The minimum current density seems to have been slightly shifted towards a higher potential in the alloys containing Sn than in the super pure Al. At stabilization potentials below -1.5 V(SCE) the anodic curve for the alloy containing 0.003% Sn seems to be shifted towards a higher current density compared with the two other alloys, but these differences could be due to experimental uncertainties, as discussed above.

Figure 6 shows the anodic and cathodic Tafel slopes as a function of stabilization potential for super pure Al. Each point on these curves is found by measuring the slopes of the Tafel plots like that in figure 2. The anodic Tafel slope is fairly independent on the stabilization potential down to approximately -1.4 V(SCE). Going further

down in potential, the anodic Tafel slope starts to increase and reaches a maximum at approximately -1.6 V(SCE). This potential lies in the vicinity of the potential where the Al-dissolution reaction rate has its maximum.

The cathodic Tafel slope has a maximum at approximately the same potential as the anodic curve. In addition to this maximum the cathodic curve has a maximum at approximately -1.2 V(SCE) which is in the vicinity of where the shift in the cathodic reaction rate curve occurs.

Plotting the Tafel slopes versus stabilization potential for the two Al-Sn alloys investigated here, i.e. containing 0.003% and 0.07% Sn respectively, the same characteristics as for super pure Al are found (see figure 7 and 8). However, the maximum of the cathodic Tafel slope which is situated at the highest stabilization potential, decreases with increasing Sn content.

Why do the stationary anodic and cathodic reaction rates and Tafel slopes have such peculiar curve shapes? We do not know the answer to this question yet. One hypothesis is that this has to do with the lack of stoichiometry when the oxide approaches zero thickness.

From anodization experiments it is known that there is a linear relationship between the steady state potential and the oxide thickness. It is found to be approximately 13\AA increase in thickness per volt increase in anodization voltage. This relationship seems to apply also for very low potentials. From thermodynamic considerations (3) one should expect zero oxide thickness at approximately -2.04 V(SCE) in a solution of $\text{pH} = 5.7$. This is in good accordance with the experiments of A W Smith (4).

At relatively high stabilization potentials, we find that the Al-dissolution rate is independent on the stabilization potential. This is what one should expect if the oxide composition is constant.

At very low stabilization potentials, i.e. potentials approaching the zero thickness potential, one can not expect bulk composition properties. If one assume that anodization ratio of 13 \AA/V also is valid at such low potentials, a stabilization potential of -1.75 V(SCE) should correspond to an oxide thickness of approximately 3.5 \AA . This also corresponds to the approximate thickness of one monolayer of Al_2O_3 . A potential of -1.5 V(SCE) and -1.25 V(SCE) would then correspond to two and three monolayers respectively. The curve shapes of both the $j_{\text{stab}}\text{-E}_{\text{stab}}$ plot and Tafel slope plot may therefore be explained by changes in the oxide stoichiometry as the oxide thickness changes, but

a detailed description can not be given at this point.

At the Norwegian Defence Research Establishment we have the opinion that the experimental method described above, is very useful to characterize the Al-electrodes used in fuel cells. The method is applicable not only for neutral solutions, but in the whole pH range.

References

- (1) Vålund T (1982): The Anodic Dissolution of Al at Low Potentials, 2. International Workshop on reactive metal-air batteries, Palo Alto.
- (2) Vålund T (1981): The Electrochemical Soc 160th meeting, Denver.
- (3) Vålund T (1981): The Behaviour of Al Electrodes in Aqueous Solutions, NDRE/PUBL.
- (4) Smith A W (1959): Can J Phys 37, 591.

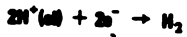
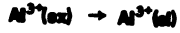


Figure 1

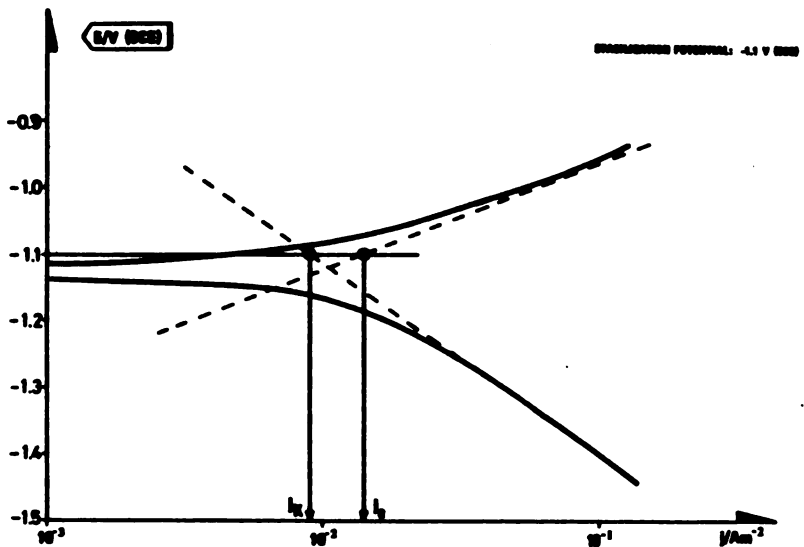


Figure 2 Tafelplot of an super pure Al-electrode stabilized at -1.1 V(SCE). j_a and j_c are the anodic and the cathodic reaction rates at E_{stab} .

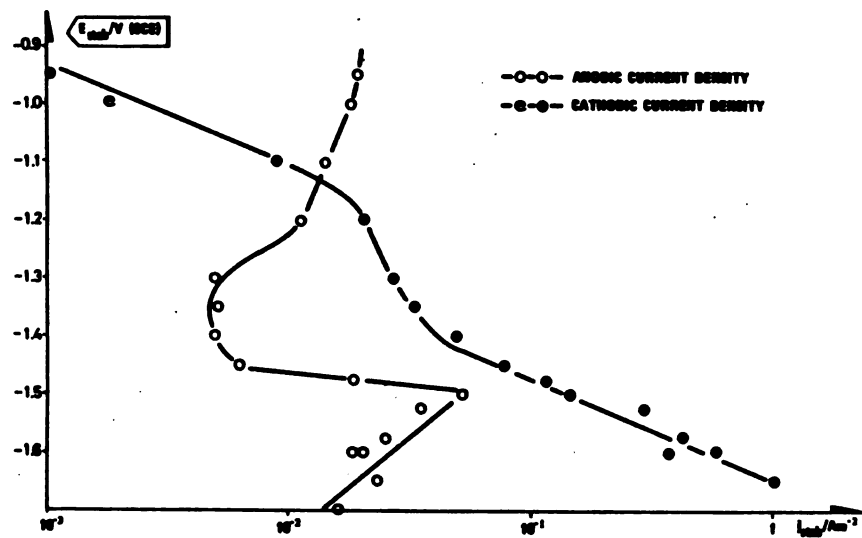


Figure 3 Anodic and cathodic current densities at steady state as a function of stabilization potential for super pure Al (99.998% Al).

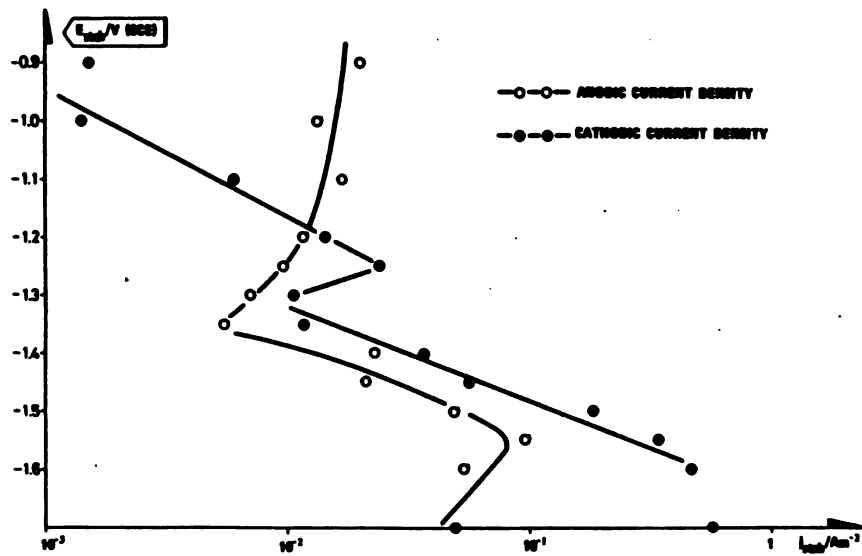


Figure 4 Anodic and cathodic current densities at steady state for an Al-Sn alloy containing 0.003% Sn.

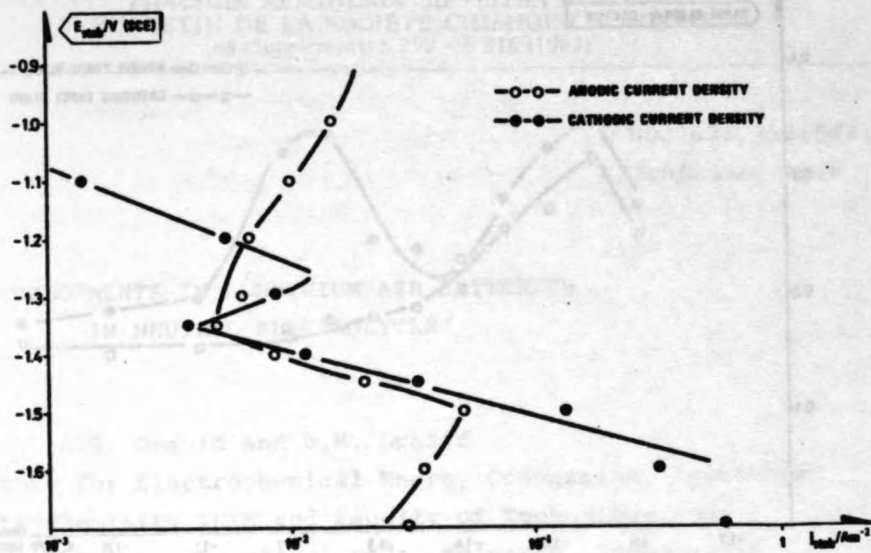


Figure 5 Anodic and cathodic current densities at steady state for 0.07% Sn.

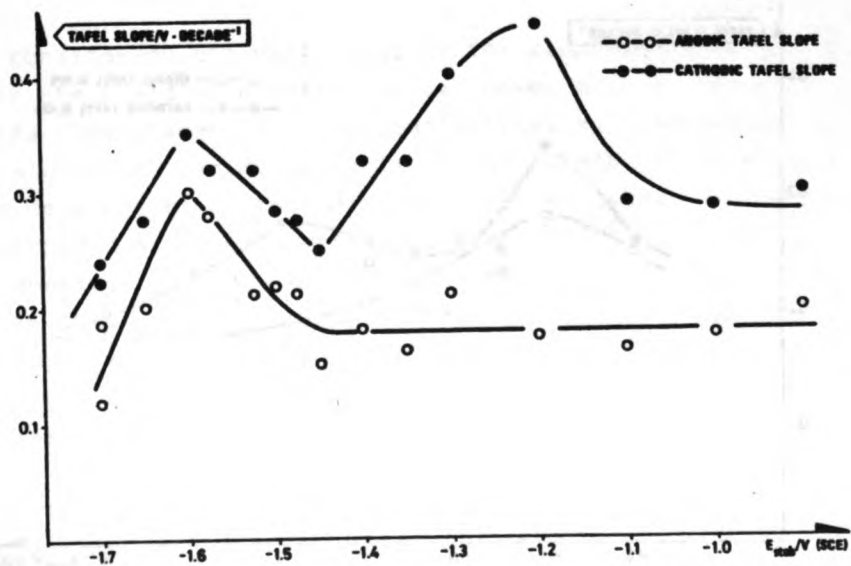


Figure 6 Anodic and cathodic Tafel slopes as a function of stabilization potential for super pure Al.

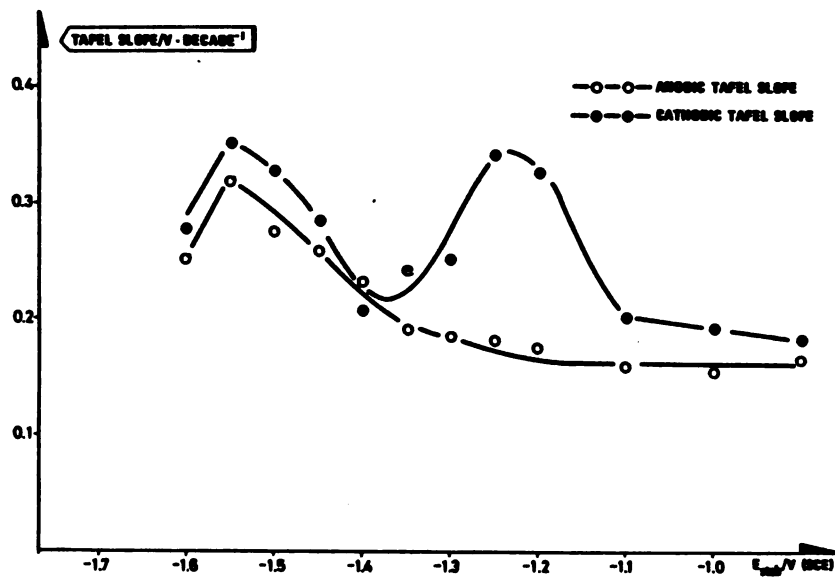


Figure 7 Anodic and cathodic Tafel slopes versus E_{stab} for an Al-Sn alloy containing 0.003% Sn.

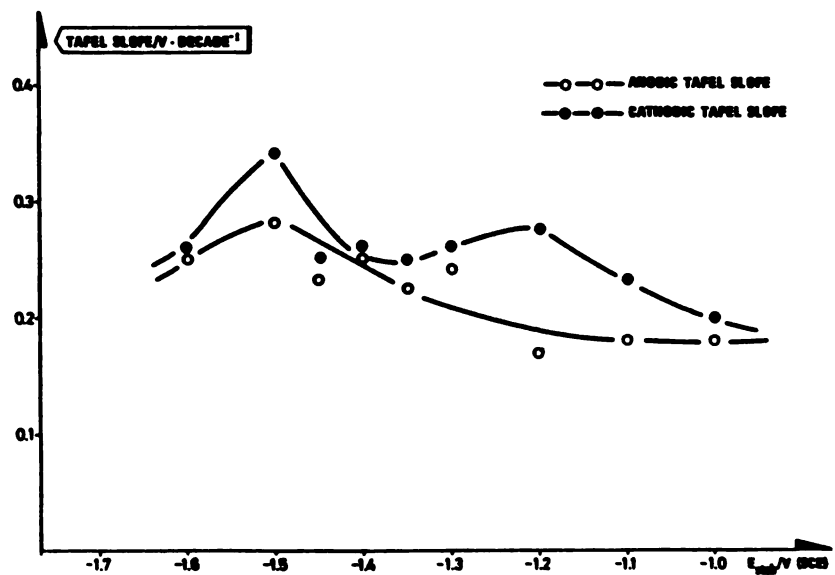


Figure 8 Anodic and cathodic Tafel slopes versus E_{stab} for an Al-Sn alloy containing 0.07% Sn.

UDC 621.352:546.621

Conference Paper

DEVELOPMENTS IN ALUMINIUM-AIR BATTERIES
IN NEUTRAL ELECTROLYTES*

A.R. Despić and D.M. Dražić

(Laboratory for Electrochemical Energy Conversion, Institute
of Electrochemistry ICTM and Faculty of Technology and
Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Yugoslavia)

I. INTRODUCTION

In considering the usefulness of the aluminium-air system in the field of electrochemical power sources heavy accent has been placed on its potentialities as high-energy density source for vehicular applications. There is no doubt that its development in this direction has excellent prospects as stressed at several other instances^{1,2,3}, as well as at this Meeting. However, the requirements for high power density in this application orient the developments towards the use of alkaline electrolyte and technically complex hardware design, taking care of fast electrolyte flows, heat exchange, reaction product precipitation etc.

It is the purpose of our communication to encourage the awareness that ALAIR batteries have many other useful applications, a number of which may have a significantly better

* Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia

prospect of fast materialization than is that of the source of power for electric vehicles.

In these applications the neutral saline electrolyte ALAIR battery, which was given birth in our Laboratory, can exhibit qualities superior to those of the alkaline one.

One should note that low alloying with indium (0.05%) already gives aluminium the potential and other qualities of zinc. Hence, the vast market of the Leclanché cell or corrosion protection with sacrificial anodes is already available for aluminium. It is much more a matter of careful economic evaluation than of technical development, to advance in the direction of replacement of zinc. Alloying with gallium^{4,5}, and, quite possibly with some other elements⁶ opens up applications of aluminium with the air-electrode as electrochemical source of energy. There is a large market both on land and sea which would welcome a handy and benign package of energy with easy fueling for long hours of operation. This can be ideally covered by the neutral salt ALAIR battery. Aluminium in the form of plates represents an ideal fuel to package, carry to long distances and store for indefinite time without any special requirements. There are only too many places on the earth and in the outer space which electrical networks are not reaching. Salt water is also one of the most ample commodities on our globe. Finally, refueling by replacing the plates and the salt water is an operation totally uneducated and unskilled people can do without any foreseeable harm. The important fact to note here is that in such applications the energy efficiency and the power density are far down on the list of required qualities. It is, of course, desirable to attain the cell voltage of 1V or more under current drain of e.g. 100 mAcm^{-2} and, hence, an energy efficiency of 36% and a power density of 100 Wdm^{-3} or 80 Wkg^{-1} . However, if this can be achieved only by using a relatively costly gallium alloy based on high-purity aluminium and advanced air-electrodes, one should consider trading these qualities for e.g. 0.5V cell voltage at 50 mAcm^{-2} and, hence, 18% efficiency, 25 Wdm^{-3} or 20 Wkg^{-1} power density, in favour of a significantly lower cost of use of technical grade base-metal and some commonly available air-cathode.

Hence, one has good reasons to believe in great commercial potential of cheap saline electrolyte ALAIR batteries as mechanically refuelable electrical power source.

In this communication some relatively recent developments in the direction of achieving the above goal will be reviewed, which involve some new engineering concepts in mechanically rechargeable cell design.

II. SELF-PERPETUATING WEDGE ANODE (SPW)

A new type of consumable battery anode has been developed, which could be appropriately described as SPW anode^{2,7}. It was designed to provide constant spacing between air-electrodes and the dissolving anodes. As shown schematically in fig. 1, once shaped into a wedge, the aluminium anode perpe-

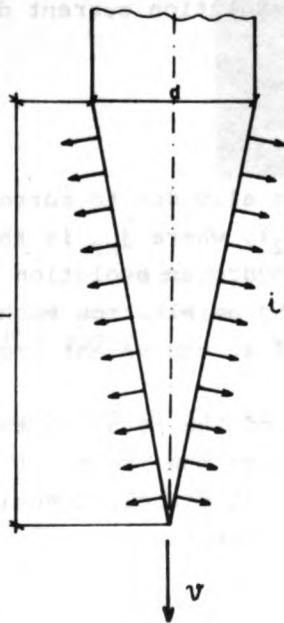


Fig.1.

Schematic representation of the operation of an SPW anode. Side arrows represent dissolution of aluminium. Bottom arrow indicates the direction of motion of the wedge.

tuates that shape as it dissolves and sinks into the prismatic space inbetween the air-electrodes during dissolution. Reserve fuel is supplied in the form of aluminium plates, to rest on the upper base of SPW.

It was shown at another instance⁷, that the downward motion of the SPW anode proceeds at a velocity determined by the rate of dissolution of aluminium, dn/dt ($\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$) and the angle between the two sides of the wedge at its front. With that angle determined by the length of the wedge, l (cm) and its thickness at the base, d , it can be derived that

$$v = \frac{2l}{d} \frac{M}{\rho} (dn/dt) \text{ (cms}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

where M and ρ (gcm^{-3}) are the atomic weight and density of the anode metal respectively. In the case of aluminium their ratio equals to 10.

The theoretical velocity of sinking can be derived by relating dn/dt with the anodic dissolution current density, j , via the Faraday Law. Thus,

$$v_t = \frac{2l}{d} \frac{M}{\rho zF} j \quad (2)$$

However, since the metal dissolves also due to corrosion, the real $(dn/dt) = (1/zF) (j + j_{H_2})$, where j_{H_2} is the current density corresponding to hydrogen evolution rate, assuming that the latter occurs by an electron exchange mechanism requiring dissolution of an equivalent amount of aluminium.

As the efficiency of the use of the metal in the production of electrical energy depends on the amount of anodically dissolved metal relative to the total dissolved metal, one can derive the material efficiency coefficient as

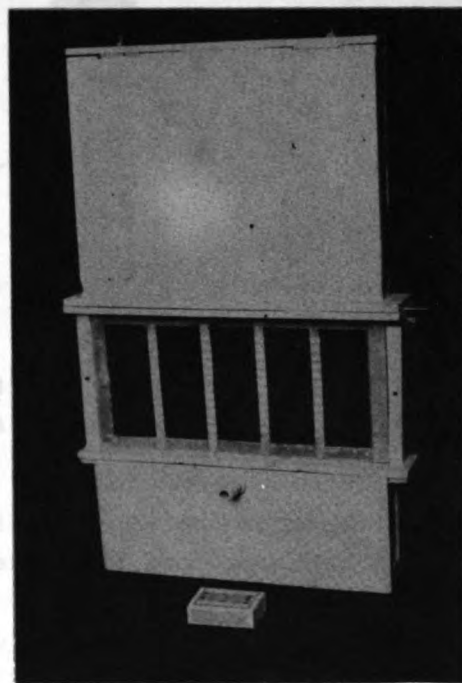
$$\eta = \frac{2l}{d} \frac{M}{\rho zF} \frac{j}{v} \quad (3)$$

i.e. one can determine the latter by contrasting the measured velocity of sinking with the anodic current density drawn from the cell.

The operation of the SPW anode has been tested in a cell shown in fig. 2 designed to serve as a module of a larger power source, which could be composed by stacking the former.



(a)



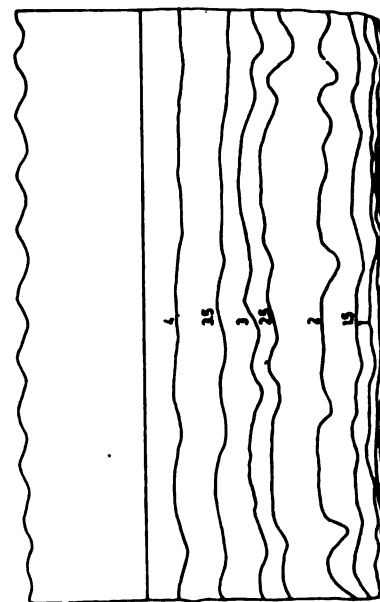
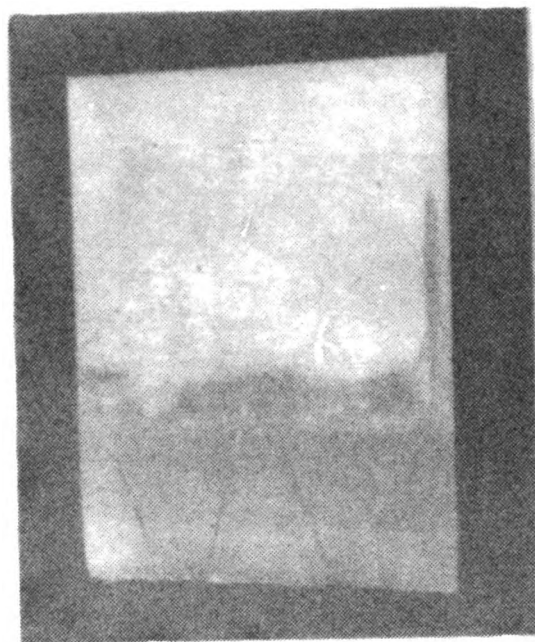
(b)

Fig. 2.

A cross-section (a) and a view (b) of a module of an ALAIR battery with a SPW anode.

The middle portion of the cell constitutes the active part, consisting of two air cathodes at a distance of 9 mm at the top and 4 mm at the bottom, with the aluminium electrode made of 5 mm thick flat sheet, which shapes up into a wedge automatically as the sheet dissolves anodically and sinks into that space. A 2 mm spacing between each air-cathode and the anode is maintained all-along from the top to the bottom of the cell.

A typical anode and its map after 21 hours of operation, when it sunk by 11 cm, are shown in fig. 3.



(a)

Fig. 3.

(b)

A view of a SPW anode (a) and its map (b) after 21 hours of operation at 50 mAcm^{-2} . Figures on lines indicate thickness in mm.

It is seen that a fairly even dissolution is achieved, although a much more impressive evenness was demonstrated in the use of SPW anode in the alkaline cell⁸.

The rate of sinking was measured by following a mark on the upper part of the anode. A typical time dependence at a dissolution current density of 50 mAcm^{-2} is shown in fig. 4.

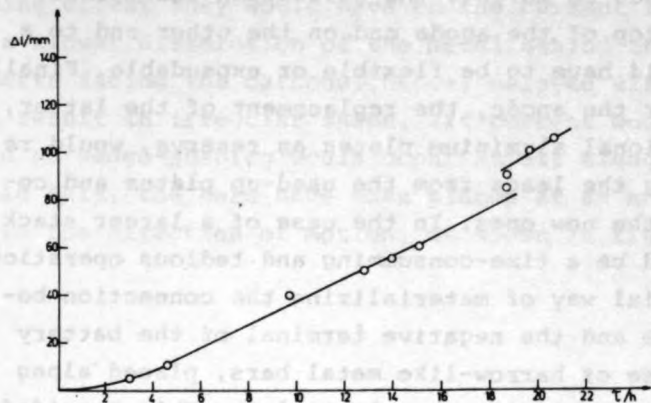


Fig. 4.

Downward shift of a mark on a SPW anode as a function of time.

One should note slower dissolution at the beginning indicating lower corrosion before the anode was activated. The break in the graph reflects self-discharge during shut-off over a weekend after 18 hrs of operation. The velocity of sinking could be determined from the slope to be on the average $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$. This corresponds to an efficiency of 64%. It is low compared to that determined independently from hydrogen evolution rate on aluminium, at the same anodic current density at room temperature. However, one should note that during the operation of the cell the temperature normally rises to about 40°C . Also, one should expect increased corrosion on the contacts with the current-carrying bars.

III. CURRENT DRAIN FROM THE MOVING SPW ANODE

Current collection from the SPW anode presents some problem. Being long and thin, it could produce significant

ohmic loss of energy if the collection is done from the top. Also, since the anode is moving, the collection lead fixed on one end to the top of the anode and on the other end to a cell terminal, would have to be flexible or expandable. Finally, if it was fixed for the anode, the replacement of the latter, or supply of additional aluminium plates as reserve, would require disconnecting the leads from the used-up plates and connecting them for the new ones. In the case of a larger stack of cells this would be a time-consuming and tedious operation.

Hence, a special way of materializing the connection between the SPW anode and the negative terminal of the battery was found in the use of harrow-like metal bars, placed along both sides of the wedge inside the electrolyte. This provided for a multi-point contact all along the anode, which is sinking between the bars pressing them against the air-cathodes as shown in fig. 5.

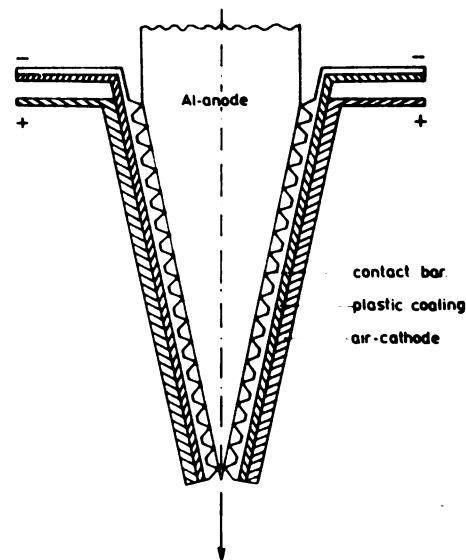


Fig. 5.

Schematic representation of sliding-contact bars inside the electrolyte

It was anticipated that, if the bars were vertical, the screening effect they would have on the current flow, would cause a slower dissolution of the metal behind them than at free parts facing the cathode. Hence, delayed dissolution should result in irregular shape. (If current would be totally blocked no wedge-shaping would occur at all along the bars). To avoid this, the bars have been placed at an angle with respect to the direction of motion, as shown in fig. 6, so that

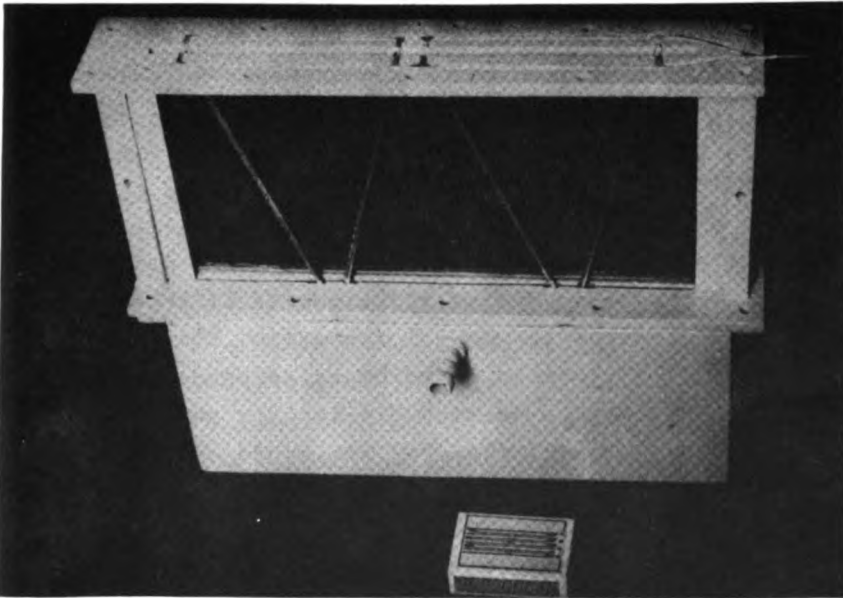


Fig. 6.

A view of the active portion of the cell with SPW anode, stripped-off the air-cathodes to show anode contact bars.

each point accross the anode is covered by the bar at some stage during the downward motion and during a period equal for all points, so that even dissolution must result. It is interesting to note that the same principle of current coll-

collection has been applied independently elsewhere⁸, but with the bars placed vertically. No effect on shape was observed so that the screening effect was obviously negligible.

The contact-bars serve at the same time as spacers between the anode and the cathodes. Hence, electrical insulation must be provided at the back of the bars touching the cathodes. This was provided by painting the back of the bars with a thin layer of an epoxy resin.

The cell shown in figs. 2 and 6 has been made to operate for a number of hours and current collection could be considered satisfactory. However, qualities that the metal of the bars should have were reviewed in detail elsewhere⁷, and yet, considering the relatively poor material efficiency of 64% cited above, the alloy used in this work did not answer all the requirements satisfactory.

IV. MOTION OF THE ELECTROLYTE

The experience with the neutral electrolyte ALAIR batteries indicated that the basic factor limiting its life between replacements of electrolyte was gel formation. The electrolyte tended to solidify within a few hours (depending on current density). Also, patches of hard dry-looking solid have been found sticking irregularly over the anode even before this. The cell life terminated by a sharp fall in voltage. In the process of investigation it was noted that relatively small and infrequent mechanical action on the anode (shaking, taking out and putting in again) significantly extended the cell life.

In considering how to effect a permanent gentle motion of the anode and the electrolyte relative to each other, it was realized that it is rather simple to provide it by a periodic flow of electrolyte up and down the anode. This could be made by attaching a piston-pump via plastic tubing to the bottom of

the cell and sucking-in and pushing out the electrolyte at a desired rate and frequency.

In the course of investigation, the piston has been moved back and forth with a lever attached excentrically to a wheel rotated on a shaft of a small DC motor, the excentricity and, hence, the amplitude of motion being adjustable with the help of a slit cut into the wheel. The reduction gears on the shaft of the motor provided small rpm which could be changed by changing the voltage on the motor.

Such an action on the electrolyte changed dramatically the character of coagulation of the precipitating aluminium hydroxide. Instead of gel formation, relatively fast settling of sand-like precipitate resulted. The analysis of the precipitate* showed average grain size between 33 and 8 μm . The precipitate consisted predominantly of weak agglomerates of extremely finely crystalline boehmite particles. With a specific surface area of $233 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, it was found to be very active, dissolving readily in caustic. It is noteworthy that it is considered suitable for recovery of the metal in an AlCl_3 process after calcination. After calcination at 300° it attained a specific surface area of $336 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. However, industrial calcination would require pelletization of the precipitate.

An even dissolution of the anode was also achieved. The anodes used before and after such a motion of the electrolyte was introduced, are shown in fig. 7.

The time of operation of the cell defined as the time elapsed before the voltage fell to one-half of initial value,

*Kind cooperation of colleagues from Alcan is here gratefully acknowledged.

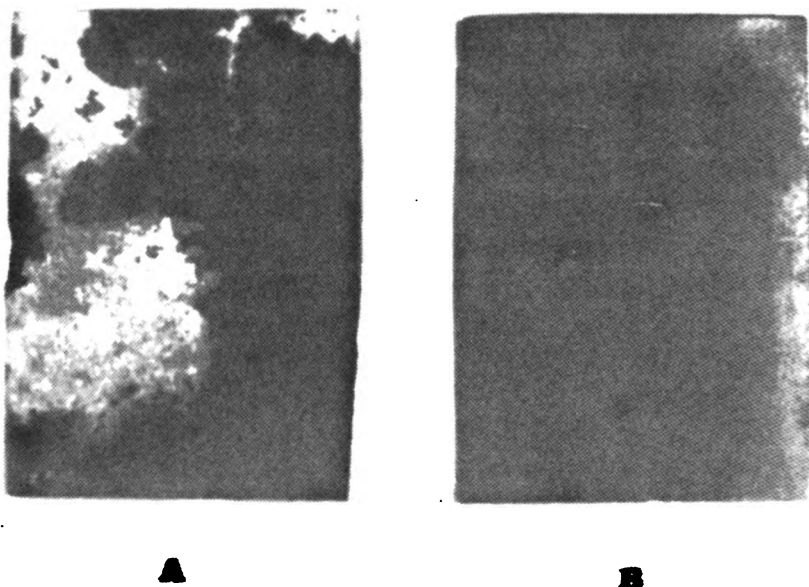


Fig. 7.

Aluminium anodes after operation in a motionless electrolyte (a) and in an electrolyte moving periodically up and down the anode (b).

was measured under galvanostatic conditions (50 mAcm^{-2}) as a function of three variables: (a) the volume of electrolyte at disposal for the dissolving aluminium per unit electrode surface area, v (cm^3/cm^2); (b) the amplitude of motion of the electrolyte inbetween the electrodes, a (cm); (c) the frequency of change of direction of motion, f (Hz). The range of variations was rather limited ($0.5 < a < 1.5$; $0.2 < f < 0.66$; $0.8 < v < 2$) but covered that of practical interest and easily achievable in practice. Within this, linear change was found with all the three variables. The longest time obtained with the highest values of the former was 21 hrs, which is to be compared with 1,5 hr without electrolyte motion as shown in fig. 8. This amounts to production of over 1 Ahcm^{-2} which would be equivalent to a driving range of an electric vehicle of over 400 km, between replacements of electrolyte, if fitted with a battery with 40 00 cm^2 of anodes (100 anodes $20 \times 20 \text{ cm}$) and 160 dm^3 of electrolyte and using 10 kW of power for a cruising speed of 50 kmh^{-1} .

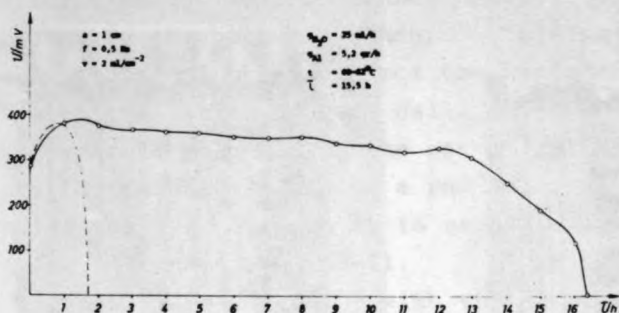


Fig. 8.

Cell voltage obtained with a technical grade aluminium anode as a function of time at a constant current density of 50 mAcm^{-2} , (a) in a motionless electrolyte and (b) with the electrolyte moving periodically with an amplitude of 1,5 cm and frequency of 0.2 Hz.

V. NEW MODEL OF MEDIUM POWER GENERAL PURPOSE ALAIR BATTERY

Earlier models of ALAIR batteries built in our Laboratory were described elsewhere^{9,10,2}. Recently, design and construction was undertaken of a 200 W battery as a general purpose power source for light and communication devices in places remote from electric supply network. Accent was placed on simplicity, so that it could be manned by unskilled users.

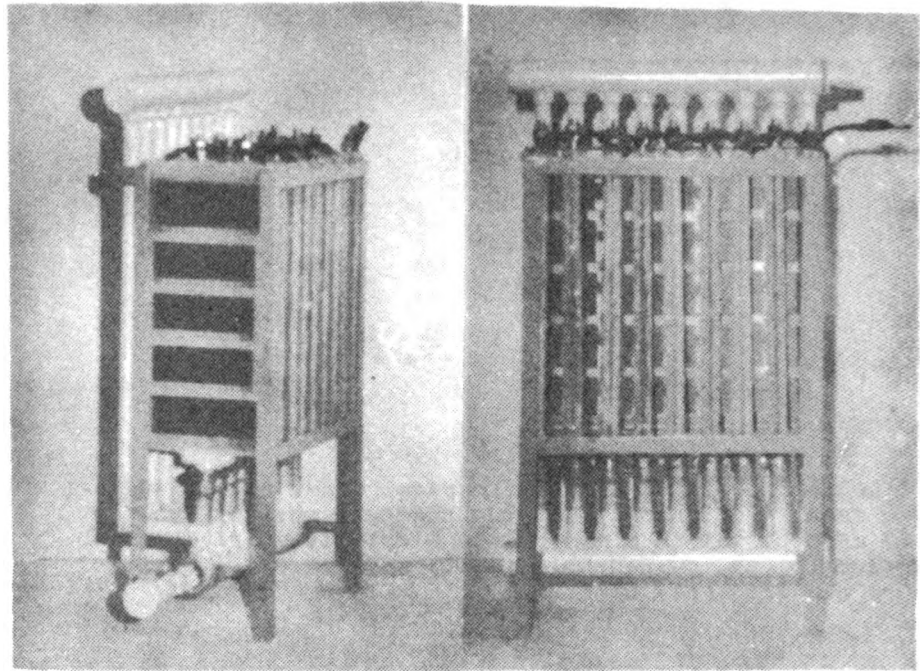


Fig. 9.

A model of 200 W ALAIR battery with saline electrolyte.

The result is shown in fig. 9. Teflon-bonded metal-net-backed-carbon air-electrodes framed in polypropylene (obtained from the Institute for Chemical Power Sources of the Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria), constituted the cells with 5mm thick anode plates inbetween and 2mm initial cathode-to-anode spacing.

A particular feature of the battery is the system for moving the electrolyte up-an-down the anode and draining it after the end of operation ("electrolyte life") is indicated by the fall of voltage. It consists of two horizontal cylinders seen in the figure.

The upper cylinder represents a common air-space, with smaller diameter vertical tubes parallel to each cell, leading to the bottom cylinder. At the same position short vertical tubes connect the horizontal cylinder with the bottom of each cell.

A retractable plug closes the bottom cylinder. It has plastic discs skewered up on a rod and fitting tightly inside the cylinder, so as to separate spaces in the cylinder underneath each cell.

As the cells are filled up with the electrolyte so is the bottom cylinder and vertical tubes. However, there is no electrolyte connection between cells and hence, no loss due to internal short circuit.

The upper cylinder is connected with a piston pump. The air-cushion between the piston and the electrolyte in the vertical tubes transmits periodically changing pressure of the piston and causes periodic motion of the electrolyte during the operation. The motor of the pump is driven by the power from the battery, using insignificant portion of the deliverable energy.

At the end of the electrolyte life, the slurry of alumina is drained out of all the cells through the bottom cylinder, by unscrewing and taking out the plug with the discs.*

Cells have been fitted with aluminium-gallium (0.2%) alloy anodes and the operation of the battery investigated. The battery voltage is shown in fig. 10 as a function of current density.

*

This system is an invention of P. Milanović

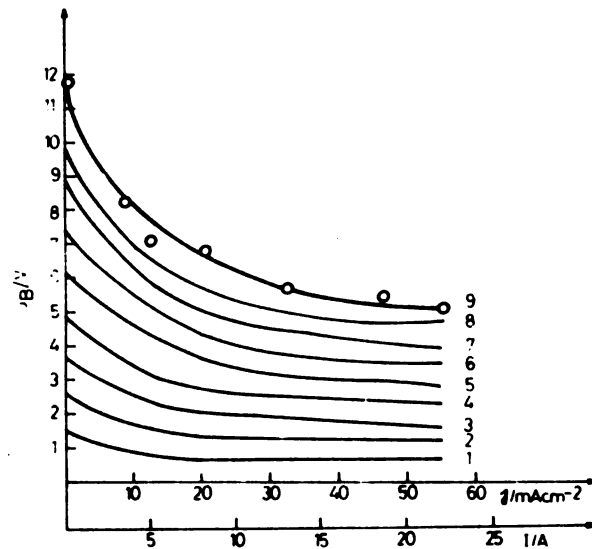


Fig. 10.

Voltage-current density dependence of the 6-cell ALAIR battery shown in fig. 9.

Its relatively sharp initial decay reflects the behaviour typical of the air-electrodes. Maximum power of 110W was attained at 22 A (55 mAcm^{-2}) and 5V. With the weight of the battery of 6.9kg and of the anode load of 2.44kg, the specific power is 16 Wkg^{-1} and the specific energy is 80 Whkg^{-1} . Both values are low and are due to the fact that the battery was not optimized either in terms of interelectrode spacing or weight of the hardware.

The battery is being tested for electrolyte life under different conditions.

REFERENCES:

1. J.F. Cooper, E.L. Littauer: Mechanically Rechargeable, Metal-Air Batteries For Automotive Propulsion, 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, August 20-25, 1978, San Diego, California
2. A.R. Despić, P.M. Milanović: Rec. Trav. Inst. Sci. Techn. Acad. Serbe Sci. & Arts, 12, 1-18 (1979).
3. O'Connell, as cited in "Electric Vehicle News", 11(1) 1982.
4. A.R. Despić, D.M. Dražić, M.M. Purenović, N. Ciković: J. Appl. Electrochem., 6, 527 (1976).
5. M.M. Purenović, A.R. Despić, D.M. Dražić: Elektrokimiya, 12, 296 (1976).
6. J.T. Reding, J.J. Newport: Materials Protection 5, 15 (1966).
7. A.R. Despić: Proc. 2nd Intern. Workshop Reactive Metal-Air Batteries, Palo Alto, 1982 - in press.
8. J.F. Cooper: Proc. 2nd Int. Workshop Reactive Metal-Air Batteries, Palo Alto, 1982 - in press.
9. A.R. Despić, D.M. Dražić, S.K. Zečević, T.D. Grozdić: "Power sources 6", Acad. Press, New York, 1977 pp. 361-68.
10. D.M. Dražić, A.R. Despić, S.K. Zečević, M. Atanacković, I. Iliev: "Power sources 7", Acad. Press, London 1979, pp. 353-63.

UDC 621.352:546.
621:546.21.

Conference paper

AIR ELECTRODES FOR ALUMINIUM-AIR BATTERIES*

I. Iliev

Central Laboratory of Electrochemical Power Sources,
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1040, Bulgaria

Reactive metal-air batteries possess very high theoretical energy density and high theoretical open circuit voltage. However, these high theoretical values are not yet achieved. The basic problems of these systems concern:

- the corrosion of the reactive metal in aqueous solutions;
- the negative influence of the electrochemical reaction products, especially in the case of aluminium-air system;
- the air electrode.

The corrosion of the aluminium electrode can be decreased significantly by the use of alloys, choice of proper electrolytes and by adding of inhibitors. Usually alkaline (KOH) or neutral (NaCl) electrolytes are used. The main advantage of the alkaline electrolyte consists in it's high conductivity. The main advantage of the neutral electrolyte is it's neutrality, but in this case there is a voltage loss due to the diffusion potential maintained in the vicinity of the air electrode by the generated OH^- ions.

The removal of the reaction products from the active space of the aluminium-air battery is achieved by sophisticated construction and introduction of a forced circulation and filtration of the electrolyte.

* Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia

Usually aluminium-air batteries use air electrodes developed for fuel cells. However, the aluminium-air system imposes some specific requirements on the air electrode:

- the air electrodes must operate at a considerably high current density;
- their open surface area should be as large as possible in order to optimize the battery performance;
- because of the forced circulation, the air electrode must be able to sustain not only the hydrostatic pressure of the electrolyte but also its hydrodynamic pulsations;
- the surface of the catalytic layer must be with an increased erosion stability;
- the use of some additives in the electrolyte imposes some restrictions on the choice of the catalyst;
- the envisaged mass production of the aluminium-air batteries precludes the use of platinum metals as catalyst;
- the air electrodes must ensure a significant life time at high current density.

Waterproofed carbon air gas-diffusion electrodes specially designed to be used in metal-air batteries were developed in this Laboratory. Their overall structure is presented in Fig. 1. The electrode incorporates two layers: i) a highly hydrophobic porous and electrically conductive gas-supplying layer consisting of a special material developed at this Laboratory, and ii) a catalytic layer consisting of a mixture of the above material and a porous catalyst.

The special hydrophobic porous material used in the electrodes prevents the leakage of the electrolyte altogether. This material is an electronic conductor which enables the current collector grid to be embedded into the gas-supplying layer; in this way the direct contact of the collector grid with the electrolyte is prevented so that the corrosion problems (which in some electrolytes can be severe) are drastically reduced.

This hydrophobic material possess high porosity ($0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$) ensuring a good gas-supply, combined with extremely small pore radii so that Knudsen diffusion is the main mode of gas

transport. This is proved by the gas-flow measurements - Fig. 2, where the permeability coefficient is presented as a function of the mean gas pressure. In Fig. 3 are shown the results from the diffusion measurements with oxygen (in $O_2 - N_2$ mixture) which satisfy the well-known Bosanquet relation:

$$(D_1)_{\text{eff}}^{-1} = D_{1k}^{-1} + \left(\frac{\epsilon}{q} D_{12}\right)^{-1}$$

where $(D_1)_{\text{eff}}$ and D_{1k} are the effective diffusion coefficient and the Knudsen diffusion coefficient of oxygen through the hydrophobic porous material, D_{12} is the binary coefficient of normal diffusion and ϵ/q is the porosity/tortuosity ratio.

The catalytic layer consists of a porous hydrophobic matrix in which the porous catalyst is embedded. The catalyst is not subjected to any wetproofing with hydrophobic agents. In this way the active surface of the catalyst is completely accessible for the electrochemical reaction.

The described electrode design possesses several important advantages:

- several parameters of the overall structure of the electrode such as thickness of the catalytic or thickness of the gas-supplying layers, amount of the catalyst and the size of the catalytic zones can be varied quite independently in order to optimize the electrode performance;
- the mechanical strength of the electrodes is sufficient so they can be used as a wall of the cell without additional support;
- These electrodes proved to be very suitable for model investigations of porous catalysts.

Air electrodes with the described structure in which the catalyst is pure active carbon can operate satisfactorily in alkaline and in neutral solutions. In Fig. 4 are presented the current-voltage characteristics of air electrodes with three different types of active carbon in 7 N KOH. Polarization

curves of air electrodes with pure active carbon catalysts operating in 2 N NaCl are shown in Fig. 5. The steady-state current-voltage characteristics of the electrode operating in open air are measured galvanostatically at room temperature. A half-cell arrangement is used and the electrode potential, including the IR-drop is measured against a suitable reference electrode (Hg/HgO in 7 N KOH or SCE in 2 N NaCl). It can be seen in Figs. 4 and 5 that the performance of the electrodes is substantially influenced by the type of the active carbon catalyst. This is due to the differences in both the porous structure and the surface properties of the active carbon.

The additional activation of the active carbon with small amounts of silver or with a combination of a silver and some transition metal results in an overall improvement of the performances of the air electrodes in KOH (Fig. 6). The current density at -200 mV vs. Hg/HgO can be increased from 100 mA/cm² for active carbon to 200 mA/cm² for active carbon promoted with the combined silver-nickel catalyst. However these types of catalysts are not suitable for air electrodes operating in NaCl. In this case mixed metal oxides synthesized on active carbon surface can be used as activation agents (Fig. 7). The performance of the air electrode with this catalyst is better than that of an oxygen electrode with catalyst pure active carbon up to 150 mA/cm².

In the last years M_2 -phthalates are widely investigated as catalysts for air electrodes. Carbon materials promoted with polymeric cobalt or iron phthalocyanines (pCoPc, pFePc) can be used as catalysts for NaCl electrolytes. In Figs. 8 and 9 are presented the current-voltage characteristics of air electrodes with catalysts active carbon, active carbon promoted with pCoPc (or pFePc) and carbon black promoted with pCoPc (or pFePc). It is seen that the type of the carbon support is playing a significant role in this case. Electrodes with carbon black

support show best performance, which is probably connected with the improved conductivity of these catalysts.

A significant improvement of the performance of the air electrodes in KOH is achieved by the use of heat-treated macrocyclic compounds. Usually cobalt-tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) is used. This new type of catalyst is produced by impregnation of active carbon with a solution of CoTMPP followed by heat-treatment at 800°C in argon. In Fig. 10 are compared the polarization curves of air electrodes with heat-treated CoTMPP and pure active carbon in 7 N KOH. At -200 mV vs. Hg/HgO the current density of the electrode with heat-treated CoTMPP is 200 mA/cm². During the heat-treatment the compound CoTMPP is thermally decomposed. It is shown that the enhanced activity of the heat-treated catalyst is due to the pyrolysis products of the chelate ring. The performance of the air electrodes with the described catalyst is strongly influenced by the temperature during the heat-treatment. In Fig. 11 is presented the current density at constant potential (-200 mV vs. Hg/HgO) as a function of the temperature of the heat-treatment, which shows a broad maximum within the range 400 - 900°C. The same catalyst can be used also in air electrodes operating in 2 N NaCl (Fig. 12). The substantially improved performance is visible especially at high c.d. (150 mA/cm²).

Fig. 13 shows the potential-time curves of air electrodes with catalyst pure active carbon and active carbon promoted with CoTMPP at constant c.d. (100 mA/cm²) in 7 N KOH. The long-term performance of the electrodes was tested in a half-cell arrangement. The working gas is open air with its normal content of CO₂ (without any purification). No change of the electrolyte was undertaken throughout the test; constant density of the electrolyte was maintained by adding water. It is seen that the electrode with heat-treated CoTMPP shows very stable performance during 8000 hours of operation.

Another macrocyclic compound suitable for the preparation of heat-treated catalyst for air electrodes is cobalt-tetraazaannulene (CoTAA). The operation of air electrodes with this catalyst is shown in Fig. 14.

In Fig. 15 are juxtaposed the current-voltage characteristics in 7 N KOH of air electrodes with heat-treated CoTMPP-catalyst and electrodes using an active carbon promoted with 5% platinum catalyst. It can be noted that the performance of electrodes with catalyst based on heat-treated macrocyclic compound is almost identical to that of electrodes with platinum catalyzed active carbon. Moreover, this catalyst is not sensitive to catalyst poisons, contrary to platinum.

The good electrochemical performance of the described electrodes in KOH and in NaCl, their mechanical stability and their long life-time are a firm basis for their use in aluminium-air batteries.

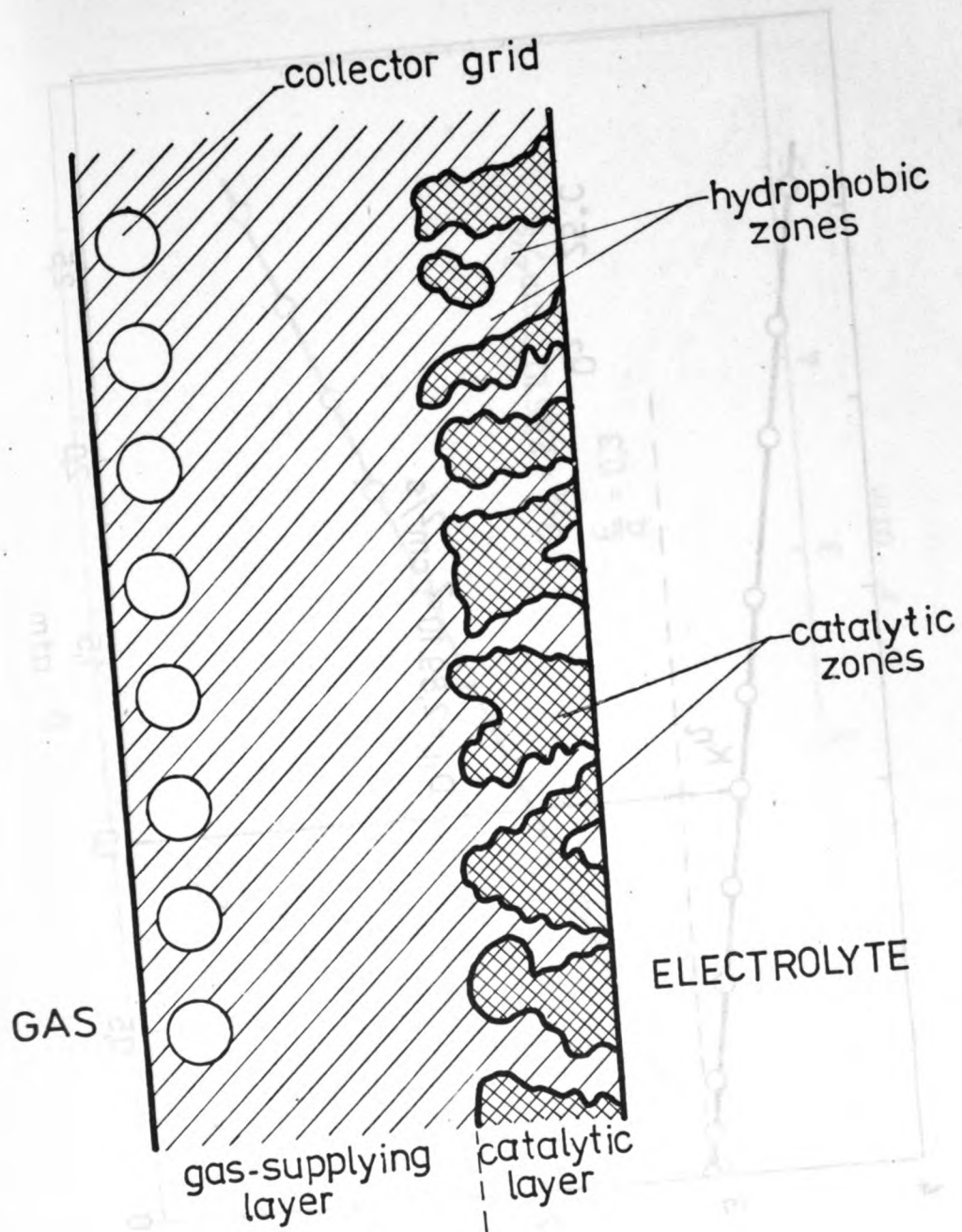
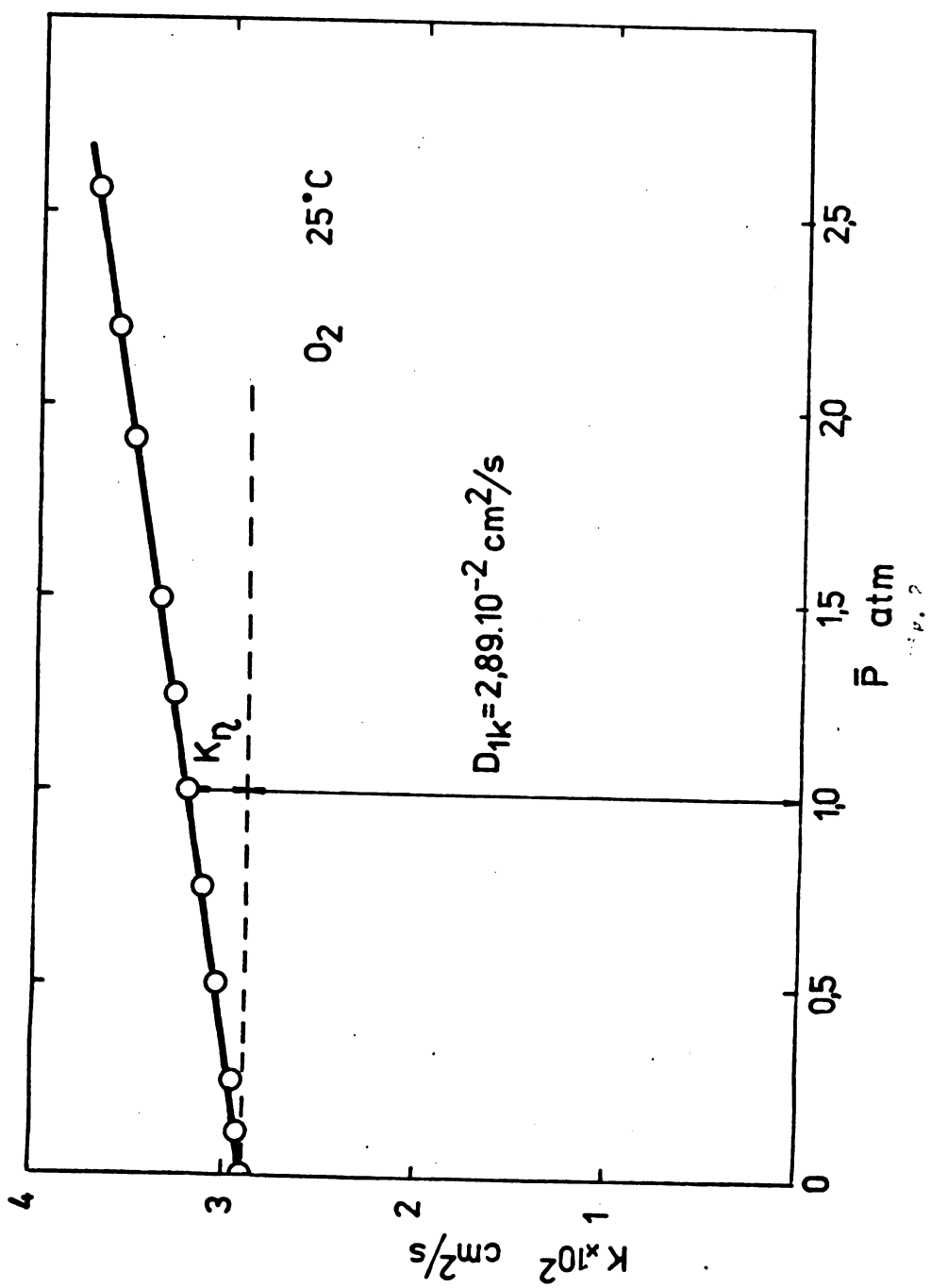


Fig. 1



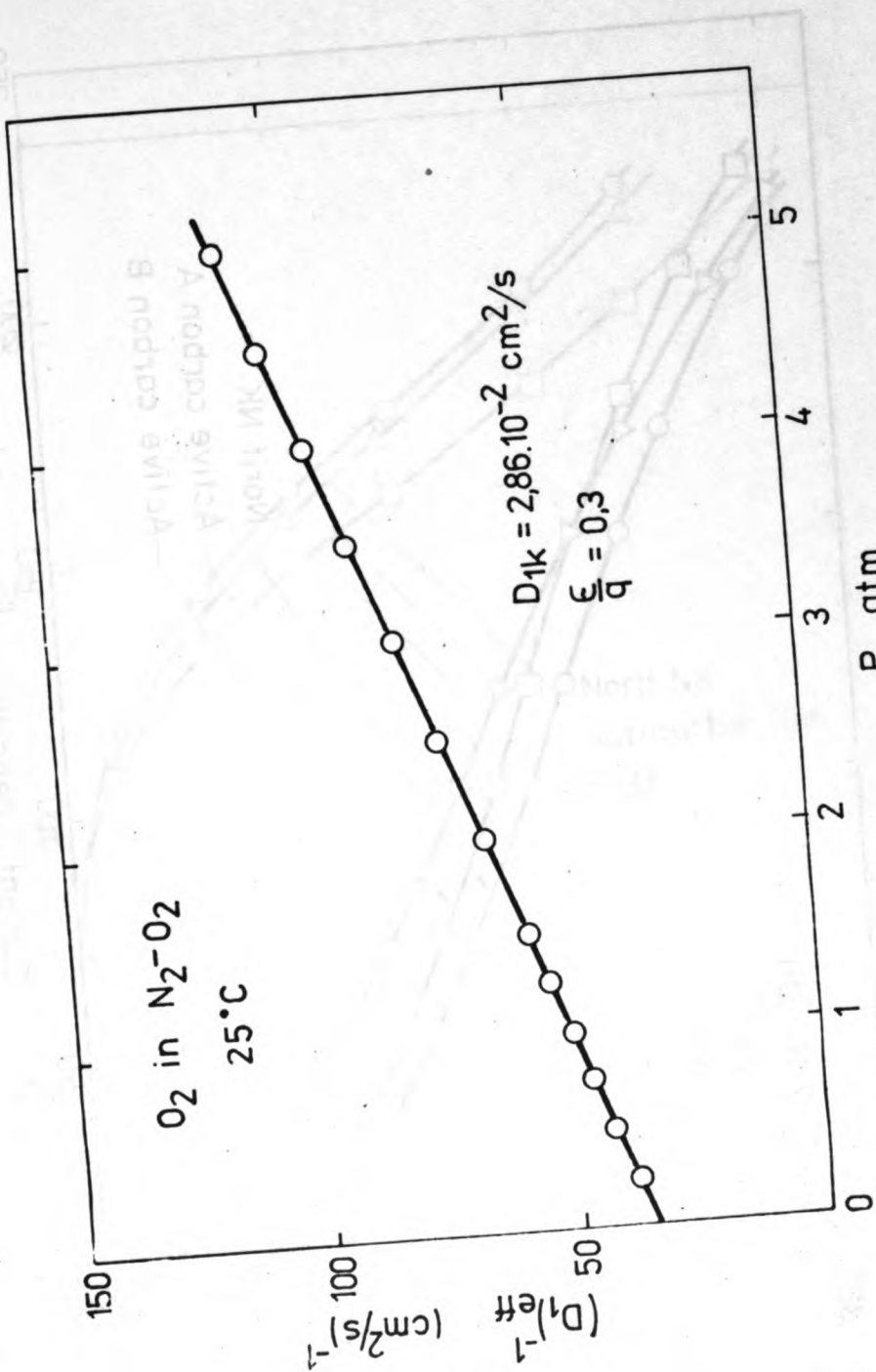
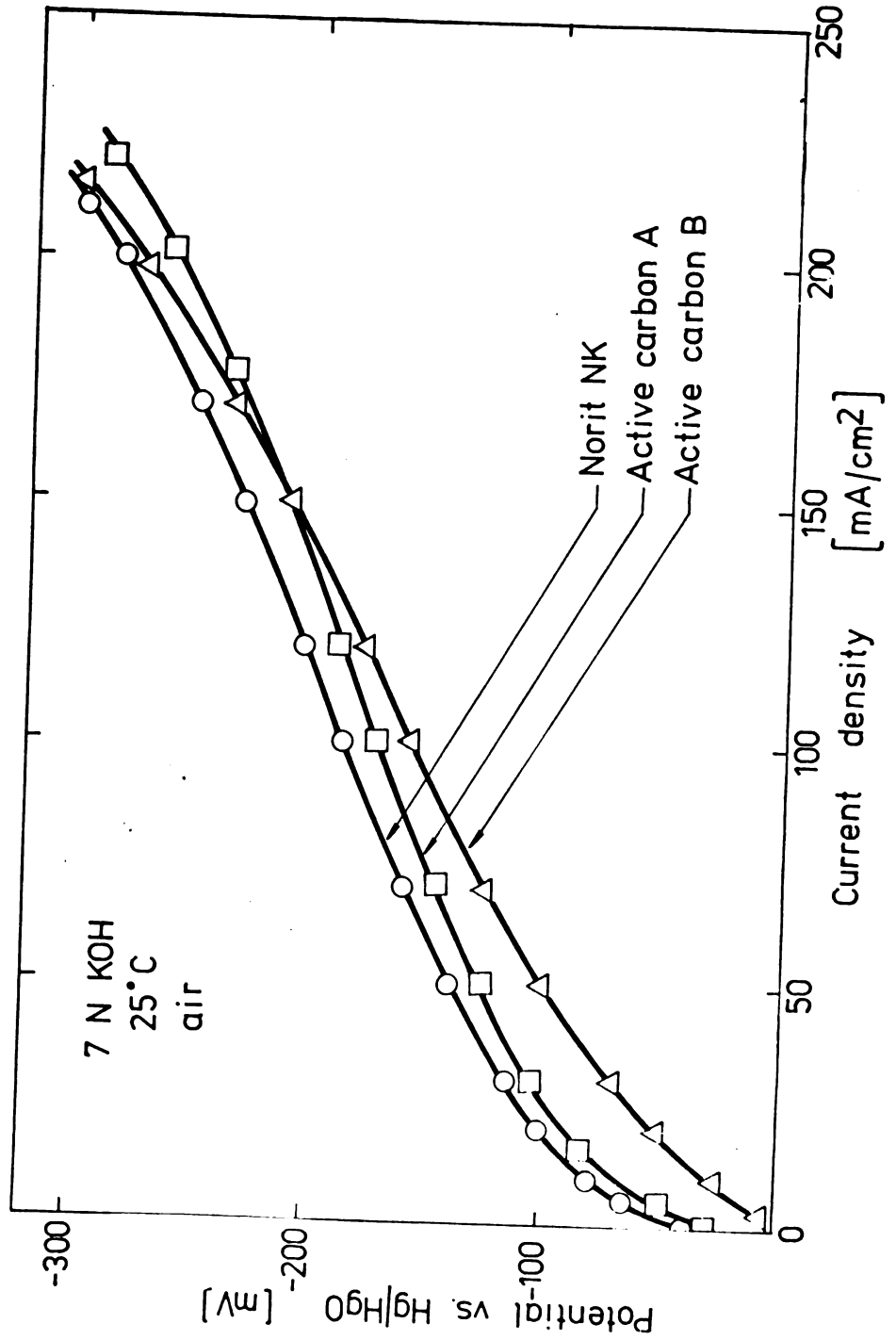
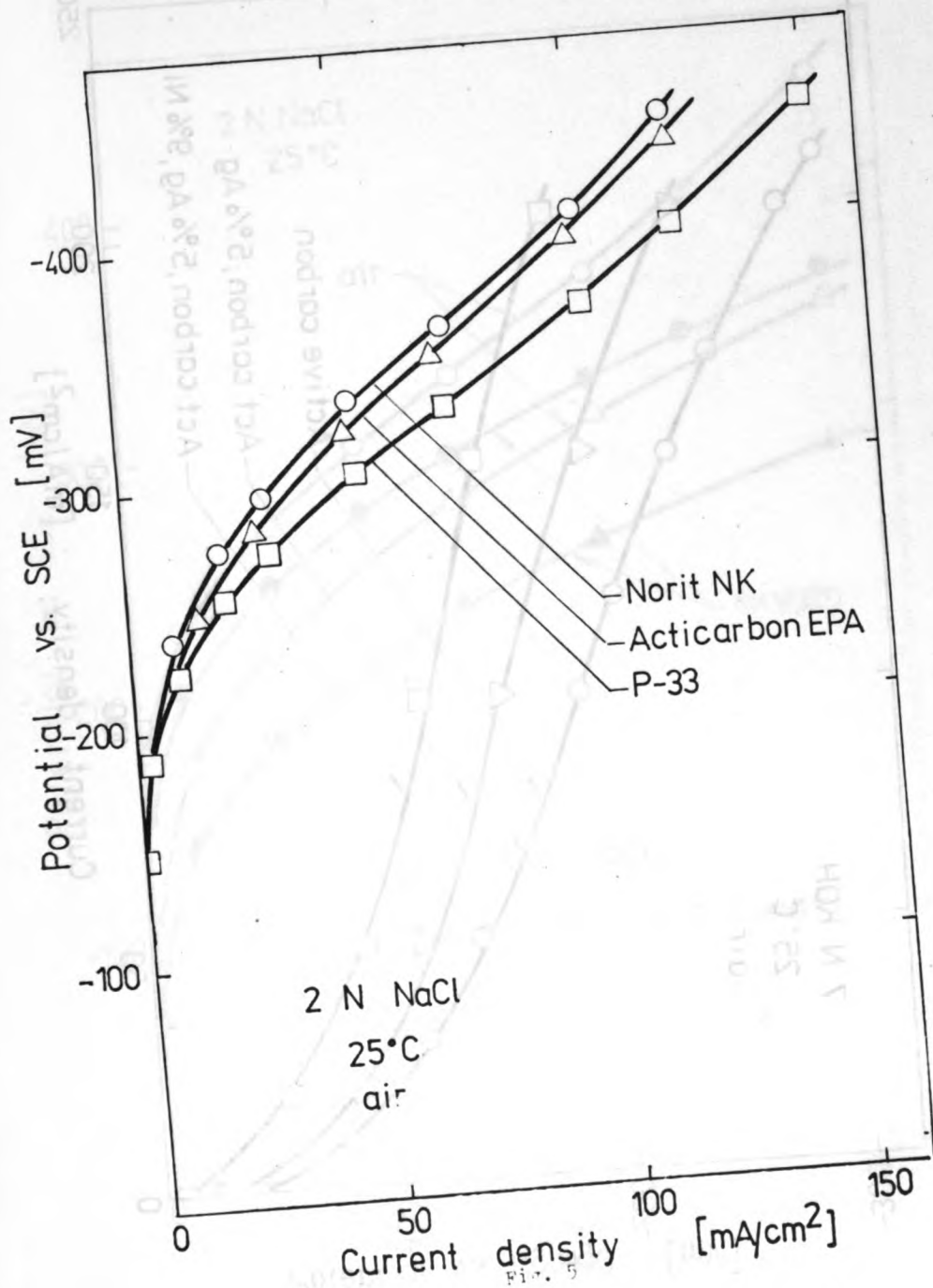


Fig. 3





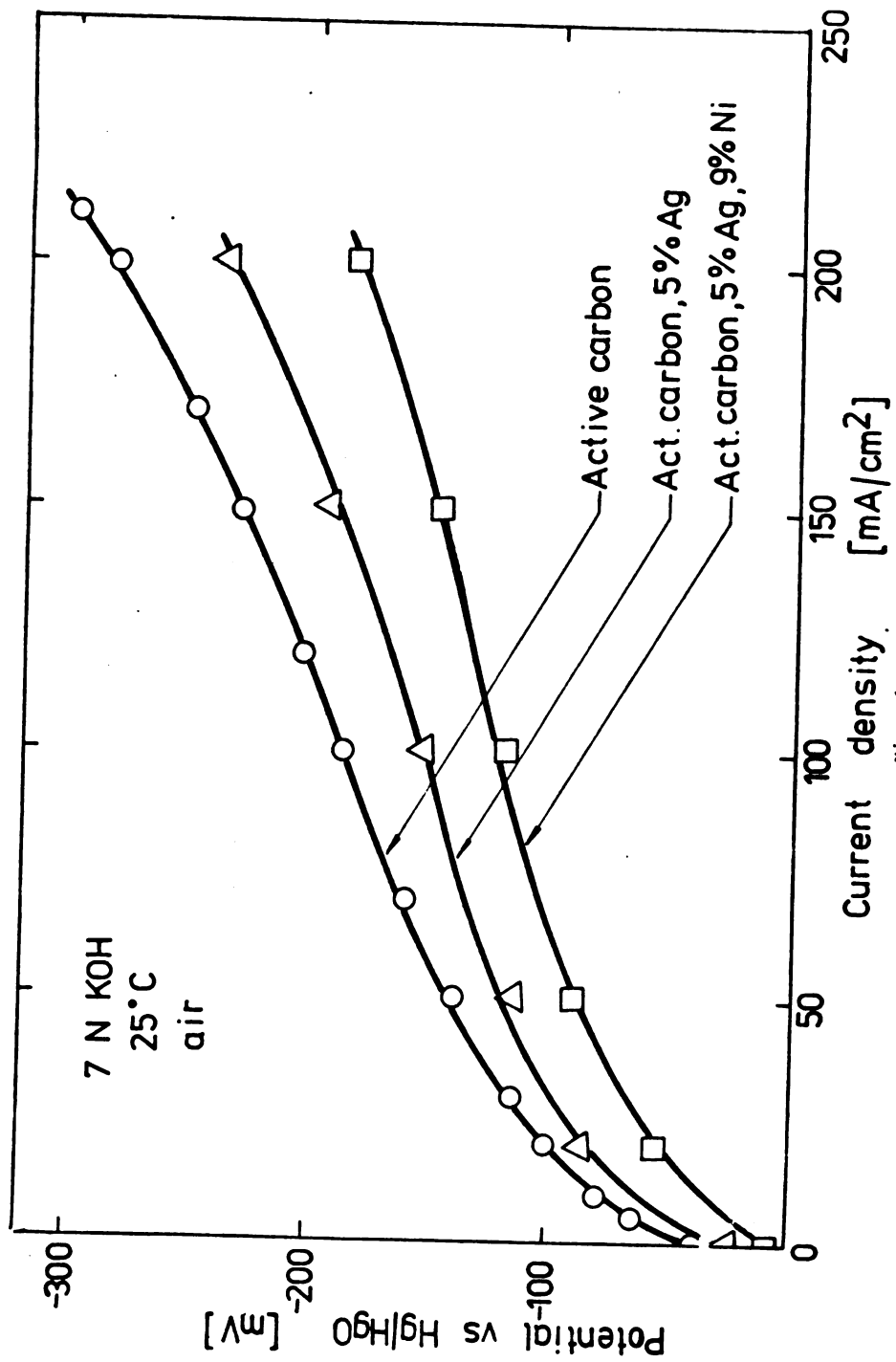


Fig. 6

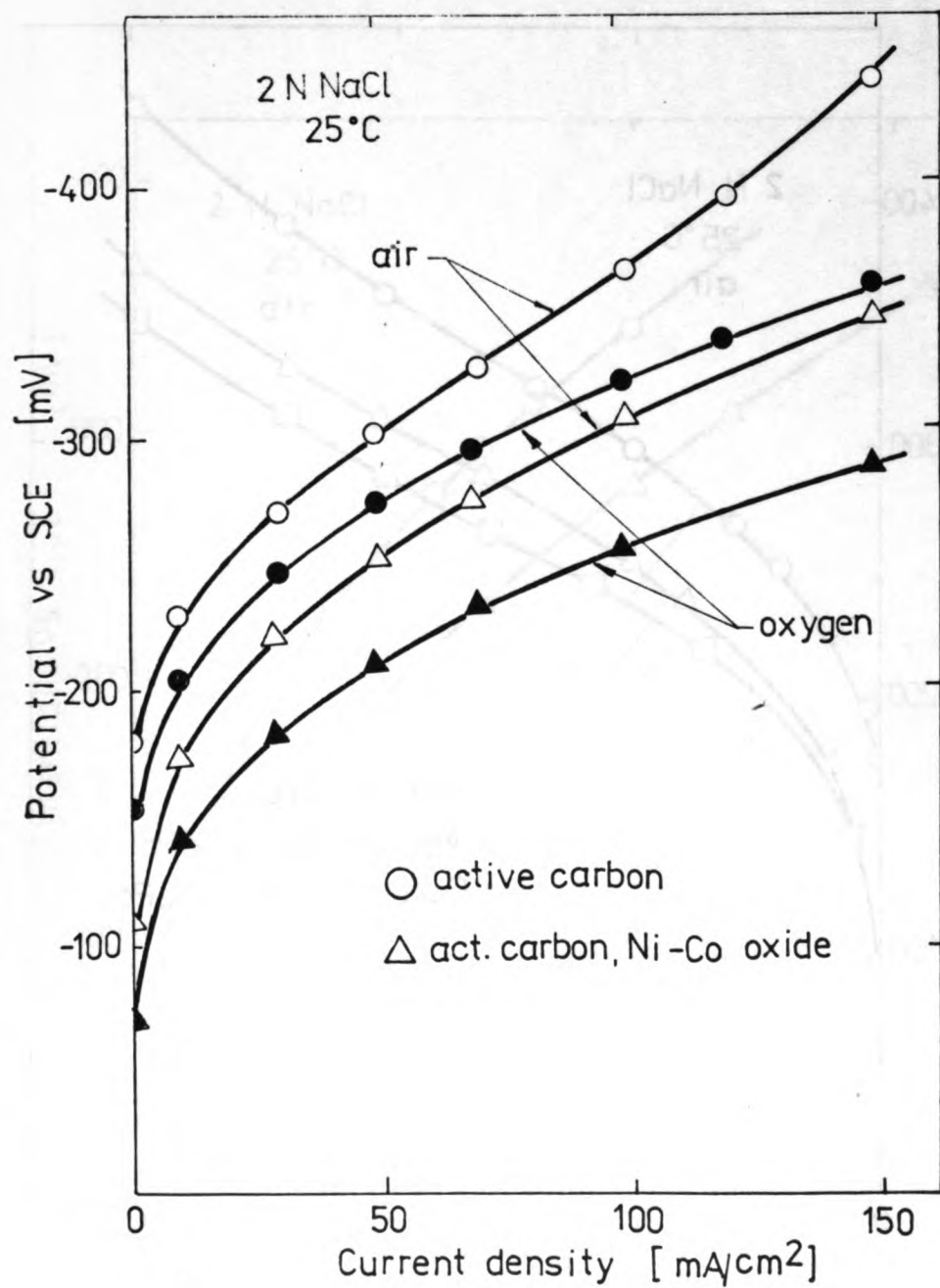
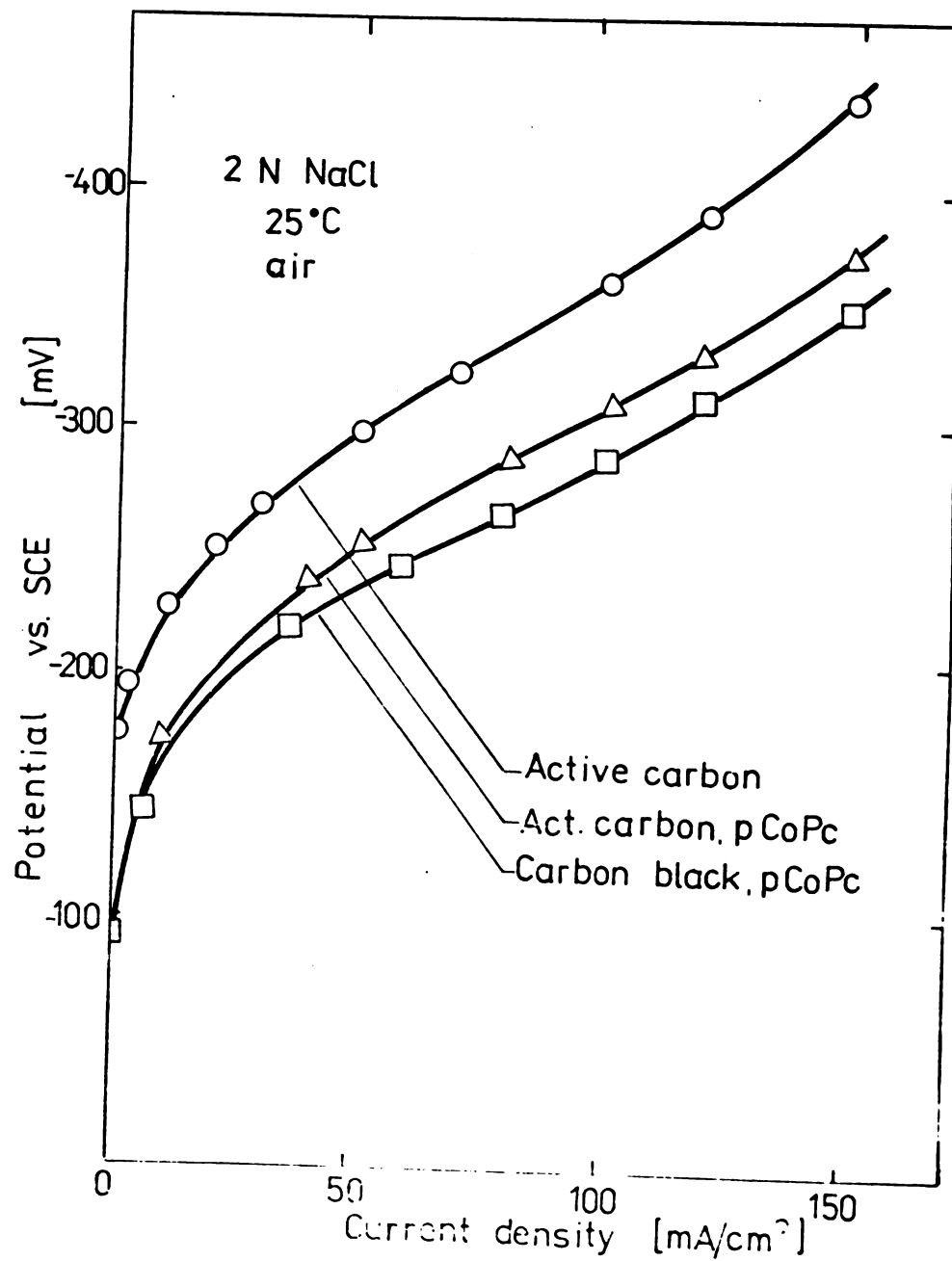


Fig. 7



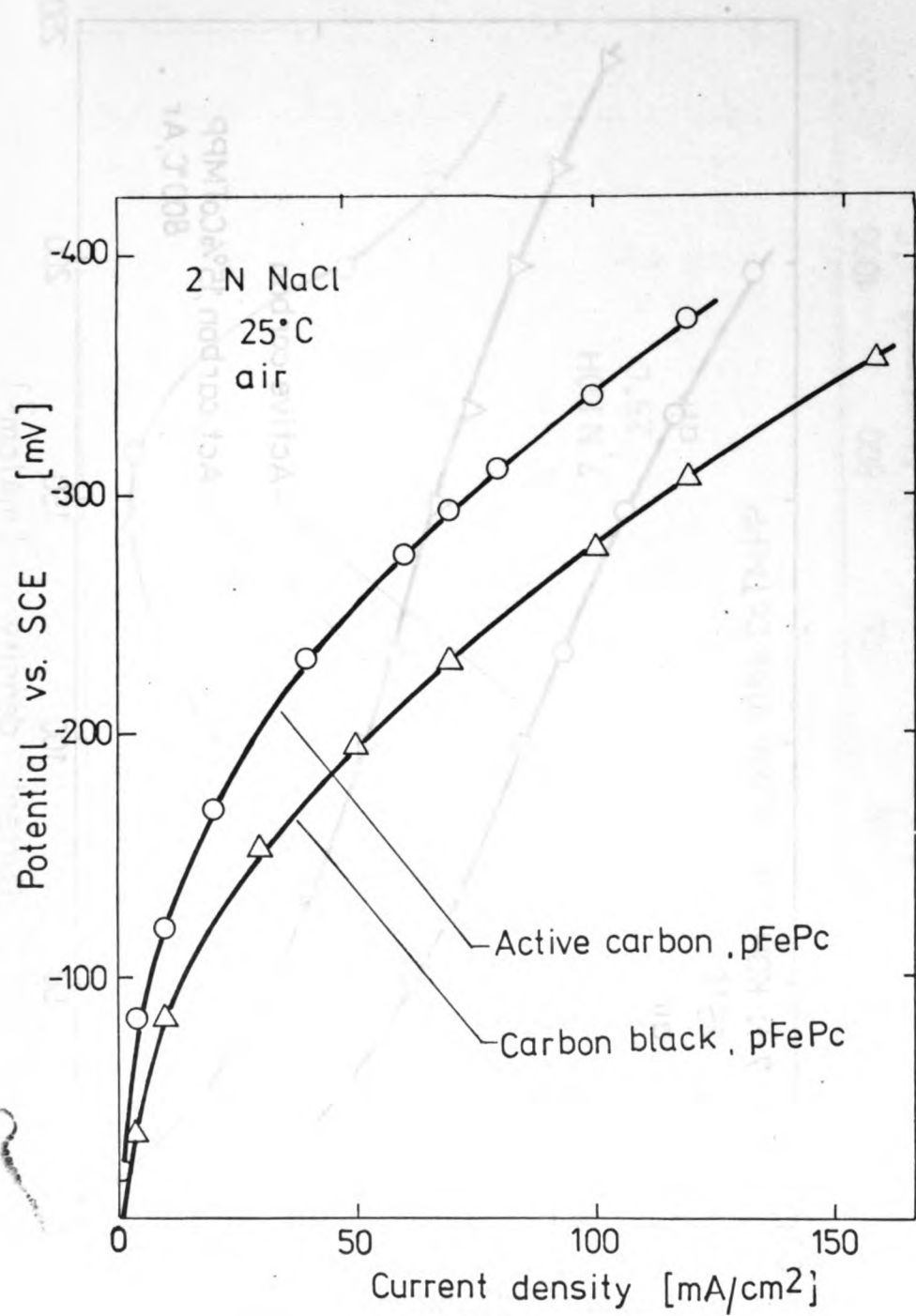
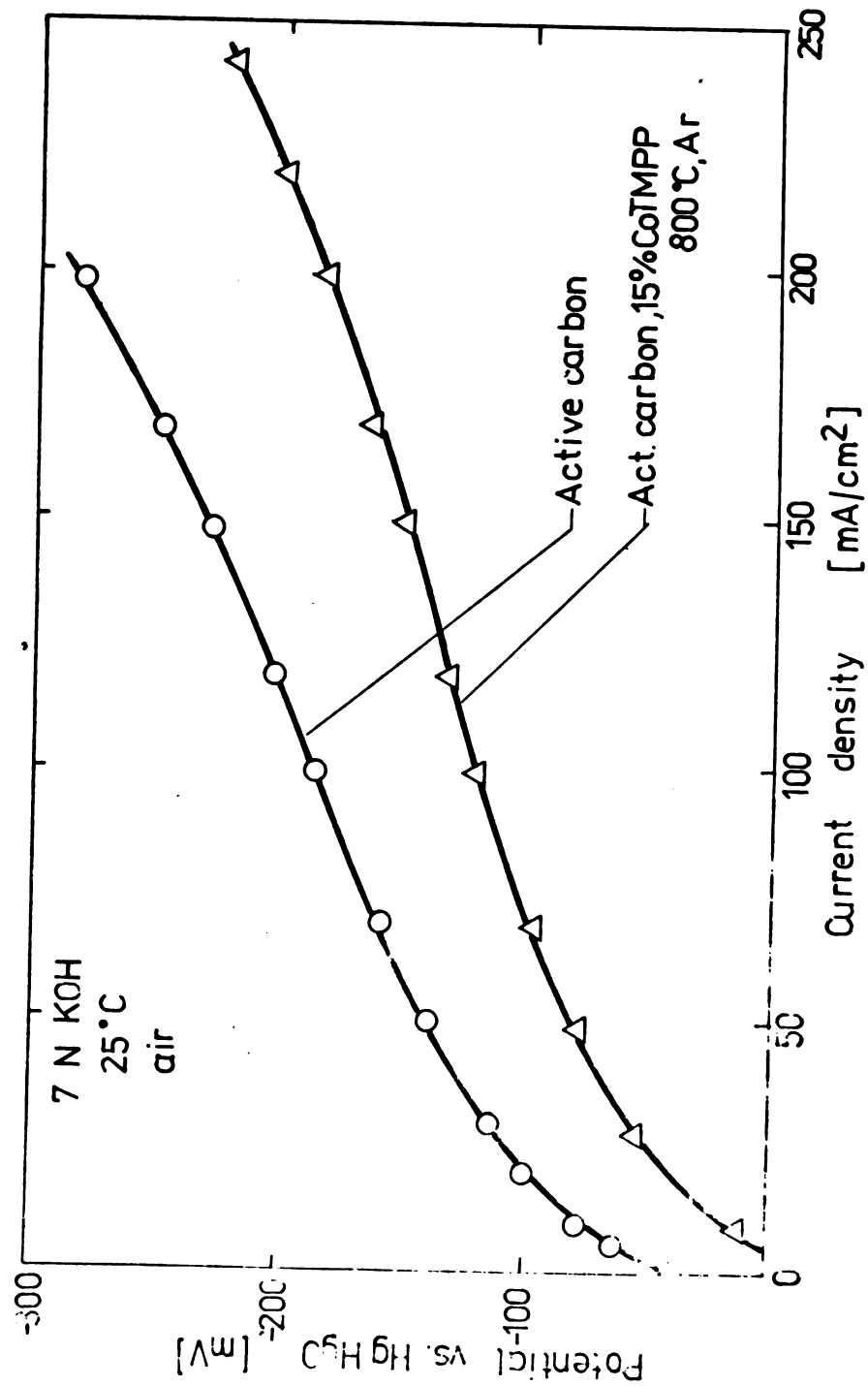
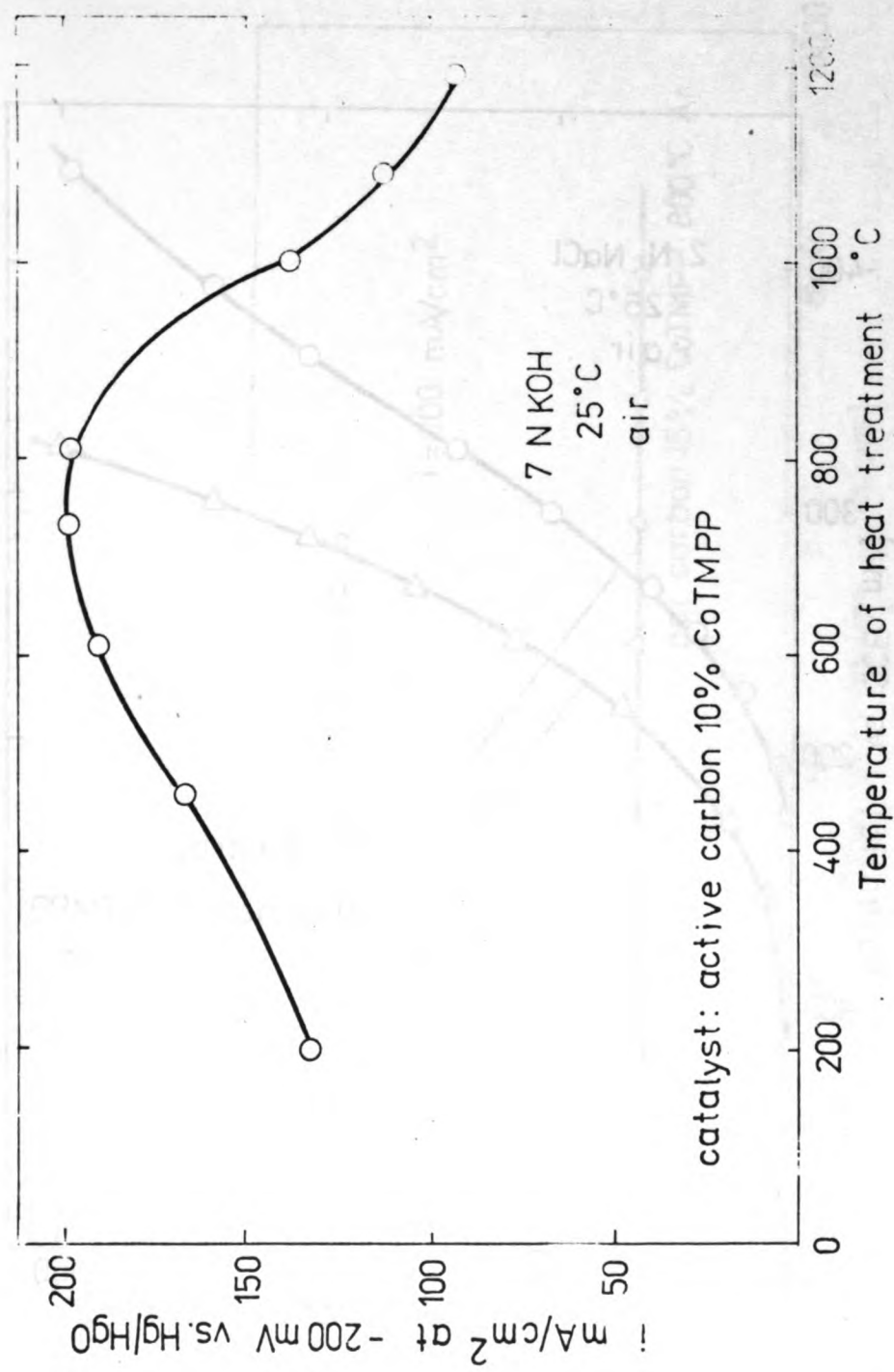


Fig. 9





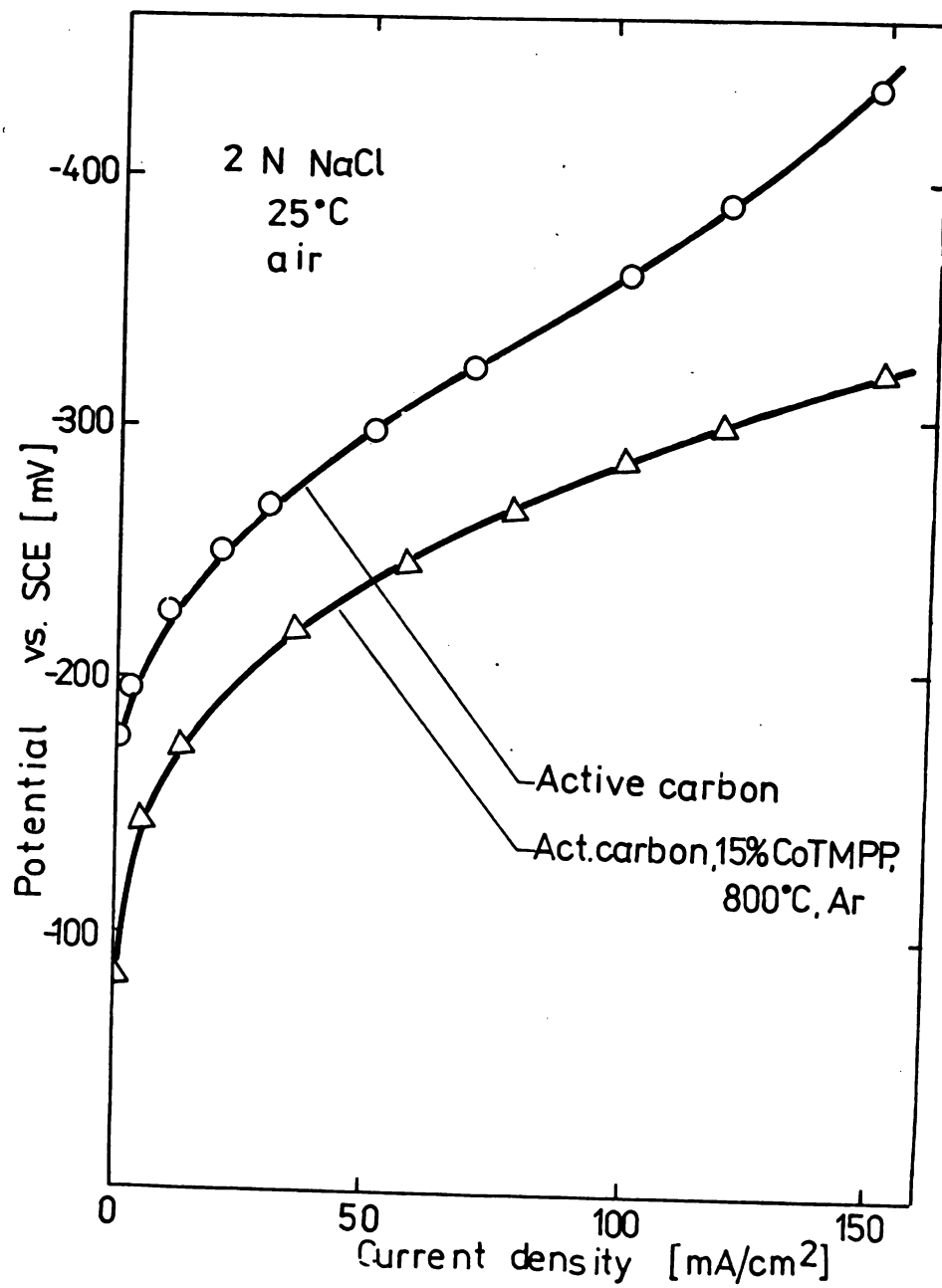


Fig. 17

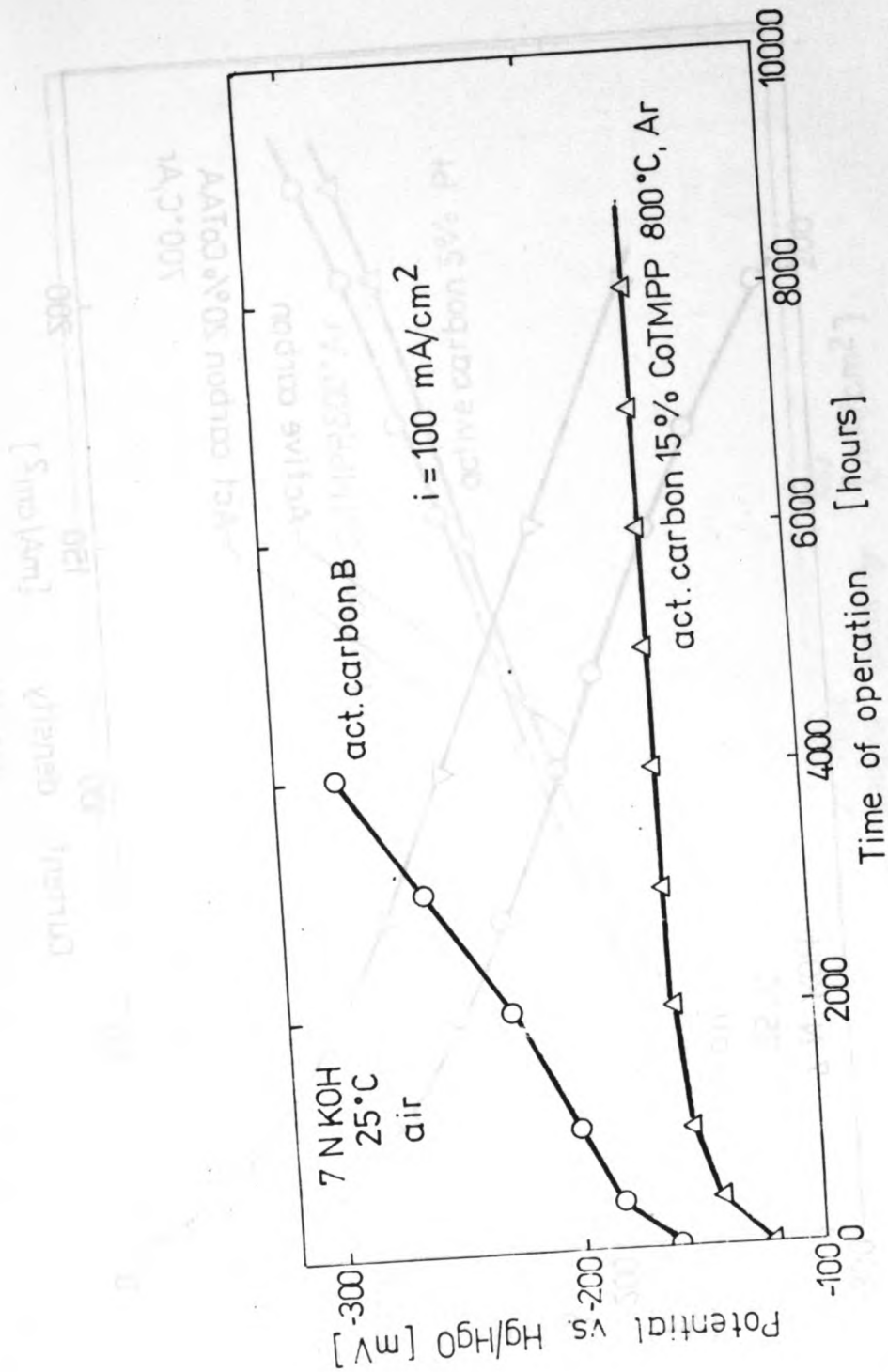


Fig. 13

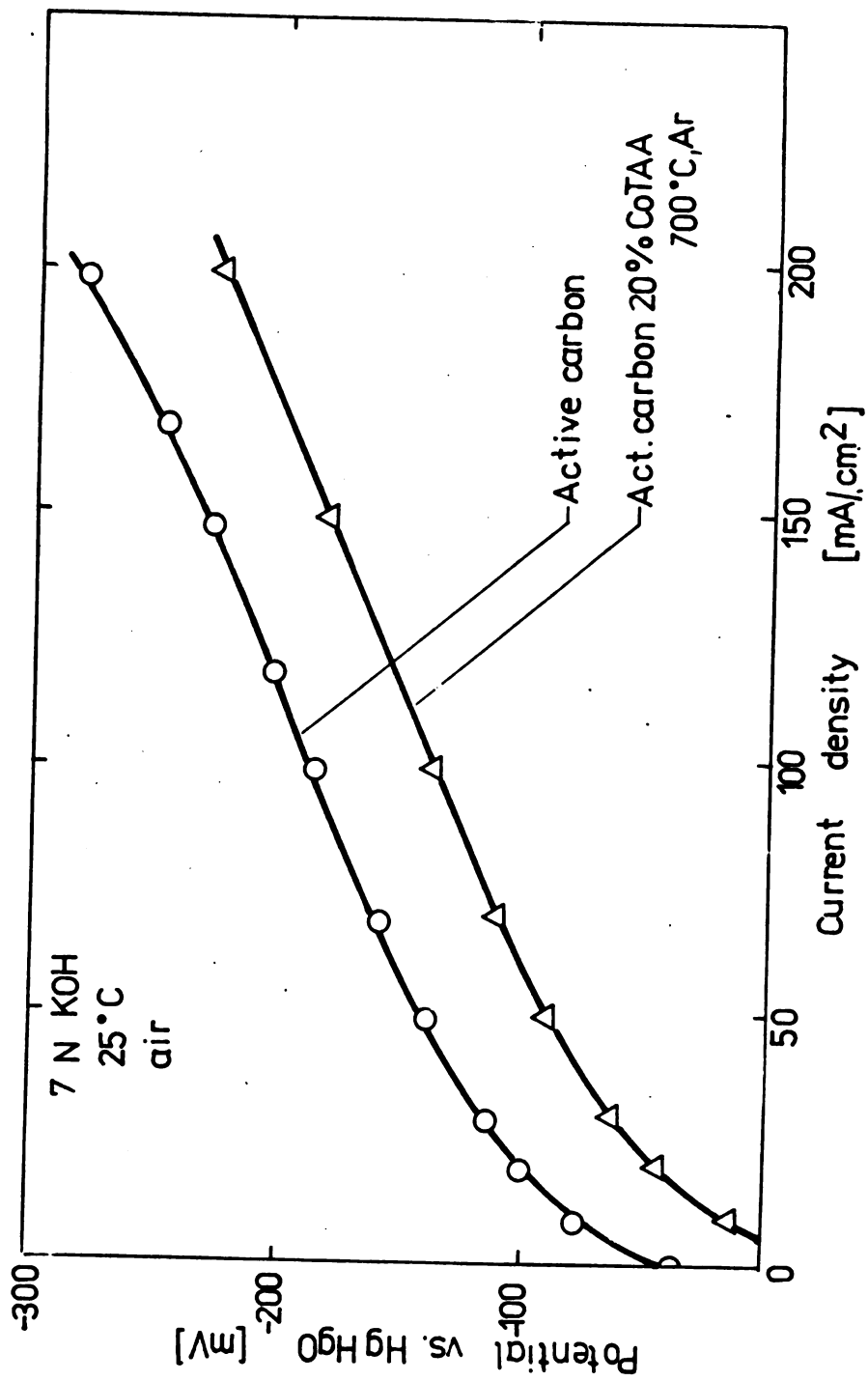


FIG. 14

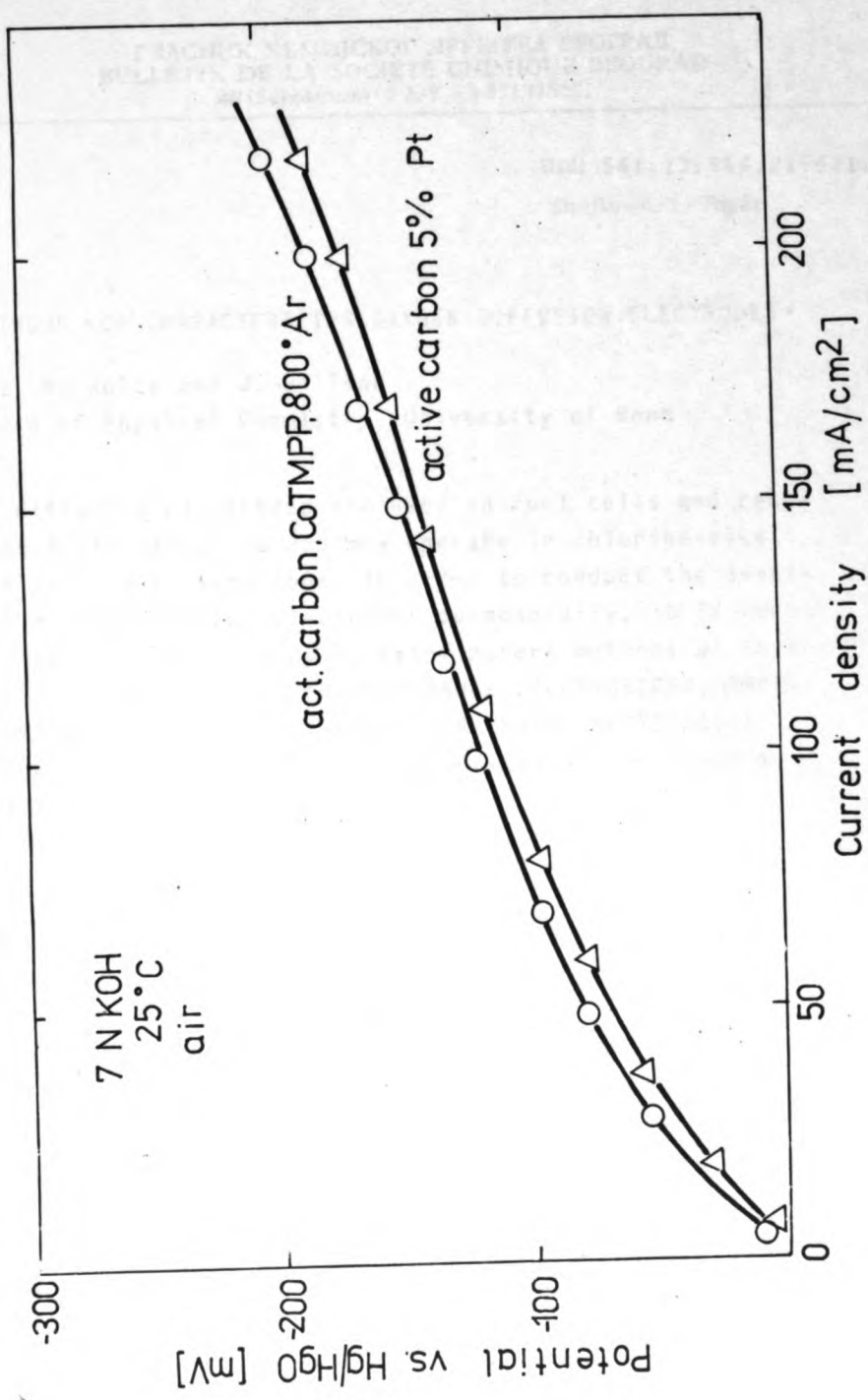


Fig. 15

UDC 541.13:546.21:621.352

Conference Paper

NEW METHODS FOR CHARACTERIZING OXYGEN DIFFUSION ELECTRODES*

F. Barz, R. Holze and J. Willsau

Institute of Physical Chemistry, University of Bonn

Oxygen diffusion electrodes are used in fuel cells and reactive metal/air batteries and may operate in chlorine-alkali electrolysis cells very soon. In order to conduct the development of these porous electrodes purposefully, it is necessary to gain information by applying modern methods of investigation. Three of them, the MÖSSBAUER SPECTROSCOPY, IMPEDANCE MEASUREMENTS and ELECTROCHEMICAL MASS SPECTROSCOPY will be discussed in the following. Of course our presentation cannot be complete.

I. MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF FePc ADSORBED ON HIGH SURFACE AREA CARBON ELECTRODES

Recently it has been demonstrated /1/, that the Mößbauer spectroscopy can be utilized for studying the relationship of the physical state and chemical characterization of FePc adsorbed on high surface area carbons with the electrocatalytic activity for oxygen reduction.

Applying γ -spectroscopy in the range of 10 to 100 keV it has to be taken into consideration that the natural line width is extremely sharp: $\Delta\nu/\nu$ is in the order of 10^{-13} .

* Contributed paper at the Second International Workshop on Reactive Metal-Air Batteries (Belgrade), September 3-4, 1982, Belgrade, Yugoslavia

The basic components necessary for Mößbauer spectroscopy are:

- recoil-free γ -ray source
- absorber, containing the same kind of nuclei as the source,
- detector for γ -quanta transmitted through the absorber,
- drive system (in most cases applied to the source), which allows to vary the γ -energy by the Doppler effect.

In principle the Mößbauer spectroscopy allows to detect the hyper fine interactions between the nucleus and the orbital electrons. The main hyperfine interactions and corresponding effects are:

- (a) electric monopole interaction (isomer shift)
- (b) magnetic dipole interaction (nuclear Zeeman effect)
- (c) electric quadrupole interaction (quadrupole splitting).

The study of the hyperfine coupling mechanisms is of great significance regarding information about electron- and spin-density distributions.

In the above mentioned FePc investigations ^{57}Fe nuclei have been used as source and as absorber. Fig. 1 shows the decay scheme of ^{57}Fe including the parent nuclei ^{57}Mn or ^{57}Co , in a simplified form.

Advantageously, the ^{57}Fe -system can be used at room temperature. This is possible because of two facts entailing a relatively high probability of absorption: at first, the energy difference between the ground level and the first excited state (14.4 keV) is relatively low and secondly, the coupling of the nuclear spin with the magnetic field at the site of the nucleus is relatively strong.

Besides ^{57}Fe , more than 75 isotopes /2/ have been used in Mößbauer spectroscopy experiments, but in most the cases temperatures are necessary, which are far below the range of interest of electrocatalysis.

The FePc-carbon samples were prepared by dissolving FePc in pyridine and adding carbon in small quantities to the solution in an ultrasonic bath. For the two experiments reported here, the solvent was removed by evaporation under vacuum or

boiled off at about 85°C, respectively. Finally the samples were dried by heating in a quartz tube under continuous flow of He, H₂ or a mixture of both. In general the samples treated with H₂ showed a better stability in the electrochemical operation than those heated under inert gas flow.

The Mößbauer spectra of two identically prepared samples of 15 % w/w FePc on XC-72 (Cabot Co.) can be seen in Fig. 2a, one sample being treated with He at 420°C (curve A) and the other with H₂ at 420°C (curve B). The spectrum of the He treated sample shows two clearly defined doublets: the inner (smaller) one can be assigned to ⁵⁷Fe in FePc interacting "in some fashion" with the carbon support, and the outer doublet to ⁵⁷Fe in bulk monomeric FePc. A similar spectrum is obtained for the H₂ treated sample, but this contains additional lines which indicate the existence of metallic Fe particles of at least 50-100 Å diameter.

Fig. 2b presents the spectra of two samples treated in a He atmosphere (curve C) and a H₂ atmosphere (curve D) at 420°C; the pyridine was boiled off at 85°C before, in contrast to Fig. 2a.

Both samples show a pronounced inner doublet and a (very) weak outer one, reflecting a stronger interaction between the FePc and the substrate and a much smaller amount of crystalline FePc in comparison to the sample of curve A in Fig. 2a.

In order to correlate the results obtained by Mößbauer spectroscopy with the activity for the electrochemical reduction of O₂ the potential was measured vs. the current density in 9M NaOH solution at 85°C for samples corresponding to curve B in Fig. 2a (H₂, 420°C) and curve D in Fig. 2b (H₂, 420°C, pyridine boiled off at 85°C). The results are shown in Fig. 3 and demonstrate a higher activity of the sample containing a high amount of crystalline FePc and a small amount of FePc interacting with the substrate. Furthermore the same sample showed a faster recovery of the potential upon interruption of the current.

The main and more general statement resulting from these investigations is, that the electrochemical activity can be associated to a great extent with the bulk dispersed material and not with adsorbed species in monolayer form.

II. IMPEDANCE MEASUREMENTS AT POROUS OXYGEN ELECTRODES

Because of the high active surface area and the complex structure of porous electrodes the impedance technique is the only electrochemical method by which an extensive set of kinetic data and some information about the structure of the electrode can be obtained. Other methods - if applicable at all - supply few details only. In recent years several authors /3/ report on the effort to apply the impedance technique to porous oxygen electrodes.

In our laboratory at the Bonn University the impedance of oxygen/air electrodes as used in fuel cells and reactive metal/air batteries has been investigated in the range of 1 mHz to 10 kHz /4/. The electrodes were prepared as teflon-bonded carbon or platinized carbon gas diffusion electrodes. The measurements were performed in a potentiostatic three electrode arrangement, a Solartron 1172 Frequency Response Analyzer being connected to the potentiostat (Wenking PCA 72 M). The amplitude of the sinusoidal voltage was 5 mV_{eff}. The results were plotted directly in the complex impedance plane by an HP 7035 XY-plotter. Besides of this, frequency, real and imaginary part of the impedance were stored on punch cards and evaluated by an appropriate program on the IBM 370/168 computer to give the electrolyte resistance and the double layer capacitance.

The cell was made of lucite, its dimensions were about 5x5x7 cm³. The wall at one side was prepared to place an oxygen diffusion electrode of 1 cm² surface area, exchangeably. A saturated calomel electrode was used as reference electrode. The surface area of the counter electrode (Pt, cylindrical shape) was 24 cm². The electrolyte was either a 3M NaCl or a 6M KOH solution.

In Fig. 4 the equivalent circuit after Drossbach /5/ is depicted, which contains impedance elements representing the steps of the oxygen reduction.

Fig. 5 shows the experimental impedance plots of a teflon-bonded C(Pt) electrode (prepared of 20% w/w Pt-carbon, Heraeus), fed with air in 3M NaCl solution. The size of the curves decreases with increasing current density in accordance with the decreasing slope dU/dI in the original U/I plots. The analysis of the impedance curve for $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ yields:

$$\begin{aligned} R_{ct} &= 30 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 & j_0 &= 425 \text{ mA/cm}^2 \\ C_{dl} &= 2.2 \text{ mF/cm}^2 \\ R_{ad} &= 160 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 & C_{ad} &= 130 \text{ mF/cm}^2 \\ Z_d(O_2) &= 1.11 \Omega\text{cm}^2 & Z_d(OH^-) &= 0.5 \Omega\text{cm}^2 \end{aligned}$$

The numbers for R_{ct} (and hence j_0), C_{dl} , R_{ad} and C_{ad} do not change with the current density applied (up to 50 mA/cm^2), whereas the diffusion impedances Z_d decrease significantly with increasing current density, according to the theory of the Nernst diffusion layer.

Under a constant load of 25 mA/cm^2 the double layer capacity decreases by about 30% and the exchange current density by about 25% within 90 hours of operation. Besides a corrosive attack of the catalyst by the oxygen reduction products, the degradation of the performance of the electrode is partially due to nitrogen blanking. This follows immediately from the partial recovery of the electrode, obtained by feeding the electrode with pure oxygen for a short time (removing the "nitrogen blankets").

Fig. 6 shows the experimental impedance plots of an active carbon electrode (prepared of Norit BRX active carbon) in 6M KOH solution. From the curve for 20 mA/cm^2 we obtained:

$$\begin{aligned} R_{ct} &= 58 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 & j_0 &= 220 \text{ mA/cm}^2 \\ C_{dl} &= 9.4 \text{ mF/cm}^2 \\ R_{ad} &= 150 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 & C_{ad} &= 340 \text{ mF/cm}^2 \\ Z_d(O_2) &= 1.13 \Omega\text{cm}^2 & Z_d(HO_2^-) &= 0.17 \Omega\text{cm}^2 \end{aligned}$$

The slope dU/dI computed from the impedance plots turned out to be in good agreement with the numbers directly obtained from the corresponding U/I plots. This corroborates the quality of the equivalent circuit used as well as the feasibility of the experimental technique.

So far, we can state the following results obtained by our impedance analysis:

In the case of teflon-bonded electrodes, the loss of activity for the oxygen reduction with time runs parallel to a decrease of the active surface area, which is due to nitrogen blanking, corrosion of the supporting carbon and a decrease of the platinum surface area in the reaction zone of the porous electrode.

For C(Pt) electrodes the charge transfer and adsorption resistance (R_{ct} and R_{ad}) are relatively small in comparison with the diffusion impedances of oxygen and the corresponding reduction product. Taking the "real" surface area of the electrode into account, the exchange current densities are relatively high, probably due to a remarkable amount of H_2O_2 production at carbon as well as at platinum.

Variations of the fabrication procedure of the electrode (platinum loading, teflon content, pressure, drying temperature) show significant influence on the kinetic parameters. The results can be fitted into a working model of these electrodes /4/.

In alkaline electrolyte solution the charge transfer resistance of the active carbon catalyst is comparable with that of C(Pt); in neutral electrolyte these electrodes are less effective due to the low, pH-depending activity of the active carbon. The relatively high exchange current density in alkaline electrolyte, together with the surface concentration of the reaction products, which can be calculated from the diffusion impedance $Z_d(HO_2^-)$, confirm the assumption that the primary reduction product is HO_2^- which decomposes to water and oxygen.

III. ELECTROCHEMICAL MASS SPECTROSCOPY

Investigations of electrochemical reactions involving volatile intermediate or final products allow the on-line application of mass spectroscopy /6/. The key of this method is a gas diffusion electrode through which the volatile particles enter the inlet of the ionization chamber of the mass spectrometer. By this means the mass intensity of a special product can be studied during a cyclic voltammogram or as a function of time.

The porous electrode which may consist of active carbon, platinized carbon or porous platinum e.g., is mechanically supported by a glass frit covered by an appropriate teflon membrane. A screw cap technique has been developed in our group, recently /7/, by which the disc shaped electrode can be exchanged very easily; now it is also possible to use technical type electrodes.

The principal applicability of this method could be demonstrated by evolving hydrogen at a porous platinum electrode and recording the corresponding mass intensity: the mass signal turned out to be perfectly proportional to the production rate, given by the current density, up to 8 mA/cm^2 .

The response of the mass spectrometer to a change of the current at the electrode is rather fast. A given hydrogen signal intensity of the mass spectrometer I_0 drops down to the fraction I_0/e after :

- a) $T_1 = 50 \text{ ms}$, if the current at the electrode is switched very fast from -2 mA/cm^2 (cathodic) to $+15 \text{ mA/cm}^2$ (anodic),
- b) $T_2 = 600 \text{ ms}$, if the hydrogen evolution is just terminated by stopping the cathodic current.

T_1 represents the time needed for diffusion from the vacuum side of the electrode through the teflon membrane into the mass spectrometer, and T_2 the time for diffusion from the inner parts of the electrode into the mass spectrometer.

Consequently, taking cyclic voltammograms with scan rates of 5 to 10 mV/s and plots of the mass intensity MI versus the potential φ , the delay of the mass signal is only 3 to 6 mV.

Fig. 7 shows MI_{32}/φ plots of a platinized and an active carbon electrode in 1M KOH and 0.5M H_2SO_4 , respectively, both electrolytes being saturated with oxygen. The plot presents the rate of oxygen (mass 32) passing the electrode as a function of the varying potential. As expected, the different activities for the oxygen reduction show up very pronounced.

The different reaction mechanisms of the oxygen reduction at C(Pt) and active carbon can be demonstrated easily by an indirect method (c.f. Fig. 8). Using 1M KOH saturated with oxygen and applying a potential of 750 mV/RHE, the mass (32) signal runs along the noise level as the oxygen diffusing from the interior of the electrolyte to the electrode is completely reduced. Then, raising the potential to 1100 mV/RHE, the oxygen signal shows remarkably different behavior for C(Pt) and active carbon:

- in the case of C(Pt) the oxygen signal grows continuously within a few seconds to the steady state level of the maximum rate of oxygen passing the electrode, whereas
- in the case of active carbon the mass (32) signal overshoots this level significantly for a short time, indicating that there is an oxygen reduction product (HO_2^-) created at 750 mV/RHE and oxidized to oxygen again at 1100 mV/RHE, thus enhancing the oxygen mass signal immediately after the potential step.

Fig. 9 presents the potential dependent production rates of CO_2 (MI_{44}) and CO (MI_{28}) for C(Pt) and active carbon. In the case of active carbon the CO_2 signal starts to raise from the noise level rapidly between 900 and 1250 mV/RHE. The CO signal behaves similar, but it is much lower. In the case of C(Pt) there is no CO production and the CO_2 signal shows two distinct peaks at about 800 and 1050 mV/RHE, before the production rate accelerates markedly at 1250 mV/RHE.

Further cycling of the electrode between 125 and 1250 mV/RHE does not only decrease the intensity of both the peaks at 800 and 1050 mV but also the activity for hydrogen production. Both effects were experimentally found to occur in a

linear relationship to each other /7/. Because of this and as the CO₂ peaks show up in the case of C(Pt) only, the process related to the CO₂ peaks was interpreted as the oxidation of carbon next to the platinum catalyst grains /7/. By this effect the mechanical and hence the electrical contact between the platinum particles and the carbon support might deteriorate or even get lost, so that the catalytically active surface area would decrease.

The three methods roughly outlined in this contribution demonstrate, that there is a variety of methods for investigating and characterizing oxygen diffusion electrodes - tools which are necessary for further improvement.

References

- /1/ D.A.Scherson, S.B.Yao, E.Yeager, J.Eldrige, M.E.Kordesch, R.W.Hoffmann; Spring Meeting of the ECS, Montreal 1982, Ext.abstr.no. 359
- /2/ A.H.Muir, Jr., K.J.Ando, H.M.Coogan; Mössbauer Effect Data Index, 1958-1965 (Interscience, New York, 1966)
J.G.Stevens, V.E.Stevens; Mössbauer Effect Data Index, 1969-1973 (Adam Hilger, London)
- /3/ R.de Levie; Advances in Electrochemistry Vol.6, p.329, New York 1967
D.Drossbach, H.Hoff Electrochimica Acta 14 (1969) 101
D.W.Wabner, Metalloberfläche, Angew.Electrochemie 28 (1974) 21
K.Mund; Siemens Forsch.-u.Entwickl.-Ber. 5 (1976) 209
- /4/ R.Holze; Dissertation, Bonn 1982
- /5/ D.Drossbach; Electrochimica Acta 11 (1966) 667
- /6/ O.Wolter, Ch.Giordano, J.Heitbaum, W.Vielstich; Proc. Symp. Electrocatalysis (W.E.O-Grady, P.N.Ross, Jr., F.G.Will, eds.) Vol.82-2, p.235, El.Chem.Soc, Pennington 1982
- /7/ J.Willsau, Diplomarbeit, Bonn 1982

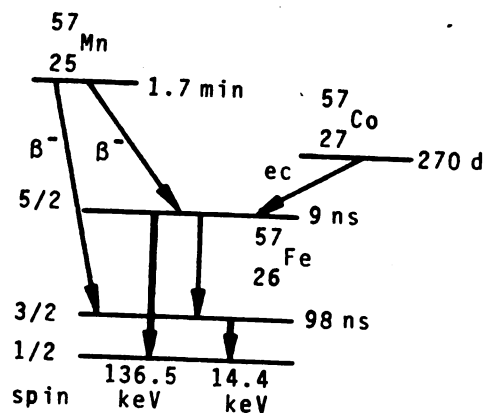
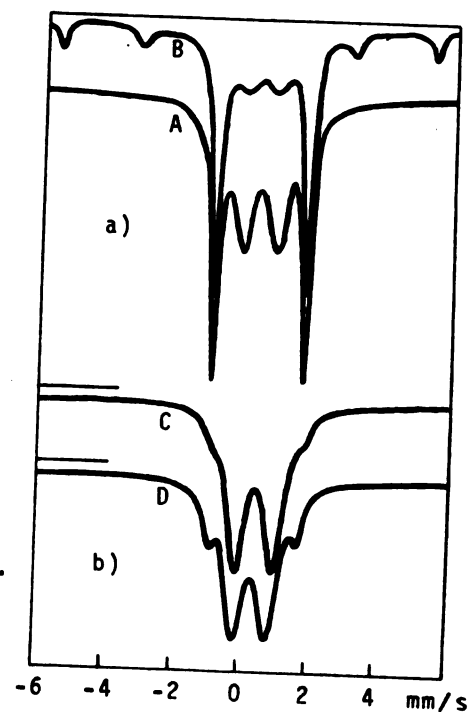


Fig. 1
Simplified decay scheme of ^{57}Fe ; β^- and ec: decay by β^- emission and electron capture, resp., perpendicular arrows: γ emission

Fig. 2

Fig. 2a: Mößbauer spectra of two samples treated with He at 420°C (curve A) and H_2 at 420°C (curve B), resp.

Fig. 2b: Mößbauer spectra of two samples with pyridine boiled off at 85°C , then treated with He at 420°C (curve C) and H_2 at 420°C (curve D), resp.



E / V vs. Hg/HgO

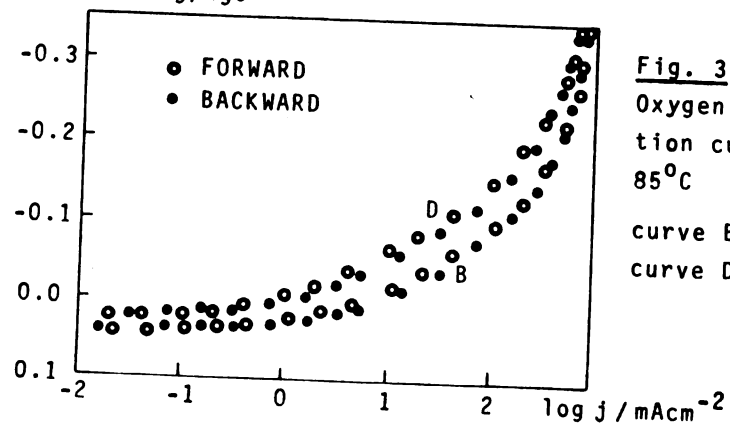


Fig. 3
Oxygen reduction polarization curves in 9M NaOH at 85°C
curve B $\hat{=}$ sample B of Fig. 2
curve D $\hat{=}$ sample D of Fig. 2

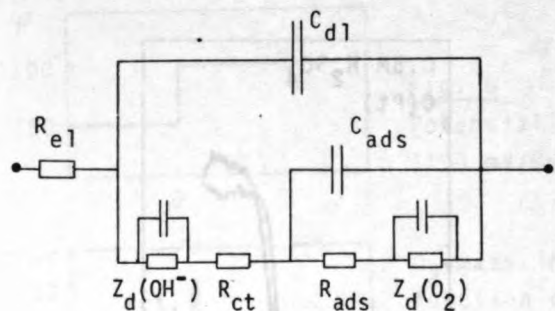


Fig. 4
Equivalent circuit after
Drossbach

subscripts:
 el = electrolyte
 dl = double layer
 ads = adsorption
 ct = charge transfer
 d = diffusion

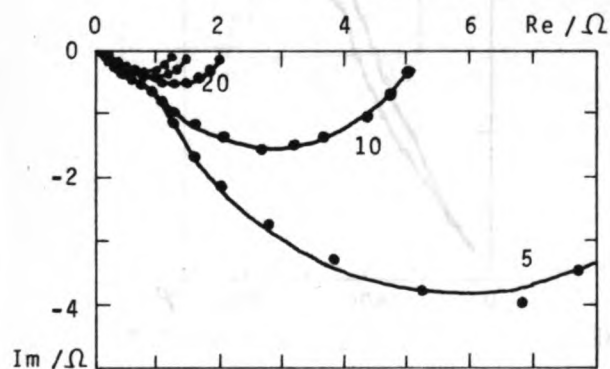


Fig. 5
Impedance plots of an air
fed teflon-bonded C(Pt)
electrode in 3M NaCl, for
current densities of:
5, 10, 20, 30, 50 mAcm⁻²

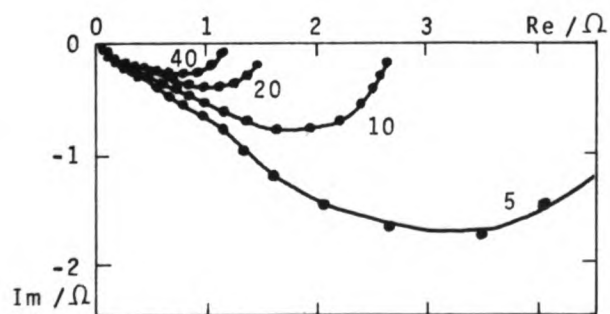


Fig. 6
Impedance plots of an air
fed teflon-bonded active
carbon electrode in 6M
KOH, for current densities
of: 5, 10, 20, 40 mAcm⁻²

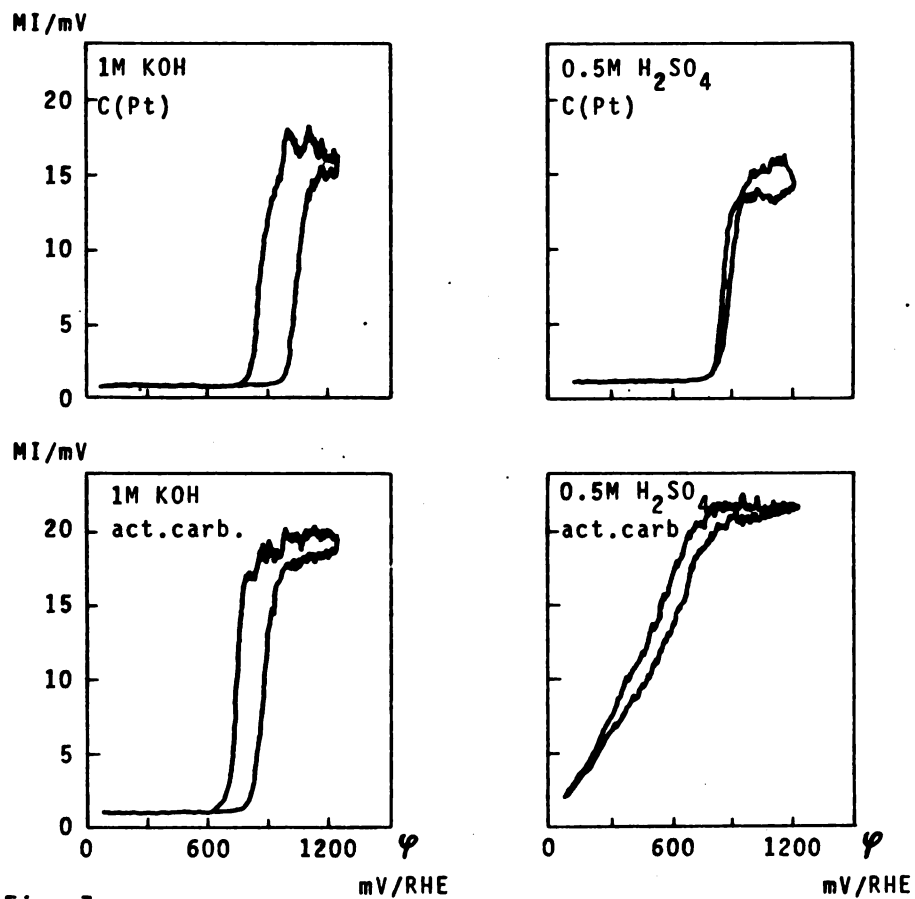


Fig. 7

O_2 -mass intensity MI in mV as a function of potential ψ in mV/RHE, for a platinized and an active carbon electrode in 1M KOH and 0.5M H₂SO₄, resp.; electrolyte saturated with O_2 ; scan rate: 6.25 mV/s

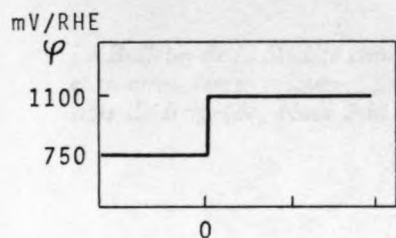
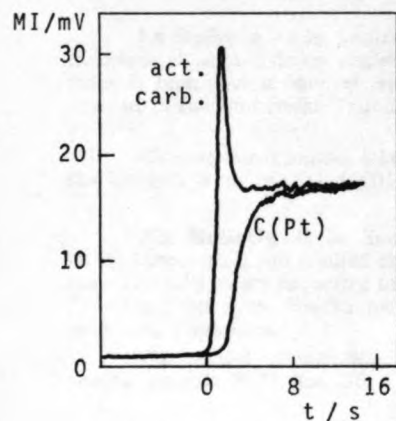


Fig. 8

Potential step from 750 mV to 1100 mV/RHE at $t=0$ and



O_2 -mass intensity MI in mV as a function of time (in seconds) for a platinized and an active carbon electrode in 1M KOH, saturated with O_2 ; scan rate: 6.25 mV/s

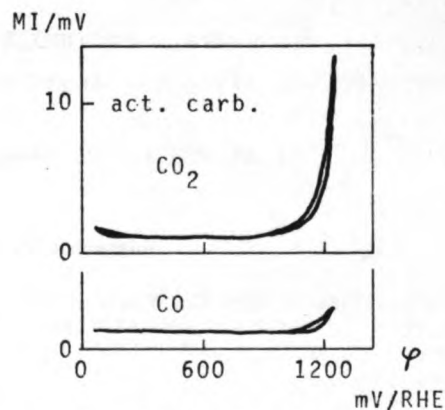
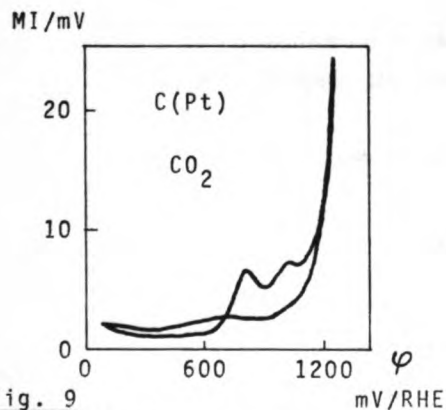


Fig. 9

CO_2 - and CO -mass intensity in mV as a function of potential in mV/RHE for a platinized and an active carbon electrode in 0.5M H_2SO_4 , saturated with O_2 ; scan rate: 6.25 mV/s

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 Хемичког друштва Београд публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 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 de ce numéro: DRAGUTIN DRAŽIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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

R. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M.
MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČE-
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ



CONTENTS

Preface	S 3
<i>D. M. Dražić and A. R. Despić</i> : Electrochemistry of aluminium in aqueous solutions	S 5
<i>F. Barz and W. Vielstich</i> : Hydrogen evolution during open-circuit corrosion and anodic polarization of Al, Mg and Li	S 37
<i>E. L. Littauer</i> : Electrochemistry of lithium in aqueous electrolytes	S 49
<i>Ch. Fabjan, Kh. El.-Khalaf and M. Jaskula</i> : The electrochemistry of magnesium (The anodic behaviour of magnesium in aqueous solutions)	S 83
<i>Ya. M. Kolotyrkin and G. M. Florianovich</i> : Chemical dissolution of metals	S 125
<i>G. Perrault</i> : A review of the thermodynamics of subvalent ions (Al ⁺ , Mg ⁺) and hydrides equilibrium	S 155
<i>C. D. S. Tuck, G. M. Scamans and M. A. Lunn</i> : The use of electron microscopy and ESCA in the study of aluminium electrochemistry and corrosion	S 221
<i>W. Schneider and K. Wiesener</i> : Magnesium and aluminium anodes in alkaline-electrolyte batteries	S 241
<i>E. L. Littauer, R. P. Hollandsworth and D. J. Levy</i> : Rapidly refuelable aluminium-air battery	S 259
<i>N. S. Lidorenko, N. E. Dmitrenko and V. P. Kasyura</i> : The present state and prospects in the realization of aluminium-air traction batteries for electric vehicles	S 279
<i>N. Størkersen</i> : Anodic and cathodic reaction rates for Al-Sn alloys in neutral solutions	S 285
<i>A. R. Despić and D. M. Dražić</i> : Developments in aluminium-air batteries in neutral electrolytes	S 299
<i>I. Iliev</i> : Air electrodes for aluminium-air batteries	S 317
<i>F. Barz, R. Holze and J. Willsau</i> : New methods for characterizing oxygen diffusion electrodes	S 339