

---

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>



QD  
1  
\$47

Srpsko

GHDBAX 49 (1) C-1—C-140 (1984)  
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 1 NO



БЕОГРАД

1984

PHYSICAL SCIENCE

APR 18 1984

LIBRARY

Digitized by Google

*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 трошкова издавања 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, 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

**Редактор ове свеске:** ТЕОДОР АСТ

**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. ШЕЉПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО „Србија“. Мије Ковачевића 5, Београд

**XXVI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА  
СР СРБИЈЕ**

\*

**26<sup>th</sup> ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN  
CHEMICAL SOCIETY**

**НА  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ  
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ  
18—20. јануара 1984.**

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

# 1. НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

СВКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

## NH-SP. A PRIORI ПРОРАЧУН ФАЗНИХ ДИЈАГРАМА СМЕША СТОПЉЕНИХ САЛИ СА ЗАЈЕДНИЧКИМ АНИОНОМ

И. Ј. Гал

*Природно-математички факултет, Београд*

Разрађен је један модел за јонске интеракције у бинарним смешама растопа соли који омогућава теоријско израчунавање хемијских потенцијала компонената. При том се користе следеће физичке величине за сваку компоненту: стандардна енергија кристалне решетке, збир јонских полупречника катјона и анијона, латентна топлота топљења и тачка топљења.

Модел који важи за електрички симетричне и асиметричне соли употребљен је за а priori прорачун фазних дијаграма бинарних система  $\text{LiF} - \text{NaF}$ ,  $\text{LiF} - \text{KF}$ ,  $\text{NaF} - \text{KF}$ ,  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{CsCl}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{MgF}_2$  и  $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2$ .

Исти модел и метод прорачунавања проширен је на тернерне адитивне системе соли и примењен за а priori прорачун фазних дијаграма система  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$ ,  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{SrF}_2$ ,  $\text{NaF} - \text{KF} - \text{SrF}_2$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Израчунати и експериментални (публиковани) фазни дијаграми су упоређени и дискутовани са гледишта основних поставки модела и домета његове примене.

А priori израчунавање фазних дијаграма описаном методом може се лако извести помоћу рачунара користећи релативно једноставан програм. Детаљан и комплетан увид у фазну равнотежу уз издавање резултата у облику табела и/или графички траје неколико минута.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### NH-1. ПАРАМЕТРИЗАЦИЈА NMR ХЕМИЈСКИХ ПОМАКА МЕТАЛНОГ ЈОНА У d-КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Н. Јуранић

*Природно-математички факултет, Београд*

NMR хемијски помак металног јона у комплексима кобалта(III), рутенијума(II), родијума(III) и платине(IV) изражени су параметрима метала и лиганата. Применом предложене параметризације могу се израчунати

хемијски помаци металног јона са тачношћу која омогућава аналитичку примену. На изглед супротни трендови хемијских помака код комплекса метала класе А и класе В успешно су обједињени. Анализа параметара лигананда показује да се лиганди који садрже као лигатор елемент из друге периоде периодног система могу поређати према величини заклањања металног јона у *магнетнохемијску серију лигананда*.

## NH-2. КРИСТАЛОХИДРАТИ $H_2[FeF_6] \cdot xH_2O$ , $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$ И $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$ И ЊИХОВО ПОНАШАЊЕ У ВОДЕНИМ РАСТВОРИМА

В. Шћепановић, С. Маринковић и С. Радосављевић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд и Рударско-геолошки факултет, Београд*

Упаравањем раствора киселина добијени су кристалохидрати:  $H_2[FeF_6] \cdot xH_2O$ ;  $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$  и  $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$ . Кристалохидрати кобалта и никла се лако растварају у води, а кристалохидрат гвожђа се раствара делимично, уз појаву жутог талога. У ацетону су сва три кристалохидрата практично нерастворни. Поновним упаравањем водених раствора кристалохидрата добијени су нови кристалохидрати, за које је ИЦ-анализом утврђено да су „акватизирани“, тј. да су  $F^-$  јоновима из комплексних јонова делимично замењени молекулима воде. ИЦ-спектри нових кристалохидрата показали су такође да је у знатној мери дошло и до настајања хидроксо-комплексних јонова, отпуштањем протона из аква-комплексних јонова. Акватација кристалохидрата и настајање хидроксо-комплексних јонова потврђени су и повећаном количином слободних  $F^-$  и  $H^+$  — јонова у њиховим воденим растворима.

## NH-3. СУПСТИТУЦИЈА КООРДИНОВАНИХ ЛИГАНАНДА ЧВРСТИХ МЕТАЛНИХ КОМПЛЕКСА ЛИГАНДИМА КОЈИ СЕ НАЛАЗЕ У ДРУГОЈ КРИСТАЛНОЈ РЕШЕТКИ

Т. Ј. Сабо и М. Б. Ђелап

*Природно-математички факултет, Београд*

До сада је супституција координованих лигананда металних комплекса у чврстој фази вршена загревањем претходно припремљене комплексне соли која је садржавала у спољашњој сфери лиганд којим ће се извршити супституција лигананда у унутрашњој сфери комплекса.\* Међутим, у овом раду проучавана је реактивност комплексних једињења кобалта(III) са различитим лигандима који су се налазили у другој кристалној решетки. Због тога су одговарајуће компоненте помешане и уситњене па затим држане на погодној

\* Њ. Н. Кукушкин, В. Ф. Буданова, Г. Н. Седова, „Термическе превращения координационных соединений в твердой фазе“, Издательство Ленинградского университета, Ленинград, 1981.

температури да би се извршила супституција координованих лиганада лигандом који се налазио у смеси. У неким случајевима смеша је пресовањем претворена у пилулу. На тај начин по први пут је показано да се супституција координованих лиганада у металним комплексима може извршити у чврстој фази лигандом који се налази у другој кристалној решетки.

#### НИ-4. АНАЛИЗА СИЛИЦИЈУМОВИХ ПРИМЕСА У МАГНЕТИТНОЈ ОСНОВИ КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ АМОНИЈАКА

Б. Алексић, С. Ђурић, С. Богданов, В. Косанић и М. Грујић

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, Рударско-геолошки факултет, Београд и Рудници Мајданџек, Мајданџек*

У циљу постизања оптималног садржаја силицијумдиоксида као структурног промотора у катализатору за синтезу амонијака, испитиван је фазни облик силицијумових једињења у природном магнетиту из Мајданпека који је узет за основу катализатора. Магнетном сепарацијом је снижен садржај силицијумдиоксида до око  $2,5 \pm 0,5\%$ , који се задржава и у узорцима малих грануларација у области од 74 до 7  $\mu\text{m}$ . Рендгенском анализом пречишћеног магнетита нађен је само кварц док су у немагнетној фракцији нађени и сложенији облици силиката. Учињен је покушај да се мерењем параметара решетке магнетита испита да ли је дошло до уласка страних катјона у структуру магнетита што може да отежава пречишћавање магнетита.

#### НИ-5. СПЕЦИФИЧНОСТИ $\text{Vi/Mo}$ -КАТАЛИЗАТОРА У ПРОЦЕСУ ОКСИДАЦИЈЕ БУТЕНА-1

Б. Близнаковска, М. Маткалиева и М. Милошевски

*Технолошки факултет, Скопје*

Испитивано је понашање  $\text{Vi/Mo}$ -катализатора у процесу каталитичке оксидације бутена-1 са ваздухом. Испитивања су изведена у континуираном проточном систему који укључује микрореактор са статичним слојем катализатора, при атмосферским притиском и политермним условима у температурном интервалу 548—665 К. Одржаван је константан однос бутен-1/ $\text{O}_2 \approx 1$ . Каталитичка оксидација бутена-1 у присуству  $\text{Vi/Mo}$ -катализатора резултује у формирању 1,3-бутадиена што је праћено двома релативно другостепеним реакцијама: а. изомеризација двојне везе у молекули бутена-1 са формирањем *цис*-2-бутена и *транс*-2-бутена у приближно еквивалентним количинама и б. тотална оксидација бутена-1 до  $\text{CO}_2$  и воде, што значи да је процес јасно оксидехидрогенативан, а не представља једноставну дехидрогенацију. У испитиваном температурном интервалу катализатор показује већу активност при вишим реакционим температурама. Катализатор се карактеризује умереном селективношћу у односу на 1,3-бутадиен. Температурни интервал 596—621 К је прихваћен као оптималан за постизање најбоље селективности.



## **НН-6. ПРИМЕНА ТЕРМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ У ИСПИТИВАЊУ КОМЕРЦИЈАЛНИХ КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ МЕТАНА ВОДЕНОМ ПАРОМ КОРИШЋЕНИХ У ИНДУСТРИЈСКОМ РЕАКТОРУ**

Г. Расулић, Љ. Милановић, и С. Јовановић

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево*

Катализатори за конверзију метана воденом паром представљају системе на бази оксида никла и алуминијума. У литератури постоје подаци о испитивањима моделних система ових катализатора добијених методама који се користе при индустријској производњи истих. Готово да нема података о понашању комерцијалних катализатора коришћених у индустријским условима. Циљ овог рада је испитивање промена комерцијалних катализатора за конверзију метана воденом паром коришћеног различито време и на различитим местима у индустријском реактору. За ова испитивања примењене су методе термијске анализе диференцијална термијска анализа, термогравиметријска и диференцијална микрокалориметрија.

## **НН-7. ИСПИТИВАЊЕ ПРОМЕНА КАТАЛИЗАТОРА ЗА МЕТАНАЦИЈУ ТОКОМ ЊЕГОВОГ КОРИШЋЕЊА У ИНДУСТРИЈСКОМ РЕАКТОРУ МЕТОДАМА ТЕРМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ**

Љ. Милановић, Г. Расулић, и С. Јовановић

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево*

Катализатори за уклањање трагова угљен-моноксида и угљен-диоксида њиховим превођењем у метан - катализатори за метанацију, представљају сложен поликомпонентан систем чији су главни састојци оксида никла и алуминијума. Најчешћи промотори су оксиди калцијума и магнезијума. Редукцијом никл-оксида у каталитичком реактору настаје метални никл који представља активну компоненту ових катализатора. У овом раду испитане су промене катализатора за метанацију у функцији времена коришћења и положаја у индустријском реактору. Испитивања су изведена диференцијално-термијском анализом у статичкој атмосфери ваздуха и диференцијалном микрокалориметријом у динамичкој атмосфери водоника.

## **НН-8. АЛУМИНИЈУМ ХИДРАТ И КАЛЦИНИСАНИ ОКСИД ДОБИЈЕНИ БАУЕР-ОВИМ ПОСТУПКОМ**

I Физичко-хемијске и морфолошке особине неких домаћих прахова

J. Катанић-Поповић, С. Шилјак, С. Братовић и Д. Кићевић

*Инститиуи за нуклеарне новине „Борис Кидрич“, Винча-Београд и Инститиуи за технологију материјала, Енергоинвест, Сарајево*

Испитиване су физичке и морфолошке особине извесних домаћих прахова алуминијум хидрата и одговарајућих оксида из Бауер-овог поступка производње глинице за металуршку примену. Коришћене су стандаризован

методе карактеризације овог квалитета хидрата и оксида (гранулометријски и фазни састави, густине и сл.), као и методе које се користе за карактеризацију специјалних квалитета ових прахова (специфична површина, микроскопске методе, технолошки тест и сл.). Сврха ове детаљне карактеризације је:

- упоредна анализа особина хидрата и калцинисаног  $Al_2O_3$ , добијених у индустријским условима,
- проналажење одговарајућих зависности између извесних особина прахова
- испитивање агломератне структуре прахова.

### НИ-9. ОТПОРНОСТ ВАТРОСТАЛНОГ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ $MgAl_2O_4$ НА ДЕЈСТВО БАЗНЕ ШЉАКЕ

Е. Костић, Д. Церовић, В. Стојадиновић, С. Зец и В. Симићић

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд—Винча, и Рудници и индустрија „Шампи“, Аранђеловац*

Синтетизован спинелни прах на  $1100^\circ$  (честица око  $5 \mu m$ ) је додаван електротопљеном корунду, као најфинија фракција, код прављења узорака за испитивање дејства базне шљакe на постојаност  $Al_2O_3$ — $MgAl_2O_4$  керамике. Хемијска отпорност ових узорака испитивана је на  $1400^\circ$  при чему се показало да на овој температури долази до апсорпције шљакe од стране керамичког материјала. Константовано је да ситнозрна спинелна фаза реагује са оксидима железа и мангана из шљакe, формирајући чврсте растворе.

### НИ-10. ОДРЕЂИВАЊЕ ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА СЕЛЕКТИВНОГ РАСТВОРАЊА СТАКЛА У ВИШЕСЛОЈНОМ СИСТЕМУ

М. Годоровић, Л. Радовић и М. Јанчић

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

Разлика у брзини растварања различитих стакала у датом растварачу има велики фундаментални и практични значај. Стакло се у принципу споро раствара. Ако се у једном систему нађу стакала различите брзине растварања, селективним растварањем се може добити микропорозна структура која има широку примену. У овом раду је испитивана растворљивост једног вишеслојног система стакала у циљу повећања разлике брзине растварања појединих стакала из система. Растворљивост је испитана у функцији састава стакала, врсте растварача, температуре и времена растварања.

## НН-11. ТЕРМИЧКА ИСТОРИЈА СТАКЛА И ФАЗНО РАЗДВАЈАЊЕ

*М. Тодоровић, Л. Радовић и М. Јанчић*

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

Фазно раздвајање у стаклу је одређено његовом термичком историјом. Али се тачна корелација између термичке историје и фазног раздвајања у стаклу не познаје довољно. Познавање те зависности је неопходно да би се могло да управља процесом фазног раздвајања. Са тим циљем је проучавано фазно раздвајање у стаклу:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . За два различита састава стакла из овог система, одређен је утицај услова стапања, температуре и времена термичке обраде стакла на величину фазно раздвојених области и њихов састав. Као мерило степена разлике фазно раздвојених области коришћена је способност селективног растварања.

## НН-12. СИНТЕРОВАЊЕ КРУТИХ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА

*М. Мијић, Љ. Радовић и М. Јанчић*

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

Проучавана је кинетика и механизам синтеровања стаклених влакана користећи као модел једнослојна и вишеслојна стаклена влакна. Стаклена влакна су прост и добро дефинисан систем у геометријском погледу за проучавање сложених феномена у синтеровању и испитивања су спроведена пре свега у циљу добијања општег модела синтеровања. Било је показано да процес синтеровања може бити описан једначинама које су коришћене за синтеровање стаклених прахова.

## НН-13. СИНТЕРОВАЊЕ СТАКЛЕНОГ ПРАХА

*В. Гаерлов, Љ. Николић и Л. Радовић*

*Технолошки факултет, Нови Сад*

Управљеним синтеровањем прахова се могу добити материјали различите порозности. Са аспекта теорије и примене је занимљиво одредити услове за добијање материјала дефинисане порозности, полазећи од прахова. У овом раду је за синтеровање коришћен прах стакла ВК-7. Полазећи од величине честица у интервалу од 60—125  $\mu\text{m}$ , одређивани су услови за добијање узорака порозности 40—60%. Одређен је механизам и кинетика процеса синтеровања стакленог праха.

**НИ-14. СИНТЕРОВАЊЕ И РАСТАКЉИВАЊЕ ТОПЉЕНОГ SiO<sub>2</sub>**

*Д. Кићковић, М. Гашић и С. Зеца*

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

Производи на бази електротопљеног SiO<sub>2</sub> се у највећем броју случајева добијају ливењем водених суспензија у гипсане калупе и накнадним синтеровањем осушених одливака. Процеси синтеровања и растакљивања су паралелни процеси на повишеним температурама. Фактори који утичу на синтеровање (температура, време, начин припреме суспензије) исто тако утичу и на појаву кристобалита. У овом раду је испитиван утицај услова синтеровања на особине жарених узорака као и међузависност одвијања процеса синтеровања и растакљивања. Праћени су густина, механичке особине и садржај кристобалита у функцији времена и температуре синтеровања. Добијени резултати су послужили за формирање математичких модела зависности особина жарених узорака од услова њиховог добијања. Исто тако, ови модели могу послужити и као основа за оптимизацију одн. за одређивање услова добијања производа жељених карактеристика.

**НИ-15. ПРОУЧАВАЊЕ МАШИНСКИ ОБРАДИВЕ СТАКЛО-КЕРАМИКЕ**

*Б. Стојков, Љ. Николић и Л. Радоњић*

*Технолошки факултет, Нови Сад*

Управљеном кристализацијом стакла може се добити стакло-керамика унапред одређених особина. У систему: SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O-F<sub>2</sub> стакла се може, под одређеним условима кристализације, да добије флогопит као основна фаза која материјалу даје особине повољне за машинску обрадивост. Одређивана је температура нуклеације и раста кристалне фазе флогопита у систему датог састава. Оптимална температура нуклеације флогопита и оптимална температура раста зависе од почетног састава стакла.

**НИ-10. ИЗУЧАВАЊЕ ПОНАШАЊА ЦЕМЕНТА И БЕТОНА СА ДОТАТКОМ ЕЛЕКТРОФИЛТАРСКОГ ПЕПЕЛА**

*Б. Живановић, С. Милетић, С. Ђокић и З. Качаревић*

*Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд*

Изнети су резултати упоредног испитивања понашања малтера на бази портланд цемента (PC 45B) и истог цемента са додатком електрофилтарског пепела (PC 15p 45) у процесу хидротермалне обраде. Утврђено је да постоје одређене разлике у особинама и дата су могућа објашњења. Такође су обављена испитивања поменутих цемента и у бетону. Утврђено је да бетони са додатком пепела имају боље особине од бетона са чистим цементом, што уједно омогућује и значајне уштеде у потрошњи цемента.

**НН-17. ПРИМЕНА ФОСФОРГИПСА У ИНДУСТРИЈИ ЦЕМЕНТА***Испитивања за испитивање материјала СР Србије, Београд*

С. Милетић, Н. Митровић, М. Панић-Мандић и Д. Ранковић

Изнети су резултати истраживања могућности примене фосфоргипса као регулатора везивања при производњи портланд цемента. Извршена је детаљна карактеризација фосфоргипса и оцена промене значајних хемијских конституената фосфоргипса у функцији времена. Обзиром на позитивне резултате извршена су лабораторијска испитивања са фосфоргипсом као регулатором везивања портландцементног клинкера беоцинске фабрике цемента и фабрике цемента „Косјерић“, као и индустријска пробна производња портланд цемента у беоцинској фабрици цемента. Извршена је карактеризација тако добијеног цемента упоредо са цементом где је као регулатор везивања употребљен природни гипс. Такође су извршена испитивања поменутих цемента и у бетону. Добијени резултати указују на могућност замене природног гипса са фосфоргипсом који представља отпадни материјал при производњи фосфорне киселине.

**НН-18. СУЗБИЈАЊЕ СЛЕПЉИВАЊА КРЕЧНОГ АМОНИЈУМ-НИТРАТА КАРБАМИД ФОРМАЛДЕХИДНИМ СМОЛАМА**

Н. Милошев, Г. Расулић и М. Бабин

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево и Технолошки факултет, Нови Сад*

Карбамид-формалдехидне смоле се користе у производњи вештачких ђубрива са успореним дејством. Карбамид и формалдехид реагују у врло широком опсегу молских односа, дајући као производ кондензате различитих својства. Извршен је избор кондензата који не утиче на смањење брзине растворљивости кречног амонијум-нитрата. Испитан је утицај карбамид-формалдехидног кондензата на слепљивање, хигроскопност и механичке карактеристике кречног амонијум-нитрата упоредо са раствором масних амина у уљу који се користе за сузбијање слепљивања у свету и код нас.

**НН-19. СУЗБИЈАЊЕ ХИГРОСКОПНОСТИ NPK ЂУБРИВА СА КАРБАМИДОМ ДОДАТКОМ СУЛФАТНОГ ЈОНА**В. Шийка, С. Јовановић, Н. Милошев, Љ. Милановић, З. Шукер,  
Г. Расулић и Ј. Фаркаш*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево и РТБ Бор*

Претходна испитивања су показала да NPK ђубрива са карбамидом као азотном компонентом имају веома изражену хигроскопност, што би отежало или чак онемогућило њихову примену. Извршена су лабораторијска и индустријска испитивања производње NPK ђубрива са карбамидом уз додатак

сулфатног јона у облику амонијум-сулфата. Као фосфорна компонента при овим испитивањима коришћен је нормални суперфосфат односно диамонијум-фосфат. Добијени узорци подвргнути су хемијској и термијској анализи и одређен им је хигроскопна тачка. Узорцима добијеним у производном погону одређене су и механичке карактеристике и слепљивање.

#### **NH-20. ПРИЛОГ ОБЈАШЊЕЊУ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКИХ КАРАКТЕРИСТИКА ЧВРСТИХ NPK ЂУБРИВА СА КАРБАМИДОМ КАО АЗОТНОМ КОМПОНЕНТОМ**

**С. Јовановић, В. Шипка, Н. Милошев, Љ. Милановић, З. Шукер и Г. Расулић**

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево*

Извршена су прелиминарна испитивања могућности производње NPK ђубрива са карбамидом као азотном компонентом при коришћењу свих сировина у чврстом стању. Карактеризација добијених узорака указала је на повишену хогроскопност и ниске температуре топљења. Како у литератури нема довољно података о производњи и карактеристикама ових ђубрива, припремљени су двокомпонентни системи карбамида са другим сировинама које се користе у производњи. Извршена је њихова хемијска и термијска анализа и одређена је хигроскопна тачка. Циљ овог рада је, да се испитивањем двокомпонентних система допринесе објашњењу физичко-хемијских карактеристика NPK ђубрива са карбамидом.

#### **NH-21. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ NPK ЂУБРИВА СА КАРБАМИДОМ КАО АЗОТНОМ КОМПОНЕНТОМ**

**В. Шипка, С. Јовановић, Н. Милошев, Љ. Милановић, З. Шукер и Г. Расулић**

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево*

У литератури постоји доста података о производњи NPK ђубрива, са карбамидом као азотном компонентом при чему фосфорну компоненту представља фосфорна киселина, односно раствори амонијумфосфата. У Хемијској индустрији „Панчево“ не постоји могућност производње NPK ђубрива применом фосфорне компоненте у облику раствора. Због тога су изведена лабораторијска испитивања могућности производње NPK ђубрива са свим компонентама у чврстом стању. Коришћене су четири различите фосфорне сировине: нормални суперфосфат, троструки суперфосфат, амонизирани нормални суперфосфат и диамонијум-фосфат. Добијени узорци подвргнути су хемијској и термијској анализи и одређена им је хигроскопна тачка.

## НН-22. УЗРОЦИ ПОДБАЧАЈА У КВАЛИТЕТУ ШЉАКОБЕТОНСКИХ БЛОКОВА

Д. Јевтић

*Грађевински факултет, Београд*

Приказује се случај подбачаја у квалитету шљакобетонских блокова (распадање истих) као и узроци који су до тога довели. С обзиром на констатовано стање шљакобетонских блокова дошло се до закључка да је испитивање њихових механичких карактеристика (чврстоћа) беспредметно, те су на узорцима спроведена следећа испитивања: комплетна хемијска и рендгенска анализа. Резултати испитивања показују да је до подбачаја у квалитету шљакобетонских блокова дошло услед недозвољено високог процента растворљивог сулфата израженог као  $SO_3$  као и корозионим процесима који су се с тим у вези током времена развили.

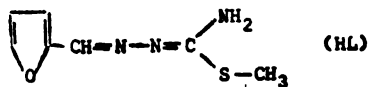
## ПОСТЕРИ

### НН-23. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПЛЕКСА $Co(II)$ , $Ni(II)$ И $Cu(II)$ СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ ФУРФУРАЛА

В. М. Леовац, Д. Петровић и В. Дивјаковић

*Природно-математички факултет, Нови Сад*

Реакцијом топлих алкохолних раствора новосинтетизованог S-метилтиосемикарбазона фурфурала,



и  $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M=Co, Ni, Cu$ ) добијени су бис(лиганд)-хелатни комплекси опште формуле  $M(HL)_2(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Реакцијом, пак,  $Co(NCS)_2 \cdot 2H_2O$  и HL синтетизован је трис(лиганд)-хелатни комплекс  $[Co(HL)_3][Co(NCS)_4]$ . За разлику од наведених парамагнетичких комплекса у којима се HL координује као неутралан бидентатни (NN) лиганд, у дијамагнетичном  $NiL_2$  комплексу, који је добијен дејством HL на топли алкохолни раствор  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , лиганд се координује као моноанјон. Ова форма лиганда настаје депротонацијом координоване  $NH_2$ -групе. Поред елементарне анализе и магнетних мерења, комплекси су окарактерисани и методама ИЦ- и електронске спектроскопије, рендгенске дифракције кристалног праха, као и мерењем моларне проводљивости.

## НИ-24. ДИФУЗНИ РЕФЛЕКСИОНИ СПЕКТРИ И ТГ АНАЛИЗА КОМПЛЕКСА Ni(II) СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛДЕХИДА

Д. Обадовић, В. М. Леовац и Д. Петровић

*Природно-математички факултет, Нови Сад*

Дају се резултати проучавања дифузних рефлексионих спектара на кристалном праху комплекса Ni(II) са S-метилтиосемикарбазоном салицилалдехида ( $H_2L$ ),  $Ni(H_2L)_2(NO_3)_2$ ,  $Ni(H_2L)(HL)ClO_4$ ,  $Ni(HL)NCS \cdot H_2O$ ,  $Ni(HL)Cl \cdot 1,5Py$ ,  $Ni(HL)(\gamma-Pic)Cl$  и  $(NiL)_2 \cdot H_2O$ . На основу дијаграма Tanabe-Sugano за систем  $d^8$  у случају прва два комплекса утврђено је да апсорпциони максимуми одговарају октаедарској координацији централног јона. Од шест регистрованих трака три траке релативно слабог интензитета припадају електронским прелазима типа d-d:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ . Широка трака упадљивог интензитета (CT) могла би се приписати спектру преноса наелектрисања са металних на лигандне орбитале, док преостале две (IL1 и IL2) одговарају прелазима интралигандног типа. У случају осталих комплекса добијени су карактеристични спектри квадратно-планарних комплекса којима се апроксимативно може приписати  $D_{4h}$  тачкаста група симетрије координационог полиедра. Детектовано је укупно осам трака од којих три траке упадљиво слабог интензитета:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ ,  ${}^1A_{11} \rightarrow {}^1B_{1g}$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ , одговарају електронским прелазима типа d-d, две (IL1 и IL2) представљају резултат електронских прелаза интралигандног типа и три (CT1, CT2 и CT3) одговарају вероватно прелазу преноса наелектрисања са блиских  $\pi^*$  на лигандну орбиталу. ТГ анализа комплекса  $Ni(HL)Cl \cdot 1,5Py$  и  $Ni(HL)(\gamma-Pic)Cl$  индицира да се декомпозиција одвија преко четири ендо- и два егзотермна ефекта, а као финални продукт формира се NiO, што је утврђено рендгенском анализом.

## НИ-25. СИНТЕЗА И ЕЛЕКТРОНСКА СПЕКТРОСКОПИЈА ХРОМНИХ ЗЕОЛИТА

Ђ. Стојаковић, Д. Васић и С. Радосављевић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Синтетизовани су хромни зеолити (са 4% Cr) поступком према коме се образовање алумосиликатне решетке остварује у реакционој смеси која, поред натријум-алумината и натријум-силиката, садржи и натријум-хромат(III). Електронски спектри чврстих узорака указују да координациона геометрија хрома у производу знатно одступа од октаедарске симетрије. Закључено је да је то последица налажења хрома и координационом окружењу ниже симетрије од кубне. Снижење симетрије је највероватније условљено координацијом хрома за атоме кисеоника у шупљинама алумосиликатне решетке, тј. стерним захтевима које положаји тих атома намећу координационој сфери хрома као целини.



14  
**НН-26. КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА НИКЕЛ(II) СОЛИ СА НЕКИМ ХИДРАЗОНИМА 3,4,5-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОИЛХИДРАЗИНА**

*Љ. Клисарова и М. Лазаревић*

*Хемијски факултет, Скопје*

У овим испитивањима праћено је формирање координационих једињења између хлорида, нитрата и ацетата никла(II) са хидразонима 3,4,5-триметоксисбензоилхидразина (HLA, HLВ и HLBD). Код реакције хидразона са хлоридом и нитратом никла(II) формира се бис(лиганд) комплекс који може да се представи општом формулом  $Ni(HL)_2X_2$ , где је (HL)-неутрални хидразонски молекул,  $X=NO_3, Cl$ , док реакција са никел(II) ацетатом доводи до формирања бис(хидразонато) комплекса,  $Ni(L)_2$ , где је (L)-депротонирани хидразонски молекул. Карактеризација изолованих комплекса је вршена на бази елементарне анализе, ИЦ-спектра, електронских прелаза, магнетних мерења и молске проводљивости.

**НН-27. АДУКТИ БИС(ХИДРАЗОНАТО)НИКЕЛ(II) КОМПЛЕКСА СА ХЕТЕРОЦИКЛИЧНИМ БАЗАМА**

*Љ. Клисарова и М. Лазаревић*

*Хемијски факултет, Скопје*

Испитана је могућност синтезе адуката који се добијају у реакцији између бис(хидразонато) никел(II) комплекса неких хидразона 3,4,5-триметоксисбензоилхидразина (HLA, HLВ и HLBD), и пиридина, хинолина и бипиридина. Изолирани адукти показују парамагнетизам са ефективним магнетним моментом и електронске спектре карактеристичне за високоспински октаедарске никел(II) комплексе, што значи да полазни квадратно-планарни дијамагнетични бис(хидразонато) никел(II) комплекси, ову симетрију постижу координацијом два молекула пиридина, односно бипиридина, у транс аксијалној позицији. За разлику од овога, код формирања октаедарског тетрахинолинског адукта, ароилхидразон има функцију монодентатног лиганда, што је вероватно резултат отварања хелатних прстенова.

**НН-28. ТЕРМИЧКО РАЗЛАГАЊЕ КОМПЛЕКСА EDTA-ЗЕМНОАЛКАЛНИ МЕТАЛИ**

*Н. Цоловић, М. Антић и Т. Видојковић*

*Технички факултет, Бор и Економски факултет, Ниш*

Истраживана је кинетика термичког разлагања  $Na_2MgEDTA$ ,  $NaCaEDTA$ ,  $Na_2SrEDTA$  и  $Na_2BaEDTA$  у неизотермским условима коришћењем TG података. Кинетички параметри  $E$ ,  $k_0$  и  $n$ , одређени методама које произилазе из теорије стационарне тачке, сагласни су са вредностима до-

бившим класичним методама изотермске кинетике. За одређивање реакционе способности чврстог реагенса препоручује се коришћење функционалних зависности  $\ln V_{\max} = f(E/RT_m)$  и  $\ln t_m = f(E/RT_m)$  за неизотермску и  $\ln V_{\max} = f(E/RT)$  и  $\ln k = f(E/RT)$  за изотермску кинетику. Ове функционалне зависности могу да се искористе за графичко приказивање реакционе способности у одговарајућим координатним системима. Може да се постави следећи ред реакционе способности:  $\text{Na}_2\text{MgEDTA}$ - $\text{Na}_2\text{CaEDTA}$ - $\text{Na}_2\text{SrEDTA}$ - $\text{Na}_2\text{BaEDTA}$  који је сагласан са вредностима  $E$ ,  $k_0$ ,  $E/RT_m^a$ , извесним физичко-хемијским константама земноалкалних метала и константама стабилности у воденој средини.

## НН-29. КИНЕТИКА ТЕРМИЧКЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ $\text{Na}_2\text{SrEDTA}$

Т. Видојковић, М. Антић и Н. Цоловић

*Технички факултет, Бор и Економски факултет, Ниш*

Стронцијумови јоновима реагују са трилоном В и граде комплекс  $\text{Na}_2\text{SrEDTA}$ . Особине овог комплекса у воденим растворима, као и његова примена у аналитичкој хемији стронцијума биле су предмет многобројних истраживања. У овом раду испитивана је кинетика термичког разлагања  $\text{Na}_2\text{SrEDTA}$  користећи термогравиметријску методу. Термичко разлагање комплекса извршено је под неизотермским условима. Коришћене су четири линеарне брзине загревања од 2,5, 10 и 20 К/мин. У свим случајевима добијене су S-образне криве које показују зависност степена трансформације од времена, температуре и брзине загревања. Термогравиметријске криве анализирани су методама које произилазе из теорије стационарне тачке и добијени следећи кинетички параметри: енергија активације  $E$ , константа брзине реакције  $K_0$  и предекспоненцијални умножак  $n$ . Добијене вредности су у доброј сагласности са константном нестабилности комплекса.

## НН-30. ТЕРМИЧКО РАЗЛАГАЊЕ АМИНИЈУМ-УРАНИЛ-АЦЕТАТА

И. Донова и Д. Коцева

*Хемијски факултет, Скопје*

Студирано је термичко разлагање амонијум-уранил-ацетата. Најпре је препарат синтетизован а синтеза је потврђена хемијском анализом и ИЦ-спектроскопијом. ТГ и DTA мерења извођена су на апаратури фирме NETZSCH. ТГ-мерења су рађена у атмосфери собног ваздуха а DTA мерења DDK-мерном главом затвореној у заштитној цеви. Идентификација фаза рађена је рендгенском анализом праха ИЦ-спектроскопијом. Крајњи продукт при ТГ-разлагању амонијум уранил ацетата је  $\text{U}_3\text{O}_8$ , а при DTA добија се  $\text{UO}_2$ .

### НН-31. ИЗЛУЧИВАЊЕ ХИДРОЛИЗИНИХ ЖЕЛЕЗНИХ ОКСИДА ИЗ НЕКИХ ПРИРОДНИ ГЛИНА

С. Поцев, М. Малетић и Д. Поцева

*Технолошки факултет Скопје*

Третирањем водом добро самлевене глине из Уме (у околини планине Кожува) долази до хидролизе неких железних соли (састојака глине). Продукти хидролизе су стабилни у киселим растворима ( $pH=2,4$ ). Хидролизини раствори таложу аморфни жуто-наранџасти талог. Одређене су физичко-хемијске особине аморфног талога. Фазне трансформације талога на повишеним температурама праћене су DTA методом. Промене у кристаличности талога одређиване су рендгенском методом. Термичка трансформација талога код  $680^\circ$  представља кристалични  $Fe_2O_3$  у кафејавој боји, а код  $780^\circ$  до промене боје у тамно црвене.

### НН-32. МАТЕМАТИЧКО МОДЕЛИРАЊЕ ПРОЦЕСА РАЗГРАДЊЕ КОЛИМАНИТА СА СУМПОРНОМ КИСЕЛИНОМ

М. Милошевски, М. Маткалцева и Р. Милошевска

*Технолошки факултет, Скопје и Хемијски факултет, Скопје*

У шаржном реактору као експерименталном моделу, испитан је процес добијања борне киселине путем разградње колиманита са сумпорном киселином. Коришћена је метода пуног факторног експеримента. Коришћен је трифакторни експеримент са следећим факторима: концентрација киселине ( $x_1$ ), температура ( $x_2$ ), у време ( $x_3$ ). Функција одзива може се приказати у форми регресионе једначине:

$$y = 73,087 + 1,912x_1 + 22,760x_2 + 4,612x_3 - 1,310x_2x_3$$

Помоћу F — теста проверена је адекватност добијене регресионе једначине. Постављена је платформа за оптимизацију процеса.

### НН-33. ПРОИЗВОДЊА СТЕАТИТА НА БАЗИ ЈУГОСЛОВЕНСКИХ СИРОВИНА

Р. Николић

*М. Тита 297, Аранђеловац*

Основна мана савремене технологије стеатита је доминантан садржај (око 85%) талка чија микроструктура и тежња ка оријентацији одређују технолошко понашање стеатитних маса. У производњи стеатита могу се постићи добри резултати само с талком најбољег квалитета — шпекштајном који је редак, скуп и налази се под контролом неколико западних компанија. Технолошка и увозна зависност производње стеатита може се елиминисати

коришћењем синтетички добијених магнезијумсиликата чији састав лежи између  $MgO \cdot SiO_2$  и  $2 MgO \cdot SiO_2$ , тако да се код маса за влажно пресовање и екструзију увозне сировине могу елиминисати а код маса за суво пресовање смањити на испод 50%. Уместо шпекштајна за суво пресовање се могу користити обични талкови. Проблеми тровања баријумом и проблеми пластификавања у новој технологији су успешно решени. Направљено је поређење различитих карактеристика старе и нове технологије.

#### НН-34. СТРУКТУРНЕ КОМПОНЕНТЕ ИГЛИЧАСТИХ КОКСОВА ИЗ КАТРАНА УГЉА И НАФТЕ

В. Марковић

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

Игличasti коксови из катрана угља и нафте су начињени поступком са задржавањем. Појаве структуре карактеристичне за игличасте коксове су испитиване поларизованом оптичком микроскопијом (ОМ) и сканирајућом електронском микроскопијом (SEM). Техника микроскопског посматрања исте површине узорка пре и после оксидације у хроматном раствору ( $K_2Cr_2O_7 + H_2PO_4$ ) коришћена је упоредо са SEM. Нађене су две врсте структуре у оба кокса. Назване су „сандвич“ структура и структура закривљених снопова иглица. На постојеће структурне компоненте више утиче производни поступак него врста полазног материјала.

## 2. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

### ОН-SP. МИКРОБИОЛОШКО ХИДРОКСИЛОВАЊЕ СТЕРОИДА

Р. М. Јанков

*Природно-математички факултет, Београд*

Чињеница да микроорганизми могу да врше хемијске трансформације на молекулима стероида била је позната истраживачима још знатно пре него што им је била позната структура молекула стероида. Од тада па до данас, примена микроорганизама за синтезу и трансформације различитих органских супстанци представља широко распрострањену праксу. Може се сматрати да је микроорганизмима могуће извршити готово сваку хемијску трансформацију на молекулу стероида. Од свих реакција трансформације, хидроксиловање микроорганизама је једна од најкомплекснијих.

Микробиолошко хидроксиловање подразумева директно претварање везе угљеник-водоник у везу угљеник-хидроксил, уз дефинисану регио- и стерео-специфичност, што омогућаје функционализацију и оних положаја који су тешко доступни када се ради конвенционалним хемијским средствима. За хидроксиловање се користе бактерије или гљиве, с тим што трансформација гљивама има већи синтетички значај. За реакције хидроксиловања ретко се користе изоловани ензими, због тога што је изоловање ових ензима компликовано, а стабилност препарата ензима јако мала. Због тога се највећи број хидроксиловања стероида врши коришћењем свеже одгајаних култура гљива.

Ензими који катализују хидроксиловање стероида припадају врстама ензима зависним од цитохрома Р-450, који садржи гвожђе. Ови ензими, који уграђују један атом молекулског кисеоника у супстрат класификовани су као моно-оксигеназе. Повезивање супстрата на моно-оксигеназе које зависе од цитохрома Р-450 праћено је и променом конформације протеина и променом спектралних особина кофактора.

Постоји специфична узајамна зависност између положаја супституента у молекулу супстрата и места хидроксиловања. У овом раду изложена су искуства и резултати до којих смо дошли испитујући како структурне карактеристике молекула стероидног супстрата утичу на ток и исход микробиолошког хидроксиловања — уколико су ензими и услови њиховог деловања на стероиде константни.

Хидроксиловање стероида на неактивираним положајима дешава се искључиво уз задржавање конфигурације С атома на коме се супституција врши.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

ОН-1. СИНТЕЗА 2-ЕТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО[4.4]НОНАНА  
(ХАЛКОГРАНА), ГЛАВНЕ КОМПОНЕНТЕ ФЕРОМОНА  
PITYOGENES CHALCOGRAPHUS (L.)

Ж. Чековић, Д. Мандић и Д. Илијев

*Природно-математички факултет, Београд и Педагошки факултет, Осijek*

Неколико година после одређивања структуре описано је неколико синтеза халкограна.



2-Етил-1,6-диоксаспиро[4.4]нонан — халкогран је добивен у једној фази оксидацијом 1,7-нонандиола помоћу среброоксид-бромног реагенса или помоћу олово-тетраацетата. Овим реакцијама добива се смеша од четири могућа стереоизомера. Међутим, делимично стереоселективна синтеза халкограна (два стереоизомера) постигнута је оксидацијом *транс*-2-етил-5-(3-хидрокси-пропил-1)-тетрахидрофурана помоћу олово-тетраацетата или сребро-оксид-бромног реагенса. Биће дискутовани стереохемијски токови наведених синтетичких прилаза.

ОН-2. ЦИКЛИЗАЦИЈА ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА ИЗ БИЦИКЛО-  
ХЕПТЕНСКЕ И БИЦИКЛООКТЕНСКЕ СЕРИЈЕ

С. Б. Сукдолак, Ј. Миловановић и М. Љ. Михаиловић

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

Проучаване су неке циклизационе реакције (као што су оксимеркуровање-демеркуровање, реакција са N-бромсукцинимидом и оксидација перкиселинама) код незасићених диастереомерних *endo*- $\alpha$ -метил-бицикло(2.2.1)хепт-5-ен-2-метанола и *endo*- $\alpha$ -метил-бицикло(2.2.2)окт-5-ен-2-метанола, дакле ход алкохола који садрже  $\Delta^4$ -двогубу везу (у односу на C—OH групу). Нађено је да се код ових олефинских супстрата, услед партиципације оближње хидроксилене групе, врши интрамолекулско затварање етарског прстена, при чему су реакције региоселективне и дају искључиво трицикличне етре тетра-хидрофуранског типа, са суседним хетеро-супституентом (Br-, HO-) у *exo*-оријентацији. На основу анализе  $^1\text{H-NMR}$  спектра, одређена је стереохемија циклизационих етарских производа и њихових алкохолних прекурсора.

### ОН-3. 16-ОКСО-СТЕРОИДИ. СИНТЕЗА 1,3,5(10)-ЕСТРАТРИЕН-3-ОЛ-16-ОН-3-МЕТИЛЕТРА

М. Браловић и М. Стефановић

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

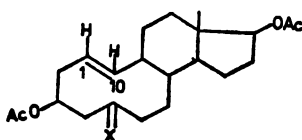
Разрађена је синтеза за добивање 16-оксо-стероида у естрогеној серији полазећи од естрон-3-метилетра. Добивени 1,3,5(10)-естратриен-3-ол-16-он-3-метилетар је полазна супстанца за даљу синтезу стероидног алкалоида солнидина (формирање прстена Е и F), кондензацијом са 5-метил-пиридил-2-алдекидом и циклизацијом добивеног пиколинилиден деривата методом хидрогенизације ( $H_2/Pd/C$ ).

### ОН-4. ТРАНСАНУЛАРНЕ РЕАКЦИЈЕ 19-НОР-5,10-СЕКО-СТЕРОИДНИХ МОЛЕКУЛА

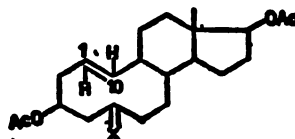
М. Рајковић, А. Миловановић, Ј. Лоренц и М. Ј. Михаиловић

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

Проучавана су два типа реакција код диастереомерних *Z*- и *E*-19-нор-5,10-секо-стероидних молекула (1 и 2, схема), које се врше са трансануларном партиципацијом олефинске двогубе везе, и то: (а) интрамолекуларна цикли-



1 (*Z*-изомер)  
X=O или NOH



2 (*E*-изомер)

Схема

зациона реакција, индукована дејством протона у раствору толуена или ксилена (када је X=O), и (b) 1,3-диполарна циклоадиција нитронске групе на трансануларну 1(10)-двогубу везу (када је X=NOH). Нађено је да се при циклизационим условима оба стереоизомерна 19-нор-секо-кетона (1 и 2, X=O) трансформишу градећи производ са ароматичним прстеном А, а да се 1,3-диполарна циклоадиција врши само код *E*-изомерног оксима (2, X=NOH), при чему постаје изоксазолидински дериват. У раду ће се детаљније изложити механистички и стереохемијски ток ових реакција.

## ОН-5. СЛОБОДНИ РАДИКАЛИ У ЦИГАРЕТНОМ КАТРАНУ: ЊИХОВА ПРИРОДА И МОГУЋЕ ФИЗИОЛОШКЕ ИМПЛИКАЦИЈЕ

П. И. Премовић

*Филозофски факултет, Ниш*

Парамагнетизам цигаретног катрана је непосредно повезан са најмање четири хемијске врсте. Једна од њих која је одговорна за око 80% укупног парамагнетизма поседује ESR сигнал који је независан од температуре у области од 60 до 250К. Ово понашање које одступа од Кири-Вајсовог закона указује да је главна парамагнетска врста у цигаретном катрану: донор-акцепторски комплекс прелазног наелектрисања са парамагнетским основним и дијамагнетским побуђеним стањем. Модел системи указују да ове комплексне врсте се састоје из: хинонских (Q) и хидрохинонских (QH<sub>2</sub>) јединица које су уграђене у катранску матрицу. Пошто су ове врсте типа Q—QH<sub>2</sub> катализатори за оксидацију угљоводоника и врло активни редокс системи оне су вероватно уско везане за кокарциногена својства цигаретног катрана.

## ОН-6. САСТАВ И КВАЛИТЕТ МОТОРНИХ БЕНЗИНА У ЗАВИСНОСТИ ОД САДРЖАЈА КРЕКИНГ КОМПОНЕНАТА

М. Кајор, Т. Јовановић и О. Деспотовић-Бебић

*Рафинерија нафте, Панчево*

Изградњом постројења за флуидно каталитичко крековање, FCC, у Рафинерији нафте Панчево, очекује се измена састава и квалитета моторних бензина под утицајем крекованих компонената, чије се учешће процењује и до 70 запр. %. Имајући у виду нестабилност ових компонената, захтева квалитета моторних бензина по ЈУС-у, као и потребе тржишта, дефинисан је математички модел намешавања моторних бензина на основу количина и карактеристика расположивих компонената за намешавање. Експериментална провера стабилности мешавина је рађена на узорцима мешаним са FCC бензином рафинерија ИНА, Сисак и Ријека са и без додатка инхибитора оксидације. Упоредивањем квалитета и карактеристика намешаних узорака извршена је процена важених критеријума стабилности моторних бензина. Такође је процењена потреба коришћења инхибитора оксидације уколико је динамика испоруке краћа од шест месеци обзиром на сезонску потрошњу и квалитет моторних бензина. Циљ овог рада је да на основу урађених испитивања предложимо максималну могућу количину FCC бензина у мешавини моторних бензина са и без додатка антиоксиданса, као и да укаже на потребу производње домаћих инхибитора оксидације.



## ПОСТЕРИ

**ОН-7. СИНТЕЗА НЕКИХ НОВИХ N-СУПСТИТУИСАНИХ АМИДА ФЕНИЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ**

С. Пејровић, Н. Стојановић, О. Стојановић, Н. Кобиларов и В. Вајс

*Технолошко-металуршки факултет и Природно-математички факултет, Београд*

Настављајући са истраживањима понашања амидне везе, синтетизовани су нови N-супституисани амиди фенилсирћетне киселине. Ови амиди су добијени помоћу различитих општих метода за формирање амидне везе. Остварени су врло високи приноси, од 65—82%. За сва нова једињења добијена је задовољавајућа елементарна анализа, а чистоћа је испитивана гаснохроматографски. Структура добијених амида је потврђена разматрањем IR, NMR и MS-спектра.

**ОН-8. СИНТЕЗА НОВИХ 2,4-БИС-(exo- И endo-5-АМИНО-2-НОРБОР-НЕНИЛ)-6-ХЛОР-s-ТРИАЗИНА**

Д. Г. Антиновић и Ж. Д. Тадић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Синтеза нових 2,4-бис-(exo-5-амино-2-норборненил)-6-хлор-s-триазиона и 2,4-бис-(endo-5-амино-2-норборненил)-6-хлор-s-триазиона изведена је из одговарајућих амина и цијанурхлорида (2,4,6-трихлортриазиона). Синтеза амина је изведена у више ступева на уобичајен начин. Добијени exo- и endo-s-триазини нису познати у литератури. Чистоћа прекристалисаних производа проверена је GC методом и елементарном микроанализом. Структура финалних производа потврђена је IR, NMR и GC/MS методама.

**ОН-9. РЕДУКЦИЈА ДИЕНОНСКИХ СИСТЕМА ПОМОЋУ DIBAH-а**

И. Аљанчић-Шолаја, Б. Шолаја и М. Стефановић

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

Редукован је  $\alpha$ -сантонин помоћу DIBAH-а у апсолутном толуолу на  $-10^\circ$ . Сирова реакциона смеша хроматографисана је на стубу силика гела. Изолована је кристална супстанца т.т.  $97-100^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23} + 59,44^\circ$  (chl, c=1) као резултат диенол-бензоловог премештања. Инфрацрвеним и  $^1\text{H}$  NMR спектрима потврђена је ароматизација прстена А као и премештање ангуларне метил групе из положаја C-10 у C-1. Изолован је и производ делимичне редукције  $\alpha$ -сантонина код кога је лактонски прстен редукован до хемиацетала док је диенски систем непромењен. Стероидни диенон (андрост-1,4-диен-

-3,17-дион) под истим реакционим условима даје производ диенол-бензоловог премештања с тим што С-19 метил група мигрира у С-4 положај. Испитивано је дејство молекулског кисеоника на интермедијерни алкоксидни комплекс који настаје у реакцији диенона са ДИВАН-ом.

#### ОН-10. РЕДУКТИВНО ОТВАРАЊЕ 1,2-ЕПОКСИЦИКЛОХЕКСАНА

М. Љ. Михаиловић, М. Бјелаковић и В. Андрејевић

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

Отварањем оксиранског прстена код 1,2-епоксициклохексана помоћу алуминијум-трихлорида и смеше алуминијум-трихлорид + литијум-алуминијум-хидрид, нађено је: 1) да се брзина отварања оксиранског прстена повећава са количном присутног алуминијумтрихлорида; 2) да се као производи добивају: циклохексанол, *транс*-2-хлорциклохексанол, циклохексен, циклохексанон, 2-хидроксициклохексил-2'-хлорциклохексил-етар и 1,2,1',2'-диокси-дициклохексан; и 3) да приноси и међусобни односи добивених производа зависе од употребљених односа реактаната.

#### ОН-11. РЕАКЦИЈА 2 СУПСТИТУИСАНИХ ЦИКЛОХЕКС-1-ЕН-1-КАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА СА ДИАЗОДИФЕНИЛМЕТАНОМ У ЕТАНОЛУ

Г. Ушћумлић, В. Крстић и М. Мушкатиновић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Одређене су константе брзине реакције естерификације 2 супституисаних циклохекс-1-ен-1-карбонских киселина са diazodifenilmetanom у етанолу на 30°. Добијени резултати су корелисани Хаметовом једначином. Преношење поларног ефекта кроз двоструку везу у прстену је дискутовано на основу величине реакционе константе  $\rho$ .

#### ОН-12. ГАСНО-ХРОМАТОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ РАСТВОРА N-n-БУТИЛАЦЕТАМИДА

А. Д. Николић, С. Д. Петровић и Н. Ј. Кобиларов

*Природно-математички факултет, Нови Сад и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Из специфичних запремина задржавања одређени су термодинамички параметри за растворе угљоводоника и њихових хлорних деривата у N-n-бутилацетамиду. На основу добијених резултата разматране су интеракције у испитиваним растворима.

## ОН-13. КИНЕТИКА ТЕРМИЧКЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ ЦЕЛУЛОЗЕ

М. Теодоровић, Љ. Мајданац и М. Живић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

У току сушења целулозе долази до инактивирања влакана што је од значаја за њихово даље коришћење. У раду је испитиван утицај претходне припреме узорака за сушење на њихову термичку стабилност. Узорци су припремани сушењем на 20° са и без претходног потискивања воде органским растварачем. Термогравиметријска мерења су вршена у опсегу од 30 до 600°, при брзинама загревања од 1,27 до 20°/мин. Упоредице су вредности које су добијене за енергије активације применом методе Flynn-а и Wall-а и методе по Friedman-у.

### 3. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

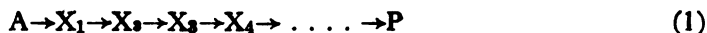
СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

#### FN-SP. ОСЦИЛАТОРНЕ ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ

С. Вељковић

*Природно-математички факултет, Београд*

Осцилаторне хемијске реакције се могу очекивати у оним системима где се успоставља већи број повезаних динамичких равнотежних стања (устаљених). При томе је систем, у целини, далеко од равнотеже, али је међусобни однос стања контролисан одређеним односом концентрације полазног једињења (А) и изабраног производа реакције (Р). У низу учествује већи број интермедијарних једињења ( $X_i$ ):



Однос (А)/(Р) утиче на сва могућа решења низа симултаних диференцијалних једначина, које описују брзине свих спрегнутих ступњева. У сложеним условима се могу појавити једначине са вишеструким учешћем једног интермедијара,  $X_i$ , што је аналогно аутокаталитичком ефекту те врсте, одн. што уводи нелинеарне односе у систему једначина. Већи број решења за тај интермедијар указује и највећи број стања система који га садржи. Циклични прелази између тих стања условљавају појаву осцилације садржаја неког од производа реакције (или неког интермедијара који је хемијски детектабилан).

Такве појаве су најбоље испитиване у системима окси-киселина халогена,  $\text{HBrO}_3$  и  $\text{HJO}_3$ , у смеси са редукујућим једињењима, на пр. малонском киселином, а у спрези са погодним редокс паром, као  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и сл. Крајњи производи су, углавном халогени атоми или производи распада киселина или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , док се осцилације концентрација не само тих производа мере, већ и интермедијара, као  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$  јона. Мере се и осцилације концентрације  $\text{Ce}^{4+}$  јона, и др. метала. По ауторима се обележавају: реакције са  $\text{HBrO}_3$ , као Бјелоусов-Жаботински реакција (1) (BZ), а са  $\text{HJO}_3$ , као Briggs-Rauscher реакција (2) (BR). Систем  $\text{HJO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , без додатака, је одавно познат (од 1930. год.) као Bray-Liebhafsky систем (3) (BL), али је релативно нестабилан без додатака као код BR реакције.

Кинетика осцилаторних реакција је, практично, детаљно испитивана само за те три реакције, ма да је познат веома велики број осцилаторних, како хемијских, тако и физичких, биолошких и др. процеса.

Механизам реакција окси-халогених киселина је до сада интерпретиран на бази сложене кинетике повезаних (око 30) међуступњева, у којима је нелинеарност наметнута аутокаталитичким реакцијама редукованих облика халогена, у првом реду  $\text{HVO}_2$  и  $\text{HJO}_2$  и (или)  $\text{HJO}$  и сл. Поред детаљног испитивања могућих реакција интермедијара, основно питање у кинетици осцилаторних процеса је општије: тражи се спецификација изабраних односа који дефинишу опсег нестабилности, одн. континуираних осцилација. Обично се контролише карактеристична периода осцилација,  $\tau$ , или време трајања осцилаторних појава,  $t_{\text{max}}$ . Осетљивост система је, често, мерена као однос:  $\delta \log \tau / \delta \log k_i$ , где  $k_i$  представља константу брзине реакције неког ступња реакције, или као  $\delta \log \tau / \delta \log c_i$ , где је  $c_i$  позната концентрација неке реагујуће супстанце (на пр. супст. А). Посебно или паралелно се контролише и ефекат температуре, одн. енергије активирања неког (или више процеса) преко зависности од  $\log k_i$  (4),(5).

Садашњи резултати указују на релативну сагласност теоријских претпоставки о нестабилности (и повратној спрези - типа аутокатализе) која је уско одређена променом критичне динамичке равнотеже (устаљеног стања) само одређеног ступња (на пр. реакције Вг-малонске киселине са  $\text{Ce}^{4+}$ , која даје  $\text{Vg}^-$  јон и  $\text{Ce}^{3+}$  јон и тиме контролише све реакције са окси-халогеним облицима). Привидно се, стога, уочава мали ефекат концентрације  $\text{HNO}_3$  киселина ( $A_0$ ), док је утицај  $\text{H}^+$  јона (зависност од рН или  $h_0$ ) врло велики, пошто он суделује у свим реакцијама редокс типа између  $\text{X}^-$  јона и  $\text{X}-\text{O}_n$  ( $n \geq 1$ ) врста (6).

Међу утицајне параметре се уклапају и дирузија јона, ефекат кавеза у течности и, донекле, хетерогеност система (због развоја гасова из  $\text{H}_2\text{O}_2$  и сл.), која би се пре могла повезати за спором хомогенизацијом, одн. знатном локализацијом центара реакције (7).

Испитивана су стања код VL реакције, повезана са променама  $\tau$  и  $t_{\text{max}}$ , у зависности од концентрационих и температурских односа. У нашим резултатима је уочено не само убрзање (већ познато) осцилација са температуром или са додатком помоћног редокс пара ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  већ је било могуће контролисано „улажење“ и „излажење“ из зоне нестабилности, без иреверзног преласка у континуирану производњу  $\text{J}_2$  и нестанка осцилација. Дати су неки од параметара реакције, и приказана је област нестабилности при вишим температурама.

#### Литература:

1. В. П. Белоусов, *Реф. радиац. мџд.*, стр. 145, Медгиз, Москва 1958; А. М. Жаботинский, *Биофизика*, 9, 306 (1964); *ДАН СССР*, 157, 392(1964)
2. Т. S. Briggs, W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* 50, 496 (1973)
3. W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 43, 1262 (1931)
4. R. J. Field, E. Kőrös, R. M. Noyes, *Ibid.* 94, 8649 (1972); D. Edelson, R. M. Noyes, R. J. Field, *Int. J. Chem. Kinet.* 11, 155 (1979)
5. A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanus, e, A. Rossi, *Compt. rend.* 281, Ser. C, 215 (1975); D. Edelson, *J. Phys. Chem.* 87, 1204 (1983)
6. K. R. Sharma, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4345 (1976)
7. R. M. Noyes, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 84, 295 (1980).

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### FN-1. ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ПОЛИПЕПТИДА У РАСТВОРУ NMR СПЕКТРОСКОПИЈОМ ДВОСТРУКИХ КВАНТНИХ ПРЕЛАЗА

*C. Маџура, N. G. Kumar и L. R. Brown*

*Природно-математички факултет, Београд и  
Michigan Molecular Institute, Midland, Michigan SAD*

Елементарни корак у анализи структуре већих молекула у раствору NMR спектроскопијом, јесте идентификација присутних спинских система, што се најелегантније постиже анализом  $^1\text{H}$  корелационих дводимензионалних NMR спектра. Међутим, када долази до знатног прекривања линија у спектру такву анализу није могуће једносмислено извести. На примеру антибиотског декапептида, полимиксина В, биће показано како се таква анализа може извести и у случају спектралног преклапања, применом спектроскопије двоструких квантних прелаза.

### FN-2. ХЕТЕРОНУКЛЕАРНА ДВОДИМЕНЗИОНАЛНА J-RESOLVED NMR СПЕКТРОСКОПИЈА ПОЛИМЕРА

*C. Маџура и L. R. Brown*

*Природно-математички факултет, Београд, и  
Michigan Molecular Institute, Midland, Michigan SAD*

Хетеронуклеарна дводимензионална (2D) J-resolved NMR спектроскопија пружа могућност за добијање хетеронукларних константи спрезања у малим молекулима. Међутим, код макромолекула спектри добијени са постојећим експерименталним шемама јоказују слабо разлагање и ниску осетљивост због инхерентно широких линија у NMR спектрима макромолекула. У овом саопштењу, на примеру поливинилалкохола, биће показано како је могуће побољшати осетљивост и разлагање у хетеронуклеарним спектрима (2D J-resolved) полимера, добијених методом прекинутог распрезања.

### FN-3. ИСПИТИВАЊЕ КИНЕТИЧКИХ ПРОЦЕСА У ХЕТЕРОГЕНИМ СИСТЕМИМА NMR ТОМОГРАФИЈОМ

*C. Маџура*

*Природно-математички факултет, Београд*

Испитивање кинетичких процеса у хетерогеним системима всома је отежано чињеницом да треба истовремено пратити просторне и временске промене посматране величине. Као што је добро познато, NMR експеримент изведен у градијенту магнетног поља може да пружи податке о просторној

расподели мерене величине. Та метода, данас позната као NMR томографија, увелико се користи у биофизици и медицини за добијање слика пресека различитих објеката праћењем просторне расподеле спинске густине,  $T_1$  и  $T_2$  релаксационих времена или њихових комбинација. У овом саопштењу биће показано како се поједностављена томографска техника може користити за испитивање кинетичких процеса (изотопске измене, јонске измене, адсорпције и сл.) у хетерогеним системима, праћењем просторно-временске промене спинске густине.

#### FN-4. СТРУКТУРА $C_nH_n^{2+}$ ЈОНА

М. Рабреновић, Т. Аст и Ј. Н. Веупон

*Технолошко-металуришки факултет, Београд и  
Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Велика Британија*

Испитиване су мономолекулске реакције раздвајања наелектрисања  $C_nH_n^{2+}$  јона формираних у јонском извору масеног спектрометра са циљем да се одреди структура ових јона. Из мерених вредности ослобођене кинетичке енергије при фрагментацији израчунате су одговарајуће вредности растојања наелектрисања смештених у две тачке. Добијени резултати показују да је структура  $C_nH_n^{2+}$  јона линеарна са по једним атомом водоника на крају ланца. Једини изузетак је реакција  $C_4H_2^{2+} \rightarrow C_3H_2^{+} + C^{+}$ , где изгледа да прелазно стање  $C_4H_2^{2+}$  јона садржи прстен. Структура  $C_nH_n^{2+}$  јона не зависи од структуре молекула угљоводоника из којих су формирани. Различите реакције фрагментације које су примећене за  $C_nH_n^{2+}$  јоне који садрже паран или непаран број атома угљеника претстављају квалитативан доказ да ови јони садрже један или два неспарена електрона.

#### FN-5. ЈОНИЗАЦИОНЕ ЕНЕРГИЈЕ ПОЗИТИВНИХ ЈОНА ДОБИЈЕНИХ ЈОН-МОЛЕКУЛСКИМ РЕАКЦИЈАМА

М. Рабреновић, Т. Аст и Ј. Н. Веупон

*Технолошко-металуришки факултет, Београд и  
Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Велика Британија*

У јонском извору за хемијску јонизацију, као последица врло ефикасних реакција јона са неутралним молекулима, долази до стварања стабилних комплекса. Методом откидања наелектрисања са позитивних јона у судару са гасом, измерене су вредности јонизационих енергија  $JE(m^+ \rightarrow m^{2+})$  за:  $C_2H_6^+$ ,  $C_2H_1^+$ ,  $CH_5O^+$  и  $OH_4^+$ . Структура  $C_2H_6^+$  јона је различита од структуре молекулског јона етана и вероватно одговара структури комплекса  $[CH_3 CH_3]^+$ . Структура  $CH_5O^+$  јона је највероватније иста као структура протонваног метанола.

## FN-6. ИСПИТИВАЊЕ СИСТЕМА РЕЗОРЦИН — КОНЦЕНТРОВАНА ПЕРХЛОРНА КИСЕЛИНА

Д. Веселиновић, М. Обрадовић и Д. Марковић

*Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш*

Растварањем резорцина у концентрованој перхлорној киселини (70%) долази до брзе протонације и накнадне споре трансформације протонисаног резорцина која доводи до издвајања чврстих продуката. Процес њиховог издвајања на собној температури траје дуже од три године, док се на повишеној температури (100°) завршава већ након 25 часова. На основу резултата елементарне анализе издвојених продуката, њихових масених, инфрацрвених ултраљубичастих и видљивих спектра, као и хроматографског раздвајања нађено је да изоловани чврсти продукти представљају једињења типа:



Грађење ових једињења је последица оксидационог деловања концентроване перхлорне киселине.

## FN-7. КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА ТИТАНА(IV) И ФЕНОЛА У КОНЦЕНТРОВАНОЈ ПЕРХЛОРНОЈ КИСЕЛИНИ

М. Обрадовић, Д. Веселиновић и Д. Марковић

*Филозофски факултет, Ниш и Природно-математички факултет, Београд*

Испитивање грађења комплекса титана(IV) и фенола, резорцина, хидрохинона, пирогалола и флороглуцина у раствору 72% перхлорне киселине вршено је спектрофотометријским мерењима. Сви посматрани феноли граде две врсте комплексних једињења, једну са протонисаним фенолима а другу са продуктима трансформације фенола. Одређен је састав комплекса титана(IV) са протонисаним фенолима.

## FN-8. РЕАКЦИЈЕ ДЕРИВАТА БЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. МЕТИЛФЕНОЛИ У СУМПОРНОЈ КИСЕЛИНИ

Д. А. Марковић, Д. С. Веселиновић и Д. М. Марковић

*Природно-математички факултет, Београд*

Посматрањем промена у UV спектрима метилфенола (крезола) растворених у сумпорној киселини различитих концентрација идентификоване су реакције које се дешавају у систему. Већ при умереним киселостима средине (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%) запажају се ефекти протонизације кисеоника хидроксилне групе, да би у 70% сумпорној киселини они постали јасно изражени. При даљем повећавању киселости (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80%) долази до знатније измене у облику



и понашању посматраних спектара што је објашњено сулфонацијом органског супстрата. На основу уочених спектралних промена израчунате су вредности јонизационих константи ( $pK_{\text{BH}^+}$ ) за конјуговане киселине метилфенола и кинетички параметри за реакцију сулфонације. Дискутован је утицај положаја метил групе на протонизацију и сулфонацију метилфенола.

#### **FN-9. ПОЛАРОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА Cu(II), Ni(II) и Co(II) И АМПИЦИЛИНА**

Д. Веселиновић и В. Капетановић

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

Cu(II), Ni(II) и Co(II) јони граде са ампицилином комплексна једиљења што доводи или до померања полуталасног потенцијала у односу на метал-аквакомплекс или до настајања новог таласа. Комплекс Cu(II) се редукује на  $E_{1/2} = -0,3$  V при рН=6,10, комплекс Ni(II) на  $E_{1/2} = -0,74$  V при рН=6,10 а комплекс Co(II) на  $E_{1/2} = -1,1$  V при рН=6,00 у односу на ЗКЕ. Одређен је састав ових комплекса и израчунате су њихове константе стабилности.

#### **FN-10. РЕАКЦИЈЕ АЗОТНИХ ОКСИДА И ПОЈАВА ЕЛЕМЕНТАРНОГ СРЕБРА У ТЕРМИЧКОМ ОГРЕВАЊУ $AgA \cdot AgNO_3$ ИНКЛУЗИОНОГ КОМПЛЕКСА ЗЕОЛИТА**

Н. Пејрановић и У. Миоч

*Природно-математички факултет, Београд*

У термичком третирању сребронитратног инклузионог комплекса зео-лита,  $AgA \cdot AgNO_3$ , на  $520^\circ$  у вакууму, настаје сребро инклузиони комплекс при чему структура зеолита остаје сачувана. У току процеса одгревања долази до разлагања инклюдованог нитрата и појаве елементарног сребра,  $Ag^0$ . Методом инфрацрвене спектроскопије извршена је анализа гасне фазе и на основу тих резултата разматран је механизам настајања  $Ag^0$  у сребро инклузионом комплексу зеолита.

#### **FN-11. ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА ДИФУЗИЈЕ АРСЕНА У РАСТВОРУ ГАЛИЈУМА**

Д. Куновац и Г. Станковић

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Епитаксијални слојеви галијумарсенида на монокристалној подлози галијумарсенида оријентације (100) добијени су методом кристализације из течне фазе. Из зависности дебљине епитаксијалног слоја од времена раста одређен је коефицијент дифузије арсена у раствору галијума за температуру раста  $1093$  K. Добијени резултати су поређени са теоријским.

## FN-12. ОДРЕЂИВАЊЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ПРИМЕСА УГРАЂЕНИХ У ЕПИТАКСИЈАЛНЕ СЛОЈЕВЕ GaAs И (GaAl) As ДОБИЈЕНЕ МЕТОДОМ ТЕЧНЕ ЕПИТАКСИЈЕ

М. Јевтић, Д. Куновац и Г. Станковић

*Институт за хемију, технологију и металургију, ООУР Одељење за микроелектронску технологију*

Методом течне епитаксије добијени су слојеви GaAs и (GaAl) As легирани Ge и Zn. Концентрације уграђених примеса су одређиване рефлексионом методом и капацитивним мерењима.

## FN-13. НЕКЕ МОРФОЛОШКЕ ОСОБИНЕ СЛОЈЕВА $A_{III}B_{V}$ ЈЕДИЊЕЊА ДОБИЈЕНИХ МЕТОДОМ ЕПИТАКСИЈАЛНОГ РАСТА ИЗ ТЕЧНЕ ФАЗЕ

Д. Куновац, В. Јовић, Г. Станковић и Ј. Марковић

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

У овом раду ћемо покушати да дамо кратак преглед морфолошких особина монокристалних слојева GaAs и InSb који су добијени епитаксијалним растом из течних раствора на монокристалним подлогама GaAs оријентације (100) и InSb разних оријентација: (111), (111) и (220). Коришћени су разни методи хлађења: равнотежно, са температурном задршком и хлађење потхлађењеног раствора. Биће описане неправилности раста настале услед површинских несавршености подлоге на којој се раст одвија, затим терасе и таласи који представљају најкарактеристичније одлике епитаксијалних слојева, линије које су последица континуалног кретања растопа по подлози у почетним тренутцима раста као и касније по површини нараслог слоја и грешке паковања.

## FN-14. РАВНОТЕЖА ЕЛЕКТРОНСКОГ ТРАНСФЕРА КОД КОЛОИДНИХ ЧЕСТИЦА ПОЛУПРОВОДНИКА $TiO_2$ ИСПИТИВАНА МЕТОДОМ ИМПУЛСНЕ РАДИОЛИЗЕ

Н. М. Димитријевић и О. И. Мићић

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

Колоидне честице  $TiO_2$  форме анатас, које граде транспарентне водене дисперзије, употребљене су за изучавање кинетике и равнотеже реакција електронског трансфера. Нађен је, у апсорпционим спектрима, доказ о убаченим (инјектованим) електронима у титандиоксиду. Убачени електрони могу бити слободни или заробљени у полупроводнику, што зависи од начина прављења колоида. Солови  $TiO_2$  различитих величина зрна, прављени су хидролизом  $TiCl_4$ , мењањем рН раствора, концентрације соли и температуре. Донори

електрона, као метилвиологен монокатјон ( $MV^+$ ) и  $(CH_3)_2COH$  радикали, произведени су импулсном радиолизом. Одређено је да равнотежа електронског трансфера  $MV^+ \rightleftharpoons MV^{2+} + (e^-)_{kol}$  зависи од почетне концентрације редокс пара и рН раствора. Брзине реакција преноса електрона са  $(CH_3)_2COH$  и  $MV^+$  радикала на колоидни  $TiO_2$  су спорије од оних које би одговарале дифузионо контролисаним реакцијама. Смањење пречника честица од 800 до 70 Å, као и присуство стабилизирајућег агенса PVA, не утиче на вредност потенцијала равне траке. Нађено је да је потенцијал равне траке колоидних честица негативнији него код одговарајуће компактне електроде.

## FN-15. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВОДЉИВОСТ НЕКИХ ЧВРСТИХ КИСЕЛИХ ФОСФАТА

Д. М. Минић, М. В. Шушић и У. Б. Миоч

*Природно-математички факултет, Београд*

Електрична проводљивост киселих соли типа  $MH_2PO_4$  где је М катјон  $Li^+$ ,  $K^+$  и  $Na^+$  и  $MHPO_4 \cdot 3H_2O$  где је М катјон  $Mg^{2+}$  и  $UO_2^{2+}$  мерена је наизменичном струјом фреквенције 1 kHz у температурском интервалу 300—500 и 300—700 К. На основу цикловолтаметријских мерења показано је да је за проводљивост у области нижих температура одговоран  $H^+$  јон (протон). Са порастом температуре расте и допринос проводљивости и других катјона. У оба типа соли присуство водоничних веза омогућује кретање протона по механизму тунеловања усаглашено са ротацијом  $PO_4^-$  групе за соли  $MH_2PO_4$  и молекула воде код соли  $MHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Пораст јачине водоничне везе и густине паковања са порастом јонског пречника идући од  $Li^+$  ка  $K^+$  (крystalографски подаци и ИЦ спектри) условљава и нижу проводљивост и повећава енергију активације проводљивости услед успорене ротације компоненти решетке. Релативно лака ротација молекула воде који нису координирани катјоном захтева и малу енергију активације, па је и енергија активације проводљивости  $UO_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  релативно мала, 23 kJ mol<sup>-1</sup>.

## FN-16. СТРУКТУРНЕ ОСОБИНЕ И ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВОДЉИВОСТ НЕКИХ КРИСТАЛОХИДРАТА

У. Б. Миоч, М. В. Шушић и Д. М. Минић

*Природно-математички факултет, Београд*

Испитивана је електрична проводљивост кристалохидрата:  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ ,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  и  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  у температурском интервалу 300—700 К. Подаци за електричну проводљивост корелирани су са извесним структурним особинама добивеним из ИЦ спектра и термичких испитивања. Код неких од испитиваних узорака ( $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$  и  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$ ) енергетско стање кристалне воде, на собној температури, обезбеђује довољан број протона као преносиоца наелектрисања. Такви системи показују одређену проводљивост и на собној

температури. Међутим, уколико је интеракција молекула воде са другим функционалним групама јача него код саме воде ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{H} \dots \text{OH}} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ ) онда у таквим системима не постоји довољан број преносиоца наелектрисања. Ови системи показују ниску електричну проводљивост све док се термичком активацијом не обезбеди довољан број преносиоца, што је везано за дехидратацију. У току дехидратације активирају се нови преносиоци наелектрисања. Код  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  то је везано за растварање соли у ослобођеној, а још присутној води, док се код  $\text{K}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  дешава нарушавање постојеће структуре. У овом раду је показано да начин везивања воде и присуство довичних веза, као и интеракција молекула воде са другим компонентама кристалне решетке одређује механизам електричне проводљивости.

## FN-17. АДСОРПЦИЈА КАО СТОХАСТИЧКИ ПРОЦЕС

*Н. Цвјетићанин и Љ. Колар-Анић*

*Природно-математички факултет, Београд*

Кинетика адсорпције гасова на чврстим површинама је испитивана као стохастички процес. Показано је како овај прилаз кинетици адсорпције омогућава посматрање не само израза који обухватају зависност између концентрације и времена, већ и оних који дају статистичке флукуације око детерминистичких кривих.

## FN-18. ПРИМЕНА МОДИФИКОВАНЕ RRKM МЕТОДЕ ЗА ТРЕТИРАЊЕ ИЗОМЕРИЗАЦИЈЕ $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$

*М. Младеновић и М. Перић*

*Природно-математички факултет, Београд*

Извршена је модификација RRKM методе за рачунање константе брзине реакције изомеризације. Реактант, активирани комплекс и продукти третирају се као јединствена цјелина. Вибрационо-ротационе енергије, густине и суме стања система  $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$  израчунате су ван уобичајене хармонијске апроксимације уз урачунавање интеракција различитих врста кретања. Резултати су упоређени са онима добивеним у оквиру традиционалног RRKM поступка.

## FN-19. ТЕОРИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ${}^1\Delta_g$ СТАЊА $\text{CH}_2$

*М. Перић*

*Природно-математички факултет, Београд*

Два најнижа синглетна стања радикала  $\text{CH}_2$  корелирају при линеарној геометрији са истим  $\Delta$  стањем и представљају случај када је због јаке електронско — вибрационе интеракције неприхватљива уобичајена апроксимација о

сепарабилности ових врста кретања. Развијена је метода за рачунање вибронских енергија. Резултати добивени примјеном *ab initio* поступка у доброј су сагласности са експерименталним подацима.

## FN-20. ТЕОРИЈСКО ТРЕТИРАЊЕ ПРОЦЕСА ТРАНСПОРТА У ЛУКУ ПРИМЕНОМ ВАРИЈАЦИОНОГ ПРИНЦИПА

Ј. Радић-Перић

*Природно-математички факултет, Београд*

Транспортни процеси у луку описују се сложенем диференцијалном једначином за коју није могуће наћи решење у аналитичком облику. Предложен је начин решавања овог проблема, заснован на примени варијационог принципа.

## ПОСТЕРИ

### FN-21. ИСПИТИВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ И КРЕТАЊА CO<sub>2</sub> У ДЕАЛУМИНИЗИРАНИМ ОБЛИЦИМА У ЗЕОЛИТА

В. М. Радак, Т. С. Ђеранић и Т. М. Лукић

*Природно-математички факултет, Београд*

Проучавана је адсорпција CO<sub>2</sub> на NH<sub>4</sub>Y зеолиту и његовом жареном облику Y-873, као и измењеним облицима Y-873 са јонима Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, методом ИЦ спектроскопије. Физички адсорбован CO<sub>2</sub> и награђене карбонатне врсте дају карактеристичне траке у ИЦ спектрима Y зеолита. Познато је да у току деалуминације тетраедарски координирани Al атоми прелазе из мреже зеолита у октаедарски координиране положаје. Према томе, структура се мења углавном на 4-чланим прстеновима и отвори постају незнатно већи. У вези са овим, преко ИЦ спектра, разматрана је интеракција и кретање адсорбованог CO<sub>2</sub> на Y зеолитима.

### FN-22. ЈОНОИЗМЕЊИВАЧКЕ ОСОБИНЕ ПРИРОДНОГ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Д. Вучинић и Т. Ђеранић

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

Фракција —0,1+0,063 mm природног клиноптилолита („Златокоп“, Врање) је одвојена од пратећих нечистоћа раствором CHBr<sub>3</sub>—CCl<sub>4</sub>. Пречишћени клиноптилолит, CL, хемијског састава:



је третиран воденим растворима хлорида  $K$ ,  $NH_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) и  $Ca$  ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), на  $298 \text{ K}$ , до засићења. Максимални капацитети различитих катјонских форми:  $CL-K$ ,  $CL-NH_4$  и  $CL-Ca$ , добијених датим поступком, су одређени хемијском анализом. Јоноизмењивачке изотерме ( $298 \text{ K}$ ) за реакције  $CL-K \rightarrow NH_4, Ca$ ;  $CL-NH_4 \rightarrow K, Ca$  и  $CL-Ca \rightarrow NH_4, K$  су коришћене за израчунавање рационалног коефицијента селективности и добијања реда селективности.

## FN-23. ГРАНИЧНА ПОВРШИНА ХИДРАТИСАНИ АЛУМИНИЈУМ-ОКСИД — ВОДЕНИ РАСТВОР ЕЛЕКТРОЛИТА

С. Миловић, М. Копечни и З. Илић.

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

Методом потенциометријске титрације испитивана је сорпција једно-валентних анјона ( $Cl^-$ ,  $J^-$  и  $NO_3^-$ ) и алкалних катјона ( $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ) на хидратисаном алуминијумоксиду у зависности од рН раствора ( $3,5-10,0$ ) концентрације изучаваних јона ( $1,0 \cdot 10^{-3}-1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Резултати су интерпретирани преко формирања површинских комплекса на граничној површини оксид-водени раствор електролита. Израчунате су константе јонизације површинских група као и константе формирања површинских комплекса. Тачка нултог наелектрисања испитиваног узорка алуминијумоксида налази се при  $pH=7,10$ .

## FN-24. ТЕРМИЧКЕ ОСОБИНЕ СИСТЕМА $0,6 AgJ - 0,4 Sb_2S_3$

Н. Пејрановић, М. Шушић и С. Менгус

*Природно-математички факултет, Београд*

Раније је показано да чвст систем  $AgJ-Sb_2S_3$  има максимум електричне проводљивости при молском уделу  $0,6 AgJ$ . Термијском и рендгеноструктурном анализом констатовано је да се систем овог састава, ако се прави брзим хлађењем растопа, јавља комплетно у стакластом стању. Приликом загревања јавља се пик рекристализације на  $200^\circ$ , па ако је грејање брзо, систем пролази кроз течно стање као метастабилно стање. Процес рекристализације је карактеристичан за већи број чврстих електролита на бази  $AgJ$ , па су у овом раду испитиване термодинамичке карактеристике овог процеса DTA и DSC методом.

## FN-25. ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ КОНСОЛИДАЦИЈЕ НЕКРИСТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

М. Нешић, И. Крстановић и М. М. Ристић

*Галеника-Институт, Београд и Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, Београд*

Проучавана је консолидација некрystalних материјала на примеру консолидације праха стил-целулозе. Показано је да промена густине следи феноменолошке зависности изведене за пресовање дисперзних система. Микроструктурна и рендгеноструктурна истраживања омогућила су да се изведу закључци о механизму процеса.

## FN-26. СПЕКТРОХЕМИЈСКА ИСПИТИВАЊА УТИЦАЈА рН-ВРЕДНОСТИ НА МЕХАНИЗАМ СТРУКТУРНИХ ТРАНСФОРМАЦИЈА 4-СУПСТИТУИСАНЕ ФЛАВИЛИЈУМСКЕ ХРОМОФОРЕ

Ј. Баранац и Д. Амић

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

Синтетизована и хроматографски идентификована једињења флавилијум-перхлората са супституисаном позицијом С-4, метил или фенил групом, испитивана су спектроадсорпциометријски у пуферованим растворима константне јонске јачине. Преко електронских адсорпционих спектра праћен је утицај супституисане позиције С-4, флавилијумске хромофоре на механизам и кинетику њене трансформације.

## FN-27. МАТЕМАТИЧКИ ОПИС ПРОЦЕСА АДСОРПЦИЈЕ КИСЕОНИКА

Д. Спасеска

*Органска хемијска индустрија „ОХИС“, Скопје*

Коришћењем тро-факторског експеримента, дат је математички опис процеса адсорпције кисеоника РАС влакна малон. Добивена моделна релација за процену адсорпције кисеоника код термичког третирања малона, даје могућност сагледавања утицаја трију фактора: оптерећење, брзина загревања и проток ваздуха, на функцију одзива. Константирана је право-пропорционална зависност оптерећења, док фактор брзине загревања и проток ваздуха, имају инверзну зависност.

## 4. ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

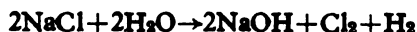
СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

### ЕН-SP. МЕМБРАНСКА ТЕХНОЛОГИЈА У ПРОИЗВОДЊИ ХЛОРА

Б. Николић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Електролитичка производња хлора и хидроксида заснива се на стехиометријској једначини



и данас изводи у три типа електрохемијских реактора (EHR): EHR са дијафрагмом, EHR са живином катодом и EHR са мембраном.

Основни захтев за функционисање EHR за производњу хлора је одвајање катодног и анодног простора. Наиме, у случају долажења хидроксилних јона катодног у анодни простор, стварају се услови за настајање хипохлорита, односно хлората и повећано издвајање кисеоника, што смањује искоришћење струје (жељени анодни процес:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ ).

EHR са дијафрагмом, обично од азбестног материјала, донекле (величином пора) испуњава горњи захтев. Међутим, квалитет и концентрација произведеног (катодни процес:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ ) хидроксида нису задовољавајући. Неопходно је пречишћавање, а обично се изводи и додатно концентрисање хидроксида. Отуда је укупан утрошак енергије у овој технологији велики, без обзира на релативно добар енергетски биланс самог EHR.

У EHR са живином катодом одвајање катодног од анодног простора остварује се дводелним радом реактора. У примарном делу се у катодном процесу ствара амалгам натријума ( $\text{Na}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\text{Hg}} \text{Na}/\text{Hg}/x$ , а у секундарном се разлаже ( $2\text{Na}/\text{Hg}/x + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + 2x\text{Hg}$ ).

EHR са живином катодом производи врло чист хидроксид концентрације 50% масених. С обзиром на то што је квалитет хлора практично исти као и у случају EHR са дијафрагмом, EHR са живином катодом има очигледну предност, али утрошак енергије на EHR са живином катодом не фаворизује ову технологију. Изузетна опасност од живе као загађивача производа, радне средине и околине важан је недостатак ове технологије.

Појава перфлуорованих катјонски пропустљивих мембрана великог јоно-измењивачког капацитета и високе електричне проводности почетком педесетих година, наговестила је нови продор у хлоралкалној технологији. Када су крајем шездесетих година остварене селективне јоноизмењивачке



катјонске мембране хемијски стабилне према хлору и хидроксида и на температурама до 125°, логична је била њихова примена у производњи хлора и хидроксида уместо азбестне дијафрагме.

Основни квалитет EHR са мембраном су повољнији енергетски утрошак у односу на EHR са дијафрагмом и живином катодом и потпуна елиминација загађивања — живе или азбеста. У новије време у индустријски развијеном свету се не граде нови хлоралкални погони због познатих економских проблема али је познато да се реконструкције и замене постојећих спроводе увођењем EHR са мембраном.

С обзиром на то што је неколико хлоралкалних погона у СФРЈ пред технички условљеним и нужним реконструкцијама, чини се потребним разматрање повољних и неповољних страна увођења мембранске технологије у нашу индустрију од стране научне и стручне јавности у овој области. Стога ово предавање у основним цртама износи технолошке аспекте мембранске технологије у поређењу са друге две, са амбицијама да представља увод у припреме за евентуално увођење мембранске технологије.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### ЕН-1. ВОЛТАМЕТРИЈСКО И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ СИСТЕМА БУТИРИЛТИОХОЛИНЈОДИД-БУТИРОХОЛИНЕСТЕРАЗА НА ЧВРСТИМ ИНЕРТНИМ ЕЛЕКТРОДАМА

Д. Веселиновић, Д. Сужњевић, Н. Вукелић и Д. Павловић

*Природно-математички факултет, Београд и Војнотехнички институт, Београд*

Производ ензимске хидролизе бутирилтиохолинјодида (BuSChJ) бутирохолинестеразом (BuSHE) поред бутерне киселине је тиохолинјодид. Овај задњи, слично једињењима из класе тиола у које спада, оксидацијом на инертним електродама даје одговарајући дисулфид. Пошто у састав овог тиола улази јодид на инертној електроди долази до редокс процеса јод/јодид система. На Pt електроди, у боратном пуферу, пре реакције разлагања BuSChJ, добијају се врхови на 0,6 V у катодној области и на 0,47 V у анодној области струје на цикловолтамограму, када је брзина промене поларизујућег напона 50 mV/s (pH=7,5). На стакластој карбон електроди (GK), при истим условима као у експериментима са Pt електродом, добија се катодни врх на 0,36 V и анодни на 0,50 V. Разлагањем естра под утицајем BuSChE ослобођени тиол изазива промену  $i-v$  кривих и то изразитије у случају Pt електроде; поред катодног и анодног врха, који су на нешто позитивнијим потенцијалима (0,32 и 0,6 V) јавља се нови врх на око 0,4 V у анодној области струје. Хронопотенциометријом са променом смера струје електролизе добија се један, не сасвим чист, прелаз при анодној поларизацији Pt-електроде и на приближно истим потенцијалима у катодном циклусу. На GK електроди добијају се прелазни који су по току нерегуларни а  $E_{\tau/4}$  им се разликује за око 0,3 V. Упоредјујући резултате добијене анализом  $i-v$  и  $E-t$  кривих постављена је схема електродног процеса и одређени су основни параметри његове кинетике.

## ВН-2. ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ БУТИРОХОЛИНЕСТЕРАЗЕ ДИФЕРЕНЦИЈАЛНОМ ПУЛСНОМ ПОЛАРОГРАФИЈОМ

Н. Вукелић, Д. Веселиновић, Д. Сужњевић и Д. Павловић

*Природно-математички факултет, Београд Војно-технички институт, Београд*

Процес хидролизе бутилтиохолинјодида(I) са бутирохолинестеразом(II) доводи до стварања тиохолинјодида(III), који деполаризује Hg-електроду дајући три врха на диференцијално-пулсном поларограму, добијеном са КЖЕ. Праћењем промене струје врхова на потенцијалима симетрије,  $E_s$ , у току хидролизе I добија се кинетичка крива  $i=f(t)$ . На основу ове криве одређивана је промена концентрације III, која је сразмерна количини разграђеног I, а преко ње активност II.

## ВН-3. КИСЕЛО-БАЗНЕ И КОМПЛЕКСИРАЈУЋЕ ОСОБИНЕ 4-ВИНИЛ ПИРИДИНА КОПОЛИМЕРИЗОВАНОГ СА МЕТИЛ МЕТАКРИЛАТОМ И БУТИЛ МЕТАКРИЛАТОМ

К. Ђ. Радаковић, А. Р. Дестић и М. С. Јаховић

*Институт техничких наука Српске академије наука и уметности и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Вршене су потенциометријске титрације раствора 4-винил пиридина кополимеризованог са метил метакрилатом и бутил метакрилатом у циљу установљивања константе дисоцијације конјуговане киселине, односно константе стабилности одговарајућег комплекса са бавром. Добијене вредности поређене су са константом за 4-VP мономер и пиридин. Показало се да полимерни катјони представљају јаче киселине од мономера и самог пиридинијум јона. Таложње полимера запажено је на одређеним рН-вредностима које је последица ограничене растворљивости неутралних молекула полимера.

## ВН-4. НЕКА СВОЈСТВА БАКРА ДОБИЈЕНОГ ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈОМ У ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОМ РЕАКТОРУ СА ТРОДИМЕНЗИОНАЛНОМ ЕЛЕКТРОДОМ

З. Станковић, Д. Чикара и Б. Станојевић

*Технички факултет, Бор*

Ранија истраживања електродепозита бакра указала су на нека специфична својства талоба добијеног електродепозицијом у електрохемијском реактору са тродимензионалном електродом. Овај рад има за циљ да та првобитна сазнања мало прошири и објасни. У ту сврху извршена су металографска, физичко-хемијска и механичка испитивања електродепозита бакра добијеног у реактору са тродимензионалном електродом.

## ВН-5. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ И ТЕРМИЧКЕ ОСОБИНЕ ЧВРСТИХ БИНАРНИХ СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ — АЛКАЛНИ СУЛФАТИ

М. В. Шушић, М. Г. Пјешић и С. В. Ментус

*Природно-математички факултет, Београд и Металуршки факултет, Тишоград*

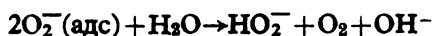
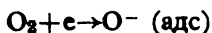
Испитивана је проводљивост чврстих система  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  — алкални сулфати у температурном интервалу 298—793 К. Дате су криве  $\log \chi - 1/T$ , као и изотермне зависности проводљивости од молског односа саставних компонената система на различитим температурама. Утврђено је да је проводљивост система  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при свим молским односима, у читавом температурном интервалу, мања или једнака проводљивости чистог  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Проводљивост система  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  је већа од проводљивости чистог  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  изнад 673 К, што је последица растварања  $\alpha$ -фазе  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  у  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и стварања нове фазе, која је бољи проводник од чистог  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Проводљивост овог система је највећа при молском односу компонената 0,5:0,5. Ово је потврђено испитивањем термичких особина датих система помоћу термо-анализатора. Цикловолтаметријском методом је испитан редокс процес  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$  на Pt — електроди и нађене енергије активације и густине струје измјене за тај процес. Енергије активације за дате системе износе око 70 kJ/mol, а струја измјене око 6 mA/cm<sup>2</sup>.

## ВН-6. СТРУКТУРНИ ЕФЕКТИ У ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗИ: РЕДУКЦИЈА КИСЕОНИКА НА МОНОКРИСТАЛНИМ ЕЛЕКТРОДАМА ОД ЗЛАТА

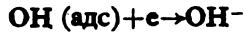
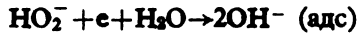
Р. Р. Адић, Н. М. Марковић и В. Б. Вешовић

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Центар за мулти-дисциплинарне студије, Београд*

Истраживани су кинетика и механизам редукције кисеоника на монокристалима злата са оријентацијама (100), (110) и (111) у алкалном електролиту техником ротирајућег диска. Квалитет површине монокристала је проверен Auger-електронском спектроскопијом (AES) и дифракцијом спорих електрона (LEED). Пронађен је значајан ефекат кристалографске оријентације површине на кинетику и механизам редукције кисеоника. Потенцијал полуталаса за реакцију на Au(100) равни је за око 200 mV позитивнији него за Au(111) површину. На Au(100) равни редукција се одвија по „серијском“ механизму до  $\text{OH}^+$  уз измену четири електрона на потенцијалима формирања AuOH. На Au(110) и Au(111) равнима реакција се одвија уз измену два електрона до  $\text{HO}_2^-$ . Катодни и анодни кинетички подаци за  $\text{O}_2/\text{HO}_2^-$  и  $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$  реакције у сагласности су са механизмом



Само за Au(100) раван редуција  $\text{HO}_2^-$  тече даље контролисана изменом једног електрона



Разлог више активности равни Au(100) је последица готово потпуно неутралне  $\text{OH}^-$  у AuOH честици која интерагује лакше са  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{HO}_2^-$  него чисто злато или AuOH са јонским карактером OH (адс), који су карактеристични за остале две оријентације.

## ЕН-7. ИСПИТИВАЊЕ НОВИХ КАТАЛИТИЧКИХ СИСТЕМА ЗА ОКСИДАЦИЈУ $\text{SO}_2$

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

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

Нашим ранијим истраживањима показано је да се већи број јона прелазних метала у растопима соли може користити за каталитичку оксидацију сумпордиоксида. Равнотежа оксидације се помера ка грађењу продуката са снижењем температуре, па су стога испитиване смесе растопа које задовољавају два основна услова: хемијску стабилност у присуству сумпортриоксида и ниску тачку топљења. Приказани су резултати са солима гвожђа као катализаторима.

## ЕН-8. ПОВРШИНСКА ОБРАДА С-ЕЛЕКТРОДЕ КАО ФАКТОР ИМПЕДАНСЕ

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

*Природно-математички факултет, Београд*

Према теоријским истраживањима de Levie-а, присуство пора или других облика неравнина електродне површине може проузроковати импедансу аналогну Warburg-овој, која је у ранијој литератури приписивана искључиво дифузионо-контролисаном електродном процесу. У овом раду показано је како се импедансни дијаграм блокирајуће електроде од стакластог графита мења са површинском обрадом електродне површине од полиране до потпуно хрпаве. Показано је да се импедансни дијаграм мења у складу са теоријским предвиђањима. Дискутован је утицај површинске обраде на резултате кондуктометрије.

## ЕН-9. О УТИЦАЈУ РАСПОРЕДА АКТИВНЕ И НЕАКТИВНЕ КОМПОНЕНТЕ НА ТРАЈНОСТ ПРЕВЛАКЕ $\text{RuO}_2\text{—TiO}_2$

Ј. Galan\*, П. Деспотов и Р. Атанасоски

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

У превлаци  $\text{RuO}_2\text{—TiO}_2$ , која се данас широко користи у електрохемијској пракси, активна компонента је  $\text{RuO}_2$ . У литератури се срећу опречни подаци о томе како распоред  $\text{RuO}_2$  по дубини утиче на стабилност превлаке. Стога у овом раду вршена су испитивања где су активна и неактивна компонента наносене у одвојеним слојевима при чему је мењан положај слојева у односу на подлогу. Трајност превлаке је одређивана у убрзаном тесту који се изводи са високом анодном густином струје ( $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ ) при ниској концентрацији хлорида ( $0,5 \text{ M NaCl}$ ;  $\text{pH}=1,5\text{—}2,5$ ). Показало се да је стабилност узорака утолико већа уколико је слој  $\text{TiO}_2$  ближи подлози.

## ЕН-10. ПРОУЧАВАЊЕ САСТАВА ОКСИДНИХ ФИЛМОВА НА АЛУМИНИЈУМУ НАСТАЛИХ У ВОДЕНИМ РАСТВОРИМА НАТРИЈУМ-ХЛОРИДА

Љ. Атанасоска, Д. М. Дражић и А. Р. Деспић

*Институт техничких наука Српске академије наука и уметности и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

И поред значајног активирајућег дејства хлоридних јона, анодно растварање алуминијума у воденим растворима натријум-хлорида одиграва се уз појаву велике анодне пренапетости. Сматра се да су присуство и особине оксидног филма разлог појаве ове пренапетости. Користећи се методом Auger спектроскопије и ESCA проучавана је расподела јона алуминијума, кисеоника и хлора по дебљини оксидних филмова формираних при различитим потенцијалима алуминијума (99,999%) при анодној поларизацији у  $2\text{M NaCl}$ . Упоредени су састав и структура филма са електрохемијским понашањем алуминијума.

## ЕН-11. КОНСТРУКЦИЈА И КАРАКТЕРИСТИКЕ ЈОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА СА ЧВРСТИМ МЕМБРАНАМА

М. Мирјанић, Д. Веселиновић и Д. Марковић

*Природно-математички факултет, Београд*

Соли  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{PbS}$  синтетизоване су да би имале квалитет 4N и 5N. Прах чистог  $\text{Ag}_2\text{S}$  или еквимолске меше  $\text{Ag}_2\text{S}$  и одговарајуће соли пресоване су под притиском чиме је добијена јон-селективна мембрана масе

\* На летњој пракси преко IAESTE, са факултета за Хемијско инжењерство, Мадрид.

0,45—0,50 g. Пресовање је вршено у посебно конструисаном калупу, под вакуумом, у коме су површине у додиру са прахом полиране до приближно квалитета оптичког полирања. Јон-селективне мембране су спојене проводним лепком, на бази сребра, са проводним каблом и затопљене у тело од епоксидних смола. Овим поступком направљене у јон-селективне електроде за одређивање јона:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{++}$ . Одређене су карактеристике јон-селективних електрода.

## ПОСТЕРИ

### ЕН-12. РАЗМАТРАЊЕ МЕХАНИЗМА ДОБИЈАЊА НАТРИЈУМПЕРБОРАТА ПО ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОМ ПОСТУПКУ И ЊЕГОВА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОВЕРА

Ф. Пап, М. Илић и О. Сикора

*Хемијска индустрија „Зорка“, Суботица*

Поступци добијања натријумпербората могу се поделити на класични хемијски поступак, који се заснива на интеракцији бората и водоник-пероксида на електрохемијски поступак добијања из раствора бората. Са тачке гледишта индустријске производње заступљен је први поступак у различитим технолошким модификацијама. Циљ овог рада је био да се разјасни механизам добијања натријум-пербората по електрохемијском поступку и да се квантитивно провере услови добијања у лабораторијском апаратури и утврди квалитет производа. Резултати ових испитивања могу послужити као полазна основа за развијања електрохемијског технолошког поступка добијања овог производа. У овом саопштењу биће садржани следећи подаци: коефицијент искоришћења струје, потребна количина електричне енергије за добијање јединице количине производа, однос количина  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} - \text{NaVO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  у току електролизе, као и услови експерименталне провере поступка у лабораторијској размери.

### ЕН-13. ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА НЕКИХ ПАРАМЕТАРА ПРОЦЕСА НА ФИЗИЧКОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ АНОДНИХ ОКСИДНИХ ПРЕВЛАКА НА АЛУМИНИЈУМУ

Т. З. Миленковић, М. Ј. Перовић и С. Рајић

*Филозофски факултет, Ниш*

Испитиван је утицај концентрације  $\text{Al}^{3+}$  јона, температуре, густине струје на неке особине анодних оксидних превлака на алуминијуму добивених анодном оксидацијом у електролитима на бази оксалне киселине. При томе је вршено испитивање утицаја концентрације  $\text{Al}^{3+}$  јона и распона од 0—1,5 М, температуре од 275 К — 293 К и густине струје у распону од 0,5 — 2,5 А/dm<sup>2</sup>. Анодна оксидација је извођена у галваностатским условима. Утврђени су оптимални услови процеса при којима се добијају компактне, тврде оксидне превлаке задовољавајућих физичкохемијских особина.

## 5. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

### АН-SP. КИНЕТИЧКЕ МЕТОДЕ У АНАЛИТИЧКОЈ ХЕМИЈИ

Гордана Миловановић

*Природно-математички факултет, Београд*

У време када су класичне методе анализе доминирале у аналитичкој пракси, кинетика је разматрана углавном изузетно када је требало решити неке аналитичке проблеме, на пример у случајевима реакција које се споро одигравају. Особине талоба приписиване су кинетичким факторима. Касније, кинетичке законитости на којима могу бити заснована одређивања реагујућих супстанци или катализатора све више привлаче пажњу хемичара-аналитичара. Средином тридесетих година каталитичке реакције почињу да се примењују у аналитичким одређивањима а студије Lee и Kolthoff-a о примени кинетичке методе за одређивање више компонената у смешама, на основу различитих брзина њихових реакција са заједничким реагентом, отворила је почетком педесетих година нове могућности за симултане анализе изомера, хомолога и других хемијски сродних смеша. Упоредо са развојем диференцијалних кинетичких метода различитих брзина реакција, педесетих и шездесетих година почиње уграђивање органске хемијске анализе у аналитичку методологију, која је у раној фази свог развоја углавном била оријентисана на класична одређивања неорганских јонана у минералним узорцима.

Нагли развој индустрије и технологије, као и пораст интересовања за испитивање животне средине и решавање здравствених проблема довео је до повећане потребе за веома осетљивим методама хемијске анализе. Велики значај придаје се разради нових метода за одређивање трагова метала који се сматрају есенцијалним за живот, као и разних биолошки и фармаколошки значајних супстанци, како за праћење метаболичких процеса и с тим у вези раног постављања дијагнозе неких обољења, тако и за анализе чистоте фармацеутских препарата и контроле њиховог терапеутског дејства у организму. Примена каталитичких реакција, која достиже нагли развој шездесетих година и која се касније проширује употребом инхибитора и активатора, указује на велику осетљивост кинетичких метода анализе која их чини изузетно погодним за анализе трагова у индустрији, биологији, медицини и фармакологији. Примена ензимских метода, у суштини кинетичких, и ензима као аналитичких реагенса, достиже врхунац шездесетих и седамдесетих година, што чини да клиничке методе анализе постају пуноважни део аналитичке хемије.

Нагли напредак електронике шездесетих година доводи до појаве великог броја инструмената тако да време престаје да буде непоуздана променљива која се мери; у аналитичкој пракси мерење сигнала под динамичним условима

је алтернатива која доводи до повећања тачности и прецизности. Примена дигиталних рачунара омогућила је оптимизацију услова при кинетичким одређивањима, што се одразило на повећање осетљивости и селективности.

Међутим, кинетички принципи играју важну улогу при извођењу разних аналитичких поступака који нису традиционално директно везани за хемијске реакције укључене само у процес мерења, већ обухватају физичке процесе који се одигравају у току хемијске анализе. Најбољи пример за ово је динамички карактер добијања сигнала у процесу континуираног протицања узорка. Најновија верзија овог поступка, анализа при којој се узорак убризгава у проточни систем, је најбољи пример улоге коју кинетички принципи имају у аналитичкој хемији.

Укратко, овим предавањем биће обухваћен развој кинетичких метода и приступа у циљу сагледавања њиховог великог утицаја на савремену аналитичку хемију.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### АН-1. НОВИ СЕНЗОРИ ЗА ЧВРСТУ ЈОН-СЕЛЕКТИВНУ ЕЛЕКТРОДУ РУЖИЧКИНОГ ТИПА

М. В. Ђукановић и М. С. Јовановић

*Металуршки факултет, Титоград и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Циљ рада била је синтеза сензора за катјоне I и II аналитичке групе за домаћу верзију селективне електроде Ружичкиног типа. У принципу, сензори за овакве електроде су хомогене смеше тешко растворне соли катјона који је у питању (најчешће сулфиди) и сулфид сребра. Овај је присутан због високог коефицијента дифузије сребра у чврстој фази што омогућује полу-проводничке особине сензора и његову високу електричну проводљивост. Сваки сензор синтетизован је у различитим молским односима одговарајућег сулфида и сребро-сулфида у распону од 1:20 до 20:1. Одабран је онај сензор чији је електрични одзив најближи нернстовској зависности  $E/pM$  и чије је време одзива најкраће. Применивост сензора проверена је методом директне потенциометрије као и потенциометријским комплексометријским титрацијама. Такође, за сваки сензор одређен је коефицијент селективности интерферирајућих врсти.

### АН-2. ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА У МЕСИНГУ ПРИМЕНОМ БАКАР-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ РУЖИЧКИНОГ ТИПА

М. Јовановић, Ђ. Босић и М. С. Јовановић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Испитани су узорци различитих месинга који се примењују у финалној производњи једне домаће фабрике. После растварања узорка у азотној киселини и превођења нитрата у сулфате, раствори су припремани било за



директна потенциометријска мерења, било за потенциометријске EDTA титрације. У првом случају, испитивани раствор доведен је на исту јонску јачину као што су стандардни раствори за калибрациони дијаграм. У другом случају, извршена је модификација EDTA титрације по Мерск-у за заједничко одређивање бакра и цинка, замењујући употребу PAR индикатора применом бакар-селективне електроде. Из другог аликвота исте запремине, после комплексирања и бакра и цинка цијанидима, додатком формалдехида цинков комплекс је разорен, овај затим титрован помоћу EDTA, а бакар нађен из разлике. Оба поступка за одређивање бакра дају репродуктивне и међусобно сагласне резултате.

### АН-3. ИЗУЧАВАЊЕ КАДМИЈУМОВИХ КОМПЛЕКСА 3-МЕТИЛАДИПИНСКЕ КИСЕЛИНЕ КАДМИЈУМОВОМ СЕЛЕКТИВНОМ ЕЛЕКТРОДОМ

И. Грозданов

*Хемијски факултет, Скопје*

Изучаван је равнотежни систем кадмијума са 3-метиладипинском киселином у воденим растворима. Испитивања су вршена кадмијумовом селективном електродом при константној јонској јачини. Утврђено је присуство три релативно слабих комплекса у равнотежи и срачунате су њихове константне стабилности. Дошло се до закључка да присуство метил групе као супституента код адипинске киселине увећава стабилност формирања комплекса.

### АН-4. ОБЈАШЊЕЊЕ ПОЛАРОГРАФСКОГ ПОНАШАЊА НЕКИХ ОРГАНСКИХ ЈЕДИЊЕЊА У ПРИСУСТВУ ЈОНА АЛУМИНИЈУМА И БЕРИЛИЈУМА

В. Ј. Рекалић и М. М. Јовановић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд*

Објашњена је појава дељења поларографских таласа оксамида, оксалилдихидразида, рубанске киселине, бензила, бензоина и азобензена у присуству јона алуминијума или берилијума у растворима који не садрже пуфер. Ова појава је објашњена сагласно схватањима Rüetschi и Grümpfer-а као и Heyrovsky-а. Ако се раствору деполаризатора чија електрохемијска редукција тече са утрешком јона водоника додају јони алуминијума или берилијума, јавиће се један позитивнији талас који одговара редукцији деполаризатора при чему је донор протона хексаакво-алуминијумов јон или производ хидролизе берилијумовог јона. Дате су једначине електродних процеса пошто је претходно одређен број размењених електрона и однос деполаризатора и донора протона који учествују у процесу. С обзиром да су ови електродни процеси уствари сложенији и да се врши у више ступева, покушано је да се сваки ступањ представи појединачно.

## АН-5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА ПРОТОНАЦИЈЕ $\alpha$ -БЕНЗИЛМОНОКСИМА И 4,4'-ДИМЕТОКСИБЕНЗИЛМОНОКСИМА

*Н. Першић-Јањић, А. Летић, Д. Миљковић и Ј. Петровић*

*Природно-математички факултет, Нови Сад*

Праћењем процеса протонације  $\alpha$ -бензилмоноксима и 4,4'-диметоксибензилмоноксима у перхлорној и сумпорној киселини су показала да се јављају два процеса. Први процес протонације се одиграва на прелазу из етанолских раствора у водену средину где је вода довољно јака киселина да преда протон оксиму као бази. Други процес се јавља у јако киселој средини. Процес протонације је испитан и у смешама перхлорна киселина-апсолутни етанол и сумпорна киселина-апсолутни етанол. Продискутован је утицај органског растварача на киселост средине. Одређене су константе протонације и функције киселости за смеше перхлорна киселина-апсолутни етанол и сумпорна киселина-апсолутни етанол.

## АН-6. ИДЕНТИФИКАЦИЈА ПИГМЕНАТА САВРЕМЕНИХ СЛИКА МИКРОАНАЛИТИЧКИМ МЕТОДАМА — ПРИЛОГ ОДРЕЂИВАЊУ АУТЕНТИЧНОСТИ СЛИКА

*М. Ристић-Шолајић*

*Народни музеј, Београд*

Испитивани су узорци бојених слојева и подлоге са 6 слика, немачког сликара Ота Дикса (1891—1969), датираних четрдесетих година. Узорци са слика су анализирани и упоређени са узорцима сликарских боја при чему су примењене методе оптичке и хемијске микроскопије, рендгенске дифракције и емисионе спектрографске анализе. На две слике утврђено је присуство 3 пигмента (рутилни кристални облик титан-диоксида, плави и зелени бакарни фталоцијанин) чије време примене не одговара назначеном периоду. Наиме, ови пигменти су млађег датума, што указује да су анализирана дела настала касније, а то доводи у питање њихову аутентичност. Одсуство ових пигмената на осталим анализираним сликама потврђује овај закључак. Овако изабрана комбинација наведених микроаналитичких метода показала је да се пигменти бојених слојева и подлоге модерних слика могу једнозначно одредити.

## АН-7. ИСПИТИВАЊЕ БАКРА У СЕРУМУ КРВИ БОЛЕСНИКА ОД ИНФАРКТА СРЦА

*М. Јаредић, Ј. Вучетић и Д. Николић*

*Природно-математички факултет, Београд и Медицински центар „Др Радоје Мијушковић“, Никшић*

Одређивана је концентрација бакра и извршено поређивање код групе од 35 болесника од акутног инфаркта срца, групе од 30 особа које су биле у послепаралитичком стању на рехабилитацији два месеца од почетка болести

и групе од 19 здравих давалаца крви. Концентрација бакра је одређена првог дана болести и још неколико пута у току болести до напуштања медицинске установе. Концентрација бакра у серуму болесника првог дана болести је повећана за 49% у односу на групу здравих давалаца крви. Концентрација бакра у серуму код особа у послепарфитном стању блиска је концентрацији бакра код здравих особа и већа је само за 3% и та разлика није статистички значајна. Упоредо са баком вршено је одређивање ензима креатин фосфокиназе и шећера у серуму. Средња вредност ензима и шећера је повећана у односу на нормалне вредности, али се њихове концентрације не мењају у зависности од концентрације бакра па корелација са баком не постоји.

## ПОСТЕРИ

### АН-8. СРЕБРО-СУЛФИДНЕ ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ НА БАЗИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

К. Калајџиевски, Т. Пастор, М. Димески и Д. Тошев

*Хемијски факултет, Скопје и Природно-математички факултет, Београд*

Израђене су сребро-сулфидне јон-селективне електроде на бази метил-метакрилатне масе са чврстим контактом. Мембране електрода припремљене су на собној температури и под атмосферским притиском. Садржај сребро-сулфида у мембрани је 45—85%. Снимљене су калибрационе криве електрода у стандардним растворима сребро-нитрата припремљеним у присуству 0,1 mol dm<sup>-3</sup> калијум-нитрата. Одређен је неристовски нагиб кривих, као и граница детекције по IUPAC-у. Одређен је такође утицај температуре на потенцијал електрода. Време одговора електрода је од неколико секунди до 15 минута у зависности од састава мембране и од концентрације испитиваних раствора. Припремљеним електродама вршена су и аналитичка одређивања потенциометријском титрацијом, јодида, бромида, хлорида и њихових смеша. При томе добивени су добри резултати.

### АН-9. ОДРЕЂИВАЊЕ СМЕШЕ КАТЈОНА Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup> ДИТИОКАРБАМАТИМА И ПРИМЕНА СУЛФИДНЕ ЈОНСЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

М. Димески, К. Калајџиевски и Д. Тошев

*Хемијски факултет, Скопје*

Дитиокарбамати а нарочито пиролидин дитиокарбамат (PDTC) реагује са металним катјонима и образује металне комплексе (талог) које имају различите константе производа растворљивости (K<sub>so</sub>). Различитост растворљивости се користи, применом сулфидне јонселективне електроде израђене на Хемијском факултету, за одређивање бинарних смеша жива-бакар, бакар-бизмут и жива-бизмут. Раствори живе, бакра и бизмута у концентрацији 0,1 mg/ml мешају се у односу 1:9 и обрнуто. Елементи се могу одредити у смеси жива-бакар и жива-бизмут док се бакар и бизмут не могу одредити. Одређивање је вршено у присуству азотне киселине и комплексона III.

## АН-10. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА НЕКИХ ХИНОЛИНСКИХ ОКСИМА СА ПАЛАДИЈУМ(II) ХЛОРИДОМ

К. Карљиковић, Б. Станковић и З. Биненфелд

*Фармацеутички факултет, Београд и Природно-математички факултет, Загреб*

Хинолински оксими, 1-фенацилоксим-изохинолинијум-хлорид (FICH) и 1-фенацилоксим-хинолинијум-хлорид (FCH) у Britton-Robinson-овом пуферу у рН области 6—7 са паладијум(II) хлоридом граде растворне комплексе жуте боје са максимумом апсорбације на 413 nm. Стехиометријски однос оксима и паладијума(II) у комплексима је 1:1. Привидне константе формирања комплекса износе:  $\log K = 4,615 \pm 0,015$  ( $\mu = 1$ ,  $pH = 6,45$ ,  $t = 25^\circ$ ). У испитиваној области од 3 — 115  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  интензитет боје награђених комплекса следи Beer-ов закон.

## АН-11. ИСПИТИВАЊЕ ПРОМЕНЕ У ХЕМИЈСКОМ САСТАВУ НИКЛОВОГ КАТАЛИЗАТОРА У ТОКУ ПРОЦЕСА ХИДРОГЕНОВАЊА УЉА

М. Шеваљевић, М. Ливада и М. Кнежевић

*Технолошко-технолошко-индустријски институт „ТПИ“ и Индустрија биљних маслина и уља „Би-Ма“, ИПК „Серво Михаљ“, Зрењанин*

Извршена је комплетна хемијска анализа никловог катализатора DM<sub>3</sub> (Harshaw), методом AAS, при чему је узорак припремљен за анализу киселинском екстракцијом. Упоредан је састав некористићених катализатора са различитим датумом испоруке и са различитом активношћу. Такође је праћена промена у саставу катализатора у току и након процеса хидрогеновања. Нађено је да за две испоруке постоје разлике једино у концентрацији Cu и Mn а нарочито Co и до 400%. У току хидрогеновања долази до смањења укупне масе катализатора. Међутим, поред губитка основних компонената катализатора долази до уграђивања појединих примеса микро компонената из уља у катализатор: фосфора, натријума, гвожђа, бакра и магнезијума због чега им се концентрација у катализатору у току и након хидрогеновања више-струко повећава.

## АН-12. СЕЗОНСКО ВАРИРАЊЕ ТЕШКИХ МЕТАЛА У КРАВЉЕМ МЛЕКУ

М. Георгиева, И. Пиљац и Б. Топузовски

*Хемијски факултет, Скопје*

Варирање трагова елемената у млеку је интересантно како са технолошког аспекта тако и са зоотехничког и нутриционистичког. Циљ ових истраживања је да се да прилог утврђивању величине сезонских варијација елемената у траговима: олова и бакра у млеку које потиче од крављих фарми лоцираних на ширем подручју Скопља. Олово и бакар су одређивани методом стрипинг волтаметрије, са ротирајућом електродом од стакластог угљеника. Добијени резултати овом методом су поређени са резултатима атомске апсорпционе спектрофотометрије. Добијена је добра сагласност резултата.

## 5. БИОХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

### ВН-SP. НОВИЈА ДОСТИГНУЋА У РЕАКЦИЈИ РЕФОРМАТСКОГ

М. Богавац и В. Арсенијевић

*Фармацеутички факултет, Београд*

Реакција Реформатског у класичном смислу је реакција  $\alpha$ -бром-естара и цинка са алдехидима и кетонима, при којој се, после хидролизе алкокси-цинкбромидног интермедијера, добијају  $\beta$ -хидрокси-естри.

У току последње три деценије ова реакција је проширена и на друге функционалне групе: естре, нитриле, дикарбоксимиде, алкалне формијате као и на нека бифункционална једињења (цијано-естре, цијано-киселине, цијано-халогениде, цијано-кетоне и кето-естре). Нека од ових једињења преводе се реакцијом Реформатског у мало познате цикличне енимидоестре који су тешко приступачни помоћу других синтетских поступака.

Поред метил- и етил-естара  $\alpha$ -бром-киселина показана је предност естара са волуминознијом алкил-групом који отежавају реакцију естарског карбонила и тиме спречавају међусобно реаговање  $\alpha$ -бром-естара; то су терц-бутил, сек-бутил- и триметилсиллил-естри.

У току последњих година нађено је да се реакција Реформатског може употребити за директно добијање  $\beta$ -хидрокси-киселина уместо да се ове киселине добијају сапонификацијом  $\beta$ -хидрокси-естара, што понекад доводи до ретроалдолне кондензације и регенерисања полазног карбонилног једињења. За директно добијање  $\beta$ -хидрокси-киселина предложена је употреба 2-тетра-хидропиранил и  $\alpha$ -алкоксиетил-естара; са овим  $\alpha$ -бром-естрима се реакција Реформатског изводи на  $0^\circ$  да би се спречило међусобно реаговање естарског карбонила. Још једноставније се могу добити  $\beta$ -хидрокси-киселине ако су уместо поменутих ацидолабилних  $\alpha$ -бром-естара користе у реакцији Реформатског цинкбромидне соли или магнезијум-бромидне соли  $\alpha$ -бром-киселина.

Треба напоменути да је у новије време описан поступак за добијање врло активног цинка који настаје третирањем тетраhydroфуранског раствора цинк-хлорида са елементарним калијумом. Овај пирофоран цинк има предности над осталим методама активирања цинка али је његово добијање приметно.

Од растварача уведени су анизол, тетраhydroфуран и метилал, с тим да буду ригорозно осушени, тј. дестиловани преко натријум-хидрида или  $\text{LiAlH}_4$ .

У новије време испитивана је стереохемија реакције Реформатског и нађено је да се при употреби естара  $\alpha$ -бром-пропионске-киселине или  $\alpha$ -бром-бутерне-киселине добија смеша диастереоизомера у скоро приближним количинама.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

## ВН-1. РАЗЛИКЕ У БАЗНОМ СASTAVУ ЈЕДАРНИХ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА МЛАДИХ ЛИСТОВА СПАНАЋА ВЕЗАНЕ ЗА ПОЛ

М. Кидрич, З. Јурашић и Ј. Петровић

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

Дезоксирибонуклеинске киселине (DNK) изоловане из пречишћених једара младих листова женских, мушких и неиндукованих биљака спанаћа (*Spinacia oleracea* L.) анализирани су колонском хроматографијом на метилованом албумину — кизелгуру (МАК) применом соног градијента, хроматографијом на колонама од хидроксилататита (НАР) коришћењем температурног градијента и термалном денатурацијом у раствору. Упоредо је проучавана кинетика реасоцијације испитиваних узорака DNK, што је омогућило одређивање заступљености репетитивних секвенци. Елуциони профили DNK добијени МАК и НАР хроматографијом, били су различити код три испитиване групе узорака. Тачке топљења ( $T_m$ ) једарних DNK изолованих из женских и неиндукованих биљака биле су више од  $T_m$  једарних DNK изолованих из мушких јединки, а уочене су и извесне разлике диференцијалних кривих термалне денатурације. Сви ови подаци показују да је базни састав једарних DNK биљака везан за пол, што се може повезати и са разликама у организацији генома.

ВН-2. СОЛУБИЛИЗАЦИЈА ДОПАМИНСКИХ  $D_2$  РЕЦЕПТОРА NUCLEUS CAUDATUS-A ГОВЕЧЕТА РАЗЛИЧИТИМ ДЕТЕРГЕНТИМА

В. Шошкић, Ј. Петровић и Д. Трајковић

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

Солубилизација мембранских рецептора представља једну од неопходних фаза у њиховом пречишћавању и карактеризовању. У циљу изоловања и карактеризовања допаминских рецептора синаптозомалних мембрана nucleus caudatus-а говечета, коришћено је неколико детергената различите хемијске структуре и утврђени су оптимални услови за њихову солубилизацију. Нај-ефикаснији од свих коришћених солубилизујућих агенаса је био 3-[(3-холамиадпропил)-диметиламонијум]-1-пропансулфонат (CHAPS) у концентрацији од 0,25%, при концентрацији укупних мембранских протеина од 3,5 mg/ml и на температури од 4° (дужина инкубирања 25 min). При овим условима специфични допамински  $D_2$  рецептори задржавају особине одговарајућих нативних структура, што је проверавано обимом и начином интеракције са  $^3H$ -спирероном као специфичним радиолигандом у стандардизованим условима. Седиментационе карактеристике солубилизованих  $D_2$  рецептора су

одређене центрифугирањем и линеарном густинском градијенту сахарозе (15—30% сахароза, 45000 об/мин, 17 h, ротор SW 50.1, Beckman L<sub>4-50</sub> ултра-центрифуга) паралелно са серијом протеинских маркера познатих седиментационих вредности.

### ВН-3. ПРИМЕНА ХИДРОЛИТИЧКИХ ЕНЗИМСКИХ ПРЕПАРАТА У ПРОЦЕСУ ДОБИВАЊА ПИВА ВИСОКЕ СУРОГАЦИЈЕ

Ј. Вучетић, Б. Абрамовић, Р. Кастратовић, М. Врвић и К. Перовић

*Природно-математички факултет, Београд, Наставнички факултет и њивара „Требјеса“, Никшић*

У раду су приказани резултати испитивања примене хидролитичких ензима за добивање пива високе сурогације. Примењене су различите комбинације и односи слада, сурогата и ензима у лабораторијским и производним условима. Употребљени су  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилаза, протеиназе и  $\beta$ -глюканаза, као комплексни или појединачни ензимски препарати. Најбољи резултати добивени су са препаратима Termamyl 60 L (дански производ) и Brew-n-zyme AL (холандски производ). Велики број експеримената урађен је и са домаћим препаратом Ликвизим 20 Т. Добивени резултати са овим препаратом такође су дискутовани у раду.

## ПОСТЕРИ

### ВН-4. ИСПИТИВАЊЕ НУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА ПШЕНИЦЕ ГАЈЕНЕ У МОНОКУЛТУРИ И У ЗАЈЕДНИЦИ СА КУКОЉЕМ

Д. Ваџић, В. Бајић, М. Кидрич и З. Јуранић

*РО „Биопродукт“, Београд, Природно-математички факултет, Београд и Медицински факултет, Београд*

Испитиване су нуклеинске киселине (НК) изоловане из надземних делова пшенице (*Triticum vulgare* L.) која је гајена у лабораторијским условима у монокултури и у заједници са кукољем (*Agrostemma githago* L.). Укупне НК су анализирани хроматографијом на колонама од метилованог албумина-киселгура (МАК) док су DNK испитиване колонском хроматографијом на хидроксилапатиту (НАР) и одређивањем температуре топљења ( $T_m$ ). Добијени резултати указују да нема значајних разлика у релативној заступљености појединих класа НК између испитиваних узорака, осим у погледу *tbRNK*. Хроматографија на НАР-у дала је резултате који показују да надземни делови пшенице гајене у заједници са кукољем садрже више DNK која се елуира на 100° (G—C богата DNK) у односу на биљке гајене у монокултури. Подаци добијени одређивањем температуре топљења DNK потврђују резултате добијене хроматографијом на НАР-у. DNK изолована из пшенице гајене у заједници има већу  $T_m$ , а тиме и већи G—C садржај, у поређењу са пшеницом гајеном у монокултури.

## ВН-5. ИЗДВАЈАЊЕ ХУМАНОГ ПЛАЦЕНТНОГ ЛАКТОГЕНА (HPL) АФИНИТЕТНОМ ХРОМАТОГРАФИЈОМ

М. Пајровић, М. Крајинчанић и Р. М. Јанков

*Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, Земун и Природно-математички факултет, Београд*

Активирана микрокристална целулоза са антителима према хуманом плацентном лактогену (HPL) послужила је за добијање HPL-а из екстракта хумане плаценте афинитетном хроматографијом. Испитани су услови за оптималну активацију микрокристалне целулозе помоћу Br—CN и оптималне концентрације имуноглобулина који се везује за активирани матрикс. Екстракт хумане плаценте био је извор за издвајање HPL-а. Из створеног комплекса antiHPL — HPL, хумани плацентни лактоген издвојен је применом различитих десорбенса. Чистоћа добијених производа проверавана је електрофорезом на полиакриламидном гелу.

## ВН-6. УТИЦАЈ ДВОВАЛЕНТНИХ ЈОНА НА АКТИВАЦИЈУ АЛТЕРНАТИВНОГ ПУТА СИСТЕМА КОМПЛЕМЕНТА

В. Милетић, Б. Родић и Р. М. Јанков

*Завод за трансфузију крви СР Србије, Београд и Природно-математички факултет, Београд*

Систему комплемента припада важна улога у хуморалној одбрани организма. Када антитело реагује са антигеном, настали имунокомплекс постаје активатор система комплемента, при чему се компоненте система активирају одређеним редоследом. Постепеном активацијом целог система долази до лизе антигена. У активацији комплемента учествује двадесет протеинских компонената. Могућа су два пута активације система комплемента: класични и алтернативни пут. За активацију класичног пута неопходно је присуство јона  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , а за активацију алтернативног пута присуство јона  $Mg^{2+}$ . У овом раду испитиван је утицај других двовалентних јона на активацију алтернативног пута, пре свега  $Ni^{2+}$ , за које је у литератури описано да стабилују одређене компоненте алтернативног пута.

## ВН-7. ИСПИТИВАЊЕ НЕКИХ СВОЈСТАВА КУЛТУРЕ *Candida utilis*

Ј. Р. Јакшевац, Ј. Борђевић и Љ. Мајданац

*Технолошко-металушки факултет, Београд*

Испитиван је утицај рН средине (5,8, 6,4 и 7,0), концентрације хелија (20—80 mg сувих хелија/cm<sup>3</sup>) и концентрације ксилозе у раствору (2,5%—25%) на ток ферментације ксилозе културом *Candida utilis* No 11 из колекције микроорганизама Технолошког факултета, Загреб. Огледи су извођени



у Warburg-овом апарату на 30° у атмосфери азота. Паралелно је испитивана могућност имобилизације ћелија овог квасца путем адсорпције на дрвету, слами, силиконском материјалу и керамици. Количина ћелија адсорбованих на наведеним носачима праћена је у току времена у функцији рН средине на 30° преко промене замућења суспензије. Констатовано је да је за ферментацију ксилозе најбоља рН вредност 5,8, да брзина ферментације овог шећера линеарно расте са порастом количине ћелија квасца и да не долази до инхибиције ферментације супстратом у испитиваном опсегу концентрација ксилозе. Максимална адсорпција ћелија квасца из суспензије постигнута је на нетретраном храстовом дрвету у киселој средини (рН 5,8).

## **ВН-8. КУЛТИВАЦИЈА ЦЕЛУЛОЛИТИЧКИХ ГЉИВИЦА ЗА ПРОДУКЦИЈУ МИКРОБНЕ БИОМАСЕ И ЦЕЛУЛОЛИТИЧКИХ ЕНЗИМА**

С. Кузманова, А. Димитровски, В. Стевчевска и Е. Вандеска

*Технолошки факултет, Скопје*

Екстрахирана гроздова комина користи се као супстрат за продукцију микробних протеина и целулолитичких ензима, омоћу *Myrothecium verrucaria* 9095 и *Trichoderma viride* 1253. Култивација микроорганизама врши се на површини крутих супстрата и субмерзно. Ток процеса биосинтезе микробних протеина и екстрацелуларних ензима прати се помоћу одређивања количине биомасе, укупних сирових протеина, растворљивих протеина, затим путем ступња биоконверзије супстрата. Одређиван је и утицај модификације супстрата на количину образованих ензима и њихова активност. *M. verrucaria* показао се као слабији продуцент микробне биомасе и целулолитичких ензима.

## **ВН-9. ИЗБОР ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА ЗА ХИДРОГЕНОВАЊЕ СВИЊСКЕ МАСТИ**

Ж. Врбацки, М. Будинчевић, Н. Тот, К. Вранац и Ђ. Чанади

*Природно-математички факултет, Нови Сад и ИПК „Серво Михаљ“, Зрењанин*

Изведен је низ хидрогеновања свињске масти у лабораторијском реактору под атмосферским притиском водоника. Утврђени су услови под којима се може извести хидрогеновање до продукта са високом тачком топљења који су једна од компонената за припрему масноћа за индустријску употребу. Упоредивана је активност низа комерцијалних катализатора на бази никла, за делимично и потпуно хидрогеновање масти. На основу резултата огледа одабрани су услови рада и узорци катализатора код којих се постижу најбољи резултати у делимичном хидрогеновању, где су промене физичких карактеристика минималне, и код дубоког хидрогеновања када се добијају масти битно различитих физичких и хемијских карактеристика.

**ВН-10. УТИЦАЈ ДОДАТКА АДТИВА НА КАРАКТЕРИСТИКЕ МАСТИ**

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

*ИПК „Серво Михаљ“, Зрењанин и Природно-математички факултет, Нови Сад*

Припремљен је низ узорака јестивих масти које су од интереса за примену у кондиторској индустрији, у којима су у виду адитива примењени естри масних киселина са полихидроксиалним алкохолима. Проучаван је утицај технике припреме и врсте триглицеридне компоненте, као и врсте естра на основне карактеристике продукта који су од значаја за примену. Посебно је проучавана стабилност композиција у погледу аутооксидације. Указано је на подручје могуће индустријске примене масти са испитиваним адитивима.

**ВН-11. УТИЦАЈ ТЕХНИКЕ ПРЕДРАФИНАЦИЈЕ НА ХИДРОГЕНОВАЊЕ УЉА СОЈЕ**

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

*Природно-математички факултет, Нови Сад*

Проучавана је могућност хидрогеновања уља соје које је различитим поступцима предрасфинирано до ниског садржаја фосфатидних примеса. У огледима хидрогеновања под атмосферским притиском водоника у лабораторијском реактору, вршено је поређење активности низа катализатора. Утврђени су основни параметри хидрогеновања за уља која су само делимично припремљена, и дато је поређење са хидрогенованим узорком уља које је неутрализацијом и адсорбентима ослобођено катализаторских отрова у знатно вишем степену. Овим је проучавана могућност хидрогеновања сировог уља соје уз вођење само накнадне рафинације.

# 7. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

## III-SP. ВИШЕФАЗНИ СТРУЈНИ КОНТАКТОРИ ФЛУИД — ЧВРСТЕ ЧЕСТИЦЕ, РАЗВОЈ, СТАЊЕ ТЕОРИЈЕ И ПРИМЕНА

Д. В. Вуковић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Енергетска криза и недостатак квалитетних сировина, све наглашене захтеви за очувањем радне и животне средине, као и неопходност смањења укупних трошкова производње у процесној индустрији и металургији изазвали су у току протекле две деценије наглашену потребу за побољшањем низа постојећих технолошких поступака повећањем ефикасности и производности појединих уређаја као и технолошких система у целини, као и увођењем у индустријску примену потпуно нових.

Напори у овом смислу били су, поред осталог, усмерени и у правцу развоја, испитивања и увођења у производњу низа технолошких поступака чију основу представљају вишефазни струјни системи флуид — чврсте честице. Општа особеност ових система је у томе да омогућавају остваривање веома интензивног контакта између појединачних фаза, праћеног значајним брзинама преноса масе и топлоте, као и у могућности извођења сложених хемијских и биохемијских процеса у уређајима-контакторима једноставне конструкције, велике ефикасности и производности уз прихватљив утрошак енергије, релативно лако одржавање и подешавања услова рада.

Значајно место у поменутиим вишефазним струјним системима флуид-чврсте честице имају и они чијем је развоју и испитивањима допринела и „београдска школа“. Најзначајнији од њих су двофазни фонтански и фонтанско-флуидизовани слојеви, модификовани фонтански слојеви као што су фонтански слој променљивог пречника, фонтански слој са равном фонтаном, фонтански слој са цевним уметком, магнетно стабилизирани флуидизовани слој, као и трофазни флуидизовани слој, фонтански и фонтанско-флуидизовани слојеви са истострујним и супрострујним током гаса и течности, укључујући и двофазне системе гас-течност у којима се дисперговање гаса остварује коришћењем ејекционе млазнице.

Обављена истраживања флуидно-механичких особина као и одговарајућих параметара омогућила су оцењивање сврсисходности њихове примене у процесима преноса масе и топлоте, као и хемијских и биохемијских реактора. Утврђено је да се испитивани системи могу употребити за смешавање, сушење и гранулацију зрнастих материјала, обезводњавање и сушење раствора, суспензија и пастозних материјала, јонску измену, апсорпцију и прање гасова,

хлађење течности, за припрему воде за пиће и пречишћавање отпадних вода, спаљивање чврстих и течних материјала, као и каталитички и биохемијски реактори.

Остварени резултати теоријских истраживања потврђених експериментима омогућили су постављање методологије за пројектовање и симулацију поменутих система за извођење контакта флуид-чврсте честице, у различитим поступцима процесне индустрије, чиме је створена основа за развој одговарајућих контактора намењених за индустријску примену.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### НИ-1. МОГУЋНОСТИ ПРИМЕНЕ ФЛУИДИЗАЦИЈЕ У БИОИНЖЕЊЕРСТВУ

Г. Вуњак-Новаковић, Д. В. Вуковић и М. Добрић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд*

Уређаји са флуидизованим слојем се данас широко користе у реакторском инжењерству, сушењу, гранулацији, пречишћавању гасова, спаљивању различитих материјала, гасификацији, сагоревању и многим другим процесима. У последње време, ова ефикасна техника налази разноврсну примену у биоинжењерству, која ће бити илустрована са неколико карактеристичних примера. Флуидизовани реактори са флокулисаним микроорганизмима или имобилизованих пелета користе се за извођење процеса континуалног врења односно хидролизе. Скорашња примена гасом флуидизованог слоја за култивацију микроорганизама имала је за резултат вишеструко повећање приноса ћелија и активности ензима у односу на класичну технологију. Флуидизациони реактори са биофилмом успешно се користе за биолошки третман отпадних вода. Поменимо и флуидизовани слој инертног материјала са супротнострујним током гаса и течности у коме је могуће ефикасно извођење континуалне ферментације квасца. У овом раду су анализиране могућности примене појединих типова уређаја са флуидизованим слојем у биоинжењерству, а у првом реду ових флуидизованих система који су испитивани и развијани на Катедри за хемијско инжењерство ТМФ-а.

### НИ-2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНАТА ПРЕНОСА МАСЕ ПРИ ВИСОКИМ REYNOLDS-ОВИМ И SCHMIDT-ОВИМ БРОЈЕВИМА

А. Дудуковић и С. Кончар-Ђурђевић

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

Експериментално су одређивани коефицијенти преноса масе из турбулентне струје флуида на зид цеви. Експерименти су вршени у области Reynolds-овог броја од  $10^4$  до  $2 \cdot 10^5$  при вредности Schmidt-овог броја од око  $1,8 \cdot 10^3$  у цевима пречника 28 и 60 mm. За одређивање локалних и средњих коефицијената преноса масе коришћена је адсорпциона метода, која базира

на мерењу количине адсорбоване материје под условима када процесом управља само дифузија кроз гранични слој. Резултати су poreђени са резултатима других аутора, корелисани и теоријски анализирани.

### **III-3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНАТА ПРЕНОСА МАСЕ У РАЗБЛАЖЕНИМ РАСТВОРИМА ПОЛИМЕРА**

*А. Дудуковић и С. Кончар-Ђурђевић*

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

Експериментално је испитан утицај растворених полимера на пренос масе из турбулентне струје флуида на зид цеви. Истовремено су одређивани и коефицијенти отпора струјању кроз цев. Показано је да је редукација отпора струјању праћена смањењем преноса масе, те да се ови ефекти јављају при приближно истом Reynolds-овом броју. Утврђене зависности степена редукације отпора струјања и смањења преноса масе од Reynolds-овог броја, пречника цеви и концентрације полимера су теоријски анализирани.

### **III-4. ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА ПРЕНОСА МАСЕ КИСЕОНИКА У АЕРАТОРУ СА МЕШАЊЕМ ДИНАМИЧКОМ МЕТОДОМ**

*В. Вељковић и Д. Скала*

*Фабрика фармацеутичких и хемијских производа „ЗДРАВЉЕ“, Лесковац и Технолошко-мешалуршки факултет, Београд*

Коефицијент преноса масе кисеоника у аератору са мешањем је одређиван динамичком методом која се састоји у праћењу промене концентрације раствореног кисеоника после степеничасте промене концентрације кисеоника у улазној гасној струји помоћу кисеоничне електроде постављене у спољној петљи. Коефицијент преноса масе кисеоника је израчунаван методом нелинеарне регресије, а према математичком моделу којим је описано динамичко понашање система у току нестационарног периода. Испитивања су извршена у суду који је снабдевен са четири одбојника и турбинском мешалицом са четири равне лопатице. Испитивана је дисперзија ваздух-вода при интензитету мешања до  $7 \text{ s}^{-1}$  и запреминским протоком ваздуха до  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ .

### **III-5. ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА ПРОЧИШЋАВАЊА РАСТВОРЕНИХ КОМПОНЕНАТА ИЗ ЊИХОВИХ ВОДЕНИХ РАСТВОРА ПОМОЋУ УЛТРАФИЛТРАЦИЈЕ**

*В. Најденова, Ф. Поповска-Павловска и М. Брајовић*

*Технолошки факултет, Скопје*

Изведени су експерименти сепарације на једном ултрафилтрационом уређају под различитим оперативним условима. У току експеримената мешани су: почетне притисци у интервалу од 10—70 kPa и протоци испитиваних

раствора. Од експерименталних података израчунати су: сепарациони фактори, коефицијент прочишћавања као и параметар транспорта за сваку компоненту појединачно. Исто тако, је дат израз за промену укупног отпора у функцији протока концентрираног раствора. Експериментални резултати показују да је пренос масе кроз мембрану овисан како од природе растворене компоненте тако и од присуства других растворених компонента у раствору.

## III-6. МАТЕМАТИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ БИОХЕМИЈСКИХ ПРОЦЕСА

Ј. Савковић-Стевановић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд*

Приказана је методологија математичког моделовања биохемијских процеса. Проучавани су математички модели кинетике ензимних реакција, фармакокинетике, микробиолошких и еколошких система. Дата је упоредна студија детерминистичких и стохастичких модела испитиваних процеса. Изведен је математички модел једног микробиолошког процеса. Анализа рачунских резултата добивених симулирањем овог биохемијског процеса у шаржном и континуалном реактору показује неке предности континуалних реактора. Резултати овога рада могли би се искористити за пројектовање индустријских биореактора.

## III-7. ИДЕНТИФИКАЦИЈА ПАРАМЕТАРА СИСТЕМА КОРИШЋЕЊЕМ ДИСКРЕТНОГ ВРЕМЕНСКОГ И ПРОСТОРНОГ МОДЕЛОВАЊА

Л. Авал и Г. Јовановић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд*

Хемијске реакције првог реда, или приближно првог реда, су од значаја за многе хемијске процесе због чега је овај тип кинетике од интереса за хемијско инжењерство. Графичке методе (методе нагиба и одсечка и сл.) су се показале једноставнијим и очигледнијим од класичне методе најмањих квадрата у одређивању константи брзина реакција. Међутим, када се у реакционом систему појави више компонента (компликовање схеме редно-паралелних реакција) ове методе постају значајно компликоване. Циљ овог рада је да представи нову, општу методу за идентификацију параметара линеарних система. На конкретном примеру показаћемо како се могу одредити константе брзина паралелних и редних хемијских реакција првог реда из експерименталних података.

## III-8. ПРИМЕНА МЕТОДЕ ДИСКРЕТНОГ ПРИНЦИПА МАКСИМУМА НА ОПТИМИЗАЦИЈУ ПРОТИВСТРУЈНЕ ЕКСТРАКЦИЈЕ

Ј. Савковић-Стевановић и М. Пешић

*Технолошко-металуришки факултет, Београд*

Изведен је алгоритам и FORTRAN програм за налажење оптималних услова екстракције сирћетне киселине из толуола користећи воду као растварач. Примењена је методологија динамичког програмирања према min-max

С 60

дискретном принципу максимума који у циљу минимизације функције циља налази максималну вредност хамилтонијана у односу на посматране варијабле. А. В. Salem и G. V. Jeffreys су применили дискретни принцип максимума за налажење оптималне температуре противструјне екстракције. У овом раду је развијен алгоритам за налажење оптималног односа фаза и максималног профита. Програм и потпрограми су написани на FORTRAN-IV језику и тестирани на рачунару IBM 1130. Резултати добијени у овом раду су значајни за пројектовање индустријске екстракције.

## НИ-9. ИНДУСТРИЈСКА ДЕСТИЛАЦИЈА СИСТЕМА ЕТАНОЛ-ВОДА

Ј. Савковић-Стевановић, М. Крстић и М. Вицо-Стевановић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Галеника, Београд*

Испитивана је једна индустријска дестилациона колона са пуњењем за издвајање етилалкохола из материјалних токова производног асортимана „Галенике“. Симулирано је раздвајање система етилалкохол-вода на дигиталном електронском рачунару по моделу Wisniak-Lauterbach у колони испуњеној Raschig-овим прстеновима од стакла 15—15 mm у висини од 3000 mm при дисконтинуалном раду. Дисконтинуална дестилација је извођена тако да се жељени састав дестилата постиже кроз два различита вођења дестилације: задржавањем константног рефлуксног односа а мењањем састава дестилата и остатка и мењањем рефлуксног односа а задржавањем константног састава дестилата. Показана су добра слагања рачунских са експерименталним резултатима. Сви програми и потпрограми су написани на језику FORTRAN-IV за рачунар IBM 1130 и BASIC-у за рачунар COMMODORE VIC-20.

## ПОСТЕРИ

### НИ-10. ФЛУИДИЗОВАНИ СЛОЈЕВИ У МАГНЕТНОМ ПОЉУ

Г. Јовановић, П. Јованић и Д. В. Вуковић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Војно-технички Институт, Београд*

Применом магнетног поља на флуидизовани слој феромагнетних честица могуће је постићи више различитих режима флуидизације, што углавном зависи од интензитета и природе магнетног поља. Магнетном стабилизацијом успоставља се слој без межура, а као последица тога и без мешања честица и повратног мешања гаса. У овом раду описано је и понашање делимично стабилизованог слоја. Делимично стабилизани слојеви имају све карактеристике „класичних“ флуидизованих слојева. Међутим, реолошке особине емулзионе фазе и величине межура су промењене и значајно различите од истих таквих особина и величина у (идентичном) слоју у коме не постоји магнетно поље. Мењањем интензитета и фреквенције магнетног поља могуће је контролисати величину межура, тј. утицати на мешање честица, мешање гаса и пренос топлоте.

## НН-11. ПОЛИМЕРИЗАЦИЈА АКРИЛОНИТРИЛА У ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРУ СА МЕШАЊЕМ

К. Китиановски и М. Брајовић

*Технолошки факултет, Скопје*

Изложено је експериментално истраживање проточног реактора са мешањем за полимеризацију акрилонитрила. Такође је изведена симулација теоријског математичког модела реактора на аналогном рачунару. На основу добијених резултата одређене су теоријске и експерименталне зависности степена конверзије мономера, степена полимеризације и молекулске масе полимера од времена задржавања, почетних концентрација мономера и иницијатора и од температуре.

## НН-12. УТВРЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА КОРЕЛАЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ГЕОМЕТРИЈЕ КОНУСА И УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА

Р. Алексић и М. Јанчић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Полазећи од експерименталних резултата извлачења стаклених влакана, користећи математичко-статистичке методе, утврђен је коефицијент корелације између облика конуса преко кога се влакно формира и услова извлачења: температуре, брзине и силе извлачења стаклених влакана.

## НН-13. ЕЛЕКТРООТПОРНА ПЕЋ ЗА ИЗВЛАЧЕЊЕ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА

Р. Алексић, П. Стајчић и М. Јанчић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Полазећи од биланса топлоте утврђени су основни параметри за пројектовање електроотпорне пећи за извлачење стаклених влакана и анализиран је утицај зоне извлачења унутар пећи на процес извлачења. Конструктивне карактеристике пројектоване електроотпорне пећи експериментално су проверене. Испитан је утицај брзине загревања полазног предоблика унутар пећи, температуре извлачења и протока инертног гаса кроз пећ на процес извлачења стаклених влакана.



## НИ-14. УТЈЕЦАЈ ОРГАНСКИХ ПОЛИМЕРНИХ АДТИВА НА ХИДРАТАЦИЈУ И ВЕЗИВАЊЕ ЦЕМЕНТА

Р. Крстуловић, П. Кроло и А. Жмикић

*Технолошки факултет, Силни*

Проведена су испитивања са полимерним адитивима, кондензатом меламинсулфонске киселине с формалдехидом и кондензатом нафтагенсулфонске киселине с формалдехидом на утјецај развита хидратације портланд цемента. Покуси су вођени уз различите масе доданог адитива уз мјерење времена везивања узорака цементне пасте нормалне конзистенције. Примјењени адитиви показали су особине суперпластификатора и успоривача везивања. Одређена су подручја масених удјела у којима наведени адитиви најизражајније дјелују. Резултати мјерења успоређени су са резултатима добивеним на спектрофотометру у циљу одређивања адсорпционих својстава адитива. Утврђено је да се испитивани адитиви највише адсорбирају на цементне честице у истим граничним подручјима масених удјела као што је одређено и различитим методама везивања.

## НИ-15. УТЈЕЦАЈ АЗБЕСТА НА РАЗВИТАК ХИДРАТАЦИЈЕ ЦЕМЕНТА

Т. Ферих, Д. Тончић и Р. Крстуловић

*Технолошки факултет, Силни и Далмацијацемент, Силни*

Проведена су испитивања понашања домаћих азбеста при хидратацији азбестцементних узорака. Квалитета азбеста одређена је стандардним методама. Минералогски састав одређен је методом рендгенске дифракције и диференцијално-термичком анализом, које су показале да узорци спадају у кризотилне азбесте. Осим азбестне компоненте коју сачињава клинокризотил узорци садрже и одређену количину неазбестне компоненте. Сепарацијом ове компоненте установљено је да су у њој присутни минерали магнетит, бруцит и калцит. Хидратација азбест цемента пратила се одређивањем брзине ослобађања топлоте хидратације, методом термос боца. Успоређен је утјецај повећане концентрације неазбестне компоненте у азбестцементним узорцима на брзину хидратације, са брзином хидратације чистог цемента и несепарираниог азбест цемента.

## НИ-16. ИСПИТИВАЊЕ МОГУЋНОСТИ ДЕСУЛФАТИЗАЦИЈЕ ЕКСТРАКЦИОНЕ ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ ПОМОЋУ ТРОСТРУКОГ СУПЕРФОСФАТА

И. Ерös и П. Ђурић

*Хемијска индустрија „Зорка“, Суботица*

Техничка фосфорна киселина произведена екстракционим поступком садржи 5—6% сулфата од тога 3—5% у облику слободне  $H_2SO_4$ . Када се из ове киселине производи дикалцијум фосфат присуство слободне сумпорне

киселине представља проблем јер се и  $\text{SO}_4^{2-}$  таложки са  $\text{Ca}^{2+}$  који се додаје ради таложења  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тако да се ствара поред дикалцијумфосфата и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , па тако чини производ мање вредним јер смањује садржај  $\text{P}_2\text{O}_5$ . У циљу смањивања и елиминације слободног  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из екстракционе киселине вршена су испитивања са више хемикалија у циљу таложења  $\text{SO}_4^{2-}$  пре издвајања  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Значајни резултати су добивени употребом триплексу фосфата. Претпоставило се да ће  $\text{Ca}^{2+}$  из монокалцијумфосфата који се налази у триплексу да ступи у реакцију са слободном киселином:



па ће се тако настали гипс моћи издвојити филтрацијом, па ће садржај сулфата износити само толико колико произилази из растворљивости  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у фосфорној киселини. Експериментално су испитани ефекти уклањања слободне сумпорне киселине са 0,8, 1,0 и 1,5 еквивалента триплекса рачунато на укупно присутне сулфате. Праћени су: количина талоба, количина филтрата, и брзина филтрације, а из добивених узорака десулфатизоване  $\text{H}_2\text{PO}_4$  одређиван је: садржај  $\text{P}_2\text{O}_5$ , укупно преостали сулфати, слободна киселина и брзина филтрације. Добивени резултати указују на то да се 90—95% слободне  $\text{H}_2\text{SO}_4$  може уклонити са триплексом, с тим да је брзина филтрације издвојеног талоба мања него код обичног гипса.

#### НИ-17. ЕКСТРАКЦИЈА БАКРА ИЗ ЛУГОВА ПОМОЋУ РАСТВАРАЧА LIX 64N, KELEX 100 И ACORGA 5100

Ф. Попоска, Ж. Конеска, Д. Тонић и А. Гризо

*Технолошки факултет, Скопје*

Испитани су равнотежа и кинетика екстракције бакра из сумпорно-киселих лугова добијених лужењем сиромашних руда бакра из региона Бучим у СР Македонији. Као растварачи су коришћени LIX 64N, KELEX 100 и ACORGA 5100. Претходнона синтетизираним растворима је испитан утицај брзине мешања на кинетику екстракције. Испитивања су вршена у цилиндричним судовима висине 15 cm и пречника 3,9 cm са четири разбијача. Нађено је да број обртаја изнад 700 об/мин лежи у области где хидродинамика нема више утицаја на кинетику. На основу тог сва даља испитивања са лужним растворима вршена су брзином мешања од 1000 об/мин. Упоређујући добијене резултате при истим погонским условима, нађено је да капацитет екстракције расте по редоследу: LIX 64N, KELEX 100, ACORGA 5100. Овај редослед је утврђен на основу вредности дистрибуционих коефицијената. Највећа вредност брзинске константе добијена је са KELEX 100. Сва три испитивана растварача показују добру селективност за бакар из испитиваних лугова. За све испитиване случајеве је нађено да постоји утицај температуре на кинетику. Међутим, температура не показује утицај на равнотежу, тако да се лужни раствори могу подврћи екстракцији без претходног загревања.

## 8. ТЕКСТИЛНО ИНЖЕЊЕРСТВО

### ПОСТЕРИ

#### П1-1. БОЈЕЊЕ ВУНЕ НА НИЖИМ ТЕМПЕРАТУРАМА

Д. Џокић и М. Стојановић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Текстилна индустрија, Грделица*

Проучавана је могућност бојења вуне на нижим температурама у присуству одабраних амина и амида. У експерименталним проучавањима коришћена је домаћа вуна у различитим облицима (влакно, пређа, трака, тканина) и боје из групе киселих и реактивних боја. Утврђено је да органски додаци утичу на исцрпљење боја а степен фиксирања боје према поступку бојења фулардовање-одлеживање је у релацији са температуром и временом третирања вуне. Указано је и на могуће механизме деловања амина и амида као додатака.

#### П1-2. КАРАКТЕРИСАЊЕ БОЈЕЊА ВУНЕ ОДРЕЂИВАЊЕМ БРЗИНЕ БОЈЕЊА

С. Младеновић и Д. Џокић

*Технолошки факултет, Лесковац и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Одређивана је константа брзине бојења вуне,  $K_t$ , полазећи од једначине:  $I_t = I_\infty [1 - \exp(-K_t/I_\infty)]$  а у циљу карактерисања процеса бојења домаће вуне. Праћено је такође и време полубојења вуне,  $t_{1/2}$ , за већи број реактивних боја различитих реактивних група. Нађено је да константа брзине,  $K_t$ , равномерно исцрпљење,  $I_\infty$ , и време полубојења,  $t_{1/2}$ , зависе од хемијске карактеристике боје, концентрације додатака и осталих параметара бојења.

#### П1-3. УТИЦАЈ УПРЕДАЊА НА СВОЈСТВА РОТОРСКЕ ПРЕЂЕ

С. Милосављевић и Т. Тадић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Варирањем примарног и секундарног упредања кончане памучне пређе утврђен је ефекат ових параметара на њена механичка својства. Применом

планираног експеримента и регресионе технике утврђено је да се најповољнија јачина и издужење добијају при производњи ОЕ пређе са малим примарним и великим до средњим секундарним упредањем.

#### TI-4. ПРИПРЕМА АЗБЕСТА ЗА ПРЕДЕЊЕ ХЕМИЈСКО-МЕХАНИЧКИМ ПОСТУПКОМ

С. Милосављевић, С. Лукић и Т. Тадић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Виша текстилна школа, Београд*

Поступком дисперговања хризотил азбест је преведен у индивидуалне субмикроскопске фибриле састављене од агрегата полазног материјала. Раздвојени фибрили су се показали као погодни за предење и разне друге примене.

#### TI-5. УТЈЕЦАЈ рН НА ВЕЗАЊЕ Fe(III) и Cu(II) НА ПАМУЧНИ МАТЕРИЈАЛ

К. Москалиук и Љ. Бокић

*Технолошки факултет, Загреб*

Трагови неких тешких метала могу негативно дјеловати приликом обраде и оплемењивања текстила. Тако трагови жељеза и бакра каталитички дјелују на распад водиковог пероксида приликом бијељења памучног платна, а тиме може доћи до оштећења материјала. Ови тешки метали могу негативно дјеловати и код оптичког бијељења као и код бојадисања. Проучено је везање Fe(III) и Cu(II) у овисности о рН и саставу отопице. Показало се, да капацитет измјене иона на памучном материјалу овиси о рН купели и начину на који је материјал претходно обрађен. Код већег капацитета измјене иона може доћи до обогаћивања материјала са жељезом и бакром из купели.

## 9. ЗАШТИТА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

### **ZŠ-SP. САВРЕМЕНЕ МЕТОДЕ ЗАШТИТЕ ВОДЕ И ТЛА ОД ЗАГАЂИВАЊА И ПРАВИЦИ ЊИХОВОГ ДАЉЕГ РАЗВОЈА**

Л. В. Кнежић и Ј. Барас

*Технолошко-металушки факултет, Београд*

Анализирано је критично стање квалитета природних водених ресурса и земљишта и одраз тога стања на снабдевање насеља и индустрије водом и на производњу хране. Посебна пажња посвећена је рециклажи, односно виšekратној коришћењу воде и различитих отпадних материјала, као све присутнијој алтернативи за будућност.

Дат је краћи систематичан преглед основних процеса обраде од којих се, у складу са саставом и карактеристикама сировине — отпадне воде и захтеваним квалитетом крајњег производа — пречишћеног ефлуента, компонује оптимални процес за њену обраду.

Због све очигледније недовољне ефикасности конвенционалних система за обраду отпадних вода, који обично укључују само две основне линије обраде — примарну (механичку) и секундарну (биолошку) и све оштријих законских критеријума у погледу квалитета пречишћених отпадних вода које се испуштају у природне водене ресурсе, детаљније су приказани процеси терцијарне обраде, као и новији основни процеси, развијени и практично реализовани током последњих неколико година.

Један део рада је посвећен анаеробној биолошкој обради отпадних биолошких муљева и отпадних вода са високим садржајем органских материја и производњи биогаза, која постаје све интересантнија због свог енергетског значаја, као и коришћењу ових отпадних материјала за производњу низа корисних производа.

Посебно су обрађени и уобичајени поступци прераде градског смећа, расположиве алтернативе у том смислу и могућности ревалоризације његових компоненти, употребљивих у својству секундарних сировина.

Дужна пажња у овом раду посвећена је и коначном одлагању хемијских и биолошких муљева, нежељеног, али и неизбежног споредног производа, који настаје при пречишћавању природних и отпадних вода.

## УСМЕНА САОПШТЕЊА

### ЗŠ-1. ИЗБОР ОПТИМАЛНЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА НИТРАТА У ОТПАДНИМ ВОДАМА

С. Гајић и М. Мијовић

*Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево*

Циљ овог рада је био да дефинише оптималну методу за одређивање нитрата у отпадним водама. Концентрација азота у нитратном облику у отпадним водама фабрике за производњу вештачких ђубрива креће се од неколико ppm до 1,5% (макс). Испитивања су обухватила три спектофотометријске методе и класичну методу дестилације по Кјелдалу. Две спектофотометријске методе су засноване на примени бруцина и сулфанилне киселине као реагенса који са нитратним јонима граде жуто обојене комплексе са максимумом апсорпције на 470 nm, односно 530 nm. Трећа метода се заснива на директној апсорпцији UV зрачења нитрата. За поређење добијених резултата коришћења је класична дестилација по Кјелдалу.

### ЗŠ-2. ПРИМЈЕНА УЛТРАФИЛТРАЦИЈЕ У ПРЕЧИШЋАВАЊУ ОТПАДНИХ ВОДА

Е. Шефер

СМЕЛТ, Љубљана

С обзиром на све веће потребе у заштити човекове околине и поступцима који троше релативно мало енергије постаје примјена ултрафилтрације интересантна као поступак за пречишћавање отпадних вода. Ултрафилтрација се може примењивати за издвајање макромолекула моларне тежине 1000 до 100.000 из водених раствора суспензија и емулзија. На подручју пречишћавања отпадних вода најчешће се примењује за регенерацију купатила за одмашћивање, обраду уљних емулзија и рецикулацију електрофоретске боје. Поступцима ултрафилтрације постиже се сепарација уљне и водене фазе до таквих квалитета да се може уљна фаза спаљивати, а водена испуштати у градски колектор, при чему се насупротив класичним поступцима троши врло мало енергије, не троше се никакве хемикалије које секундарно у облику соли загађују водену фазу и не постоји проблем обраде уљног талога или флотата, а уз то је за постројење које ради на принципу ултрафилтрације потребна релативно мала површина.

### ЗŠ-3. ДОПРИНОС ПОЗНАВАЊУ ЕКОЛОШКОГ СТАЊА СЛИВА РЕКЕ ТИМОК

Б. Ристић и М. Ристић

*Технички факултет, Бор*

Приказани су резултати истраживања загађености вода Тимочког региона, петогодишња истраживања су показала, да је слив реке Тимок, веома угрожен. Неодговорно понашање субјеката, који доприносе контамини-

нацији водотокова слива реке Тимок, доводе до озбиљног проблема у водоснабдевању становништва тимочког региона, што је већ изражено у овој сушној 1983. години. Установљене су зоне где је вода таквог квалитета, да се може користити за водоснабдевање насеља, али и квалитети, где је потребно извршити темељно пречишћавање вода. Утврђени су носиоци контаминације вода, који садашњим радом битно нарушавају еколошку равнотежу система слива реке Тимок. Резултати истраживања показују да је крајње време да се примењују законске и друге допунске мере, које би допринеле, да се обезбеди квалитет вода за очување еколошке равнотеже живог света, рачунајући и човека као живе врсте тог еколошког система региона слива реке Тимок.

#### **ZŠ-4. ЕФИКАСНОСТ АДСОРПЦИЈЕ АРСЕНА НА МАГНЕЗИЈУМ-ОКСИДУ У СТАТИЧКОМ И ДИНАМИЧКОМ СИСТЕМУ**

*С. М. Сивановић, М. В. Митровић и Љ. В. Рајаковић*

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Испитивана је адсорпција арсена из раствора арсенових соли на чврстом MgO. Анализирани су ефекти статичке адсорпције, методом дисперзионог контакта и ефекти динамичке адсорпције у проточном хроматографском систему у коме је MgO, једна компонента сложене адсорпционо-јоноизмењивачке хартије. Експериментално су одређене: равнотежна адсорбована количина арсена по јединици масе адсорбента, најмања количина адсорбента која у једном или више ступњева уклања арсен из раствора арсена концентрације  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . У динамичком систему одређен је оптимални садржај MgO као компоненте сложене адсорпционо-јоноизмењивачке хартије и израчунат степен смањења почетне концентрације арсена. Експерименти су извођени са солима арсена раствореним у дестилованој и загађеној води.

#### **ZŠ-5. АНАЛИЗА СОРПЦИОНИХ ФИЛТЕРА ЗА УКЛАЊАЊЕ ЦИЈАНИДА ИЗ ВОДЕ**

*Љ. В. Рајаковић и М. В. Митровић*

*Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Цијаниди су уклањани из воде применом адсорпционих, јоноизмењивачких и хемисорпционих активних филтера и њихових комбинација. Рађено је са динамичким проточним хроматографским системом. Анализиране су зависности излазних концентрација  $\text{CN}^-$  од запремине протекле воде, за различите сорпционе системе, улазне концентрације  $\text{CN}^-$  и протоке флуида кроз филтер. На основу претпостављених механизма реаговања  $\text{CN}^-$  са активним компонентама филтра добијени су динамички модели кретања и везивања загађивача у филтру. Експерименти су извођени са цијанидима раствореним у дестилованој и загађеној води.

### **ZŠ-6. СПЕЦИФИЧНОСТИ ОРГАНИЗОВАЊА МЕРЕЊА ОКСИДАНАСА У АТМОСФЕРИ БЕОГРАДА**

З. Вукмировић, Д. Марковић и Д. Веселиновић

*Републички хидрометеоролошки завод СР Србије, Београд и Природно-математички факултет, Београд*

На основу двогодишњег периода перманентних мерења оксиданаса у топлом делу године уочаване су карактеристике настајања оксиданаса у атмосфери Београда. У ведрим данима дневна динамика настајања оксиданаса прати Сунчев ход са максимумом нешто после Сунчевог поднева и минималним вредностима после 18h. Епизодна мерења су показала да се због ноћног транспорта азотних оксида из Панчева, као и појачане емисије из саобраћаја у јутарњим часовима, у појединим деловима града могу очекивати високе концентрације већ у интервалу од 06—08h. У току године могу се појавити епизоде са високим концентрацијама у априлу, а затим у раним летњим и летњим месецима а нарочито у септембру. Није искључена могућност настајања оксиданаса и у октобру. Према овим специфичностима треба ускладити организацију мерења на стационарним местима, а највећи акценат ставити на епизодна мерења на више места у граду.

### **ZŠ-7. ОДРЕЂИВАЊЕ ОКСИДАНАСА, СУМПОРДИОКСИДА, ВОДНИК-СУЛФИДА И ЦИЈАНОВОДОНИКА У ВАЗДУХУ**

В. Бојовић, Д. Веселиновић и Д. Марковић

*Природно-математички факултет, Београд*

Развијени су електрохемијски системи за континуално одређивање концентрација оксиданаса,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCN}$  у ваздуху. За одређивање оксиданаса,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  користи се као детектор електрохемијска ћелија са платинским електродама, док је за одређивање  $\text{HCN}$  ћелија са електродама од сребра. Промена редокс потенцијала индикаторске Pt електроде при одређивању оксиданаса,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , као и промена потенцијала Ag електроде при одређивању  $\text{HCN}$  је логаритамска функција концентрације одговарајућег полутанта у ваздуху. Детекционе границе су  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  за оксидансе,  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  за  $\text{SO}_2$ ,  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  за  $\text{H}_2\text{S}$  и  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  за  $\text{HCN}$ .

### **ZŠ-8. ИЗВОРИ НИСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА ОЗОНА, СУМПОРДИОКСИДА И ЦИЈАНОВОДОНИКА ЗА КАЛИБРАЦИЈУ УРЕЂАЈА ЗА ЊИХОВА ОДРЕЂИВАЊА У ВАЗДУХУ**

В. Бојовић, Д. Веселиновић и Д. Марковић

*Природно-математички факултет, Београд*

Развијени су извори ниских концентрација озона, сумпордиоксида и цијановодоника за калибрацију уређаја за континуално одређивање ових полутаната у ваздуху. Озон се производи у озонизатору са UV зрачењем



у интервалу од 1 до  $760 \mu\text{g}/\text{m}^3$  при протоку ваздуха  $1 \text{ l}/\text{min}$ . Извори  $\text{SO}_2$  се заснивају на дифузији овог агенса из течног стања кроз порозну мембрану. Направљена је серија стандарда чије су емисије у интервалу од 0,01 до  $10 \mu\text{g}/\text{min}$ . Извори константних концентрација цијанида обухватају област од  $3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$  до  $15 \text{ mg}/\text{m}^3$  и заснивају се на зависности парцијалног притиска  $\text{HCN}$  од концентрације  $\text{KCN}$  у алкалној средини.

## **ZŠ-9. ИСПИТИВАЊЕ ПОРЕКЛА КИСЕЛИХ ПАДАВИНА У БЕОГРАДУ**

С. Рајшић и З. Вукмировић

*Природно-математички факултет, Београд и Републички хидрометеоролошки завод СР Србије, Београд*

У 24-часовним узорцима падавина, које су сакупљане на Метеоролошкој станици Врачар—Београд, одређивани су садржаји сулфата, нитрата и хидро-нијум-јона. У посматраном периоду од 1.04.80 до 31.03.81. године падавине су биле већином киселе. Помоћу регресионе анализе показано је да киселост киша у летњем периоду више проузрокује азотна него сумпорна киселина, што указује на загађивање атмосфере азотним оксидима.

## **ZŠ-10. ПРИМЕНА МУЛТИРЕГРЕСИОНЕ АНАЛИЗЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ УЗАЈАМНЕ ВЕЗЕ ЈОНОВА У ПАДАВИНАМА**

З. Б. Вукмировић

*Републички хидрометеоролошки завод СР Србије, Београд*

У 24-часовним узорцима падавина са Специјалне метеоролошке станице Тамнава у Колубарско-тамнавском региону одређивани су садржаји катјона:  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и анјона:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Показано је да стехиометријска анализа није била довољна за одређивање уз-јамне везе јонова. Помоћу мултирегресионе анализе је утврђено да киселост падавина углавном потиче од  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Помоћу исте анализе је нађено да  $\text{NH}_4^+$  јон није значајно везан ни за  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  односно  $\text{Cl}^-$ -јон, што указује на његово порекло од извора амонијака из непосредне околине.

## **ZŠ-11. ИСПИТИВАЊЕ МОГУЋНОСТИ УПОТРЕБЕ НАТРИЈУМ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛУЛОЗЕ КАО СРЕДСТВА ЗА ФЛОКУЛАЦИЈУ**

С. Ђурић

*ОУР „Водовод“, Чачак*

Испитивана је могућност употребе натријум карбоксиметилцелулозе (СМС) као средства за флокулацију и њено сагледавање са техно-економског и санитарног аспекта. Досад најчешће употребљавани флокуриламид, натријум-

алгинат и бентонит. Карбоксиметилцелулоза спада у групу јонских типова целулозних етара и има особине карбоксилне киселине, односно њених соли. Због својих физичких и хемијских особина нашла је примену у готово свим гранама индустрије. За испитивање су коришћена три узорка СМС домаће производње познатих под називом Луцел производње хемијске индустрије „Милан Благојевић“ Лучани. Оцена ефикасности Луцела као флокуланта праћена је: преко смањења мутноће, UV екстинције, утршка перманганата, величине флокула, брзине седиментације и уклањања тешких метала. Дати су упоредни резултати са полиелектролитом Аз производње хемијске индустрије „Жупа“ из Крушевца и бентонитом из Криве Паланке.

## ПОСТЕРИ

### **ZŠ-12. ФИЛТРАЦИОНЕ И АДСОРПЦИОНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ НЕКИХ МАТЕРИЈАЛА**

Ж. Живанов, З. Хаин и С. Марић

*Природно-математички факултет, Нови Сад*

Дисперговане и растворене органске материје из површинских вода најефикасније се уклањају филтрацијом и адсорпцијом. Испитане су филтрационе и адсорпционе карактеристике различитих материјала: активних угљева, антрацита, хидроантрацита, природног зеолита, вулканске земље и керамзита. Дате су адсорпционе изотерме и основни параметри адсорпције као и филтрациони циклуси моно и више медијумске филтрације.

### **ZŠ-13. МОГУЋНОСТИ ИЗДВАЈАЊА КОРИСНИХ ПРОДУКАТА ИЗ ОТПАДНЕ ВОДЕ ДОБИЈЕНЕ ПРИ ПРОЦЕСУ ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ**

Т. Тодоровски, И. Спиревска и К. Јанковска

*Хемијски факултет, Скопје*

Издвајање бакра из отпадне воде, добијене при процесу галванизације у фабрици „Херој Тоза Драговић“, вршено је таложењем бакра на отпадном гвожђу (цементацијом) у сумпорно-киселој средини при различитим условима. Испитан је утицај следећих фактора на ефекту цементације: температура, време, специфична површина употребљеног гвожђа, рН вредност средине, присутност појединих јона и сл. Одређени су оптимални услови издвајања бакра помоћу ове методе. Истовремено разрађена је могућност издвајања хрома и никла из наведене отпадне воде.

## ZŠ-14. ЗАШТИТА ОД ЗАГАЂИВАЊА ОТПАДНЕ ВОДЕ ЈОНИМА БАКРА ПРИ ГРАНУЛАЦИЈИ РАСТОПА БАКРА

П. Тодоровић и Д. Ковачевић

*Хемијска индустрија „Зорка“, Шабац*

Истраживане су могућности заштите од загађивања отпадних вода јонима бакра при гранулацији растопа бакра у погону плавог камена. Установљено је да у зависности од рН вредности отпадне воде садржај бакра у отпадној води се креће од 20 до 50 mg/l. Утврђене су три могућности да садржај бакра у отпадној води при рН вредности  $7,5 \pm 0,5$  износи мање од 1 mg/l. Две могућности-повећање протока раскладне воде или смањење протока растопа бакра су одбачене јер неповољно утичу на капацитет постројења. Трећа могућност одржавања рН вредности на потребном нивоу задржавањем постојећих радних услова (протока, температуре) постигнута је увођењем суспензије кречног млека у раскладну воду која улази у процес гранулације. Ова могућност је реализована у индустријским условима.

Реализацијом поступка заштите отпадне воде постигнути су следећи ефекти:

- заштита отпадне воде и смањење садржаја јона бакра на мање од 1 mg/l.
- заштита ваздуха на месту рада (смањење SO<sub>2</sub> преко 5 пута)
- уштеда у нормативима бакра (бакар остаје на гранули)
- лака и једноставна израда процесне опреме.
- финансијски ефекти: улагањем 2 kg CaO тех. ниског квалитета добија се 1 kg Cu.

## ZŠ-15. БРЗА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА ВОДНИКСУЛФИДА У ВОДИ

Б. Јовановић

*Републички хидрометеоролошки завод СР Србије, Београд*

Садржај водониксулфида у води се може брзо одредити када се узорку воде дода реагенс који, поред осталих састојака, садржи и ацетат олова. Интензитет насталог замућења се мери спектрофотометром или колориметром.

## ZŠ-16. УТИЦАЈ ЖАЛУЗИНСКОГ РАСПОДЕЉИВАЧА НА РАСПРОСТИРАЊЕ ЗАГАДА ПРИ ИСТИЦАЊУ ИЗ ДИМЊАКА

С. Кончар-Ђурђевић, Д. Вигњевић и П. Којић

*Технолошко-металушки факултет, Београд*

Због сложених струјних поља која се образују око призматичних објеката са димњаком, долази до повратних стужања, како на горњој површини, тако и у простору иза објекта. Ово води знатном загађењу горње и заветрене стране

објекта. Да би се ублажио или потпуно уклонио овај неповољан ефекат, проучавана је могућност примене жалузинског расподељивача димних гасова. Проучавање је вршено на смањеним физичким моделима са флексибилним елементима у хидрауличком каналу при ламинарном струјању ( $Re=2200$ ) и турбулентном ( $Re=12500$ ), при чему су коришћене технике обојеног млаза и динамичка адсорпциона метода. Мењани су: висина димњака, положај димњака и жалузине, као и брзина истицања модела димних гасова у циљу налажења најповољнијег ефекта — што мањег загађења простора иза извора. Нађено је да је жалузина најефикаснија испред или иза њега и ако је брзина излазних гасова већа а димњак виши. Резултати истраживања су дати у виду схема и фотографија.

## ИНДЕКС АУТОРА XXVI САВЕТОВАЊА

- Абрамовић Б. 52  
 Алексић Б. 5  
 Алексић Р. 61, 61  
 Аљанчић—Шолаја И. 22  
 Амић Д. 36  
 Андрејевић В. 23  
 Антић М. 14, 15  
 Антоновић Д. Г. 22  
 Арсенијевић В. 50  
 Аст Т. 28, 28  
 Атанасоска Љ. 42  
 Атанасоски Р. 42  
 Аџић Р. Р. 40  
 Авал Л. (Awal L.) 59
- Бабин М. 10  
 Бајнон Џ. Б. (Beunon J. B.) 28, 28  
 Баранац Ј. 36  
 Барас Ј. 66  
 Биненфелд 49  
 Бјелаковић М. 23  
 Близнаковска Б. 5  
 Богавац М. 50  
 Богданов С. 5  
 Бојовић В. 69, 69  
 Бокић Љ. 65  
 Босић Ђ. 45  
 Брајовић М. 58, 61  
 Браловић М. 20  
 Братовић С. 6  
 Браун Ј. Р. (Brown L. R.) 27  
 Будинчевић М. 54, 54
- Ваџић Д. 52  
 Вајс 22  
 Вандеска Е. 54  
 Васовић Д. 13  
 Вељковић В. 58  
 Вељковић С. 25  
 Веселиновић Д. 29, 29, 29, 30, 38, 39,  
 42, 69, 69, 69  
 Вешовић В. Б. 40  
 Вигњатовић Д. 72  
 Видојковић Т. 14, 15  
 Виџо-Стевановић М. 60  
 Вранац К. 54, 55  
 Врбашки Ж. 54, 55  
 Врвић М. 52  
 Вукелић Н. 38, 39  
 Вукмировић З. 69, 70  
 Вуковић Д. В. 56, 57, 60  
 Вуџак-Новаковић Г. 57  
 Вучетић Ј. 47, 52  
 Вучинић Д. 34
- Гаврилов В. 8  
 Гајинов С. П. 41  
 Гајић Б. 52  
 Гајић С. 67  
 Гал И. 3  
 Галан Х. (Galan J.) 42  
 Гашић М. 9
- Георгијева М. 49  
 Гризо А. 63  
 Грозданов И. 46  
 Грујић М. 5
- Деспич А. Р. 39, 42  
 Деспотов П. 42  
 Деспотовић-Бебић О. 21  
 Дивјаковић В. 12  
 Димески М. 48, 48  
 Димитријевић Н. М. 31  
 Димитровски А. 54  
 Добрић М. 57  
 Дојчиновић М. М. 41  
 Донова И. 15  
 Дражић Д. М. 42  
 Дудуковић А. 58
- Ђикановић М. В. 45  
 Ђокић С. 9  
 Ђорђевић Ј. 53  
 Бурић П. 62  
 Бурић С. 5, 70
- Ереш И. (Erös I.) 62
- Живанов Ж. 71  
 Живановић Б. 9  
 Жикић М. 24  
 Жмикић А. 62
- Зеџ С. 7, 9
- Илијев Д. 19  
 Илић З. 35  
 Илић М. 43
- Јакшевац Ј. Р. 53  
 Јанков Р. М. 18, 53, 53  
 Јанковски К. 71  
 Јанчић М. 7, 8, 8, 61, 61  
 Јаредић М. 47  
 Јаћовић М. С. 39  
 Јевтић Д. 12  
 Јевтић М. 31  
 Јовановић П. 60  
 Јовановић Г. 59, 60  
 Јовановић Ђ. 72  
 Јовановић М. 45  
 Јовановић М. М. 46  
 Јовановић М. С. 45, 45  
 Јовановић С. 6, 6, 10, 11, 11  
 Јовановић Т. 21  
 Јовић В. 31  
 Јурашић З. 51, 52
- Калајџијевић К. 48, 48  
 Капетановић В. 30  
 Капор М. 21  
 Карљиковић К. 49  
 Кастровић Р. 52  
 Катанић-Поповић Ј. 6

Качаревих З. 9  
 Кидрич М. 51, 52  
 Китановски К. 61  
 Кићевих Д. 6, 9  
 Клисарова Љ. 14, 14  
 Кнежевић М. 49  
 Кнежић Ј. 66  
 Кобыларов Н. 22, 23  
 Ковачевих Д. 72  
 Којић П. 72  
 Коларић-Анић Љ. 33  
 Конеска Ж. 63  
 Кончар-Бурђевих С. 58, 72  
 Копечки М. 35  
 Косанић В. 5  
 Костић Е. 7  
 Коцева Д. 15  
 Крајинчанић М. 53  
 Кроло П. 62  
 Крстановић И. 36  
 Крстић В. 23  
 Крстић М. 60  
 Крстуловић Р. 62, 62  
 Кузманова С. 54  
 Кумар Н. Г. (Kumar N. G.) 27  
 Куновац Д. 30, 31, 31

Лазаревих М. 14, 14  
 Леовац В. М. 12, 13  
 Летић А. 47  
 Ливада М. 49  
 Лоренц Љ. 20  
 Лукић С. 65  
 Лукић Т. М. 34

Мајданац Љ. 24, 53  
 Малетић М. 16  
 Мандић Д. 19  
 Маринковић С. 4  
 Марић С. 71  
 Марковић В. 17  
 Марковић Д. 29, 29, 42, 69, 69, 69  
 Марковић Д. А. 29  
 Марковић Д. М. 29  
 Марковић Ј. 31  
 Марковић Н. М. 40  
 Маткалинца М. 5, 16  
 Маџура С. 27, 27  
 Менџус С. 35, 40, 41, 41  
 Мијих М. 8  
 Мијовић М. 67  
 Милановић Љ. 6, 6, 10, 11, 11  
 Миленковић Т. З. 43  
 Милетић В. 53  
 Милетић С. 9, 10  
 Миловановић А. 20  
 Миловановић Г. 44  
 Миловановић Ј. 19  
 Миловић С. 35  
 Милосављевић С. 64, 65  
 Милошев Н. 10, 10, 11, 11  
 Милошевска Р. 16  
 Милошевски М. 5, 16  
 Милковић Д. 47  
 Митић Д. М. 32, 32

Миоч У. 30, 32, 32  
 Мирјанић М. 42  
 Митровић М. В. 68, 68  
 Митровић Н. 10  
 Мићић О. И. 31  
 Михаиловић М. Љ. 19, 20, 23  
 Младеновић М. 33  
 Младеновић С. 64  
 Москалиук К. 65  
 Мушкатировић М. 23

Најденова В. 58  
 Нешић М. 36  
 Николић Б. 37  
 Николић А. Д. 23  
 Николић Д. 47  
 Николић Р. 16  
 Николић Љ. 8, 9

Обадовић Д. 13  
 Обрадовић М. 29, 29

Павловић Д. 38, 39  
 Панић-Мандић М. 10  
 Пап Ф. 43  
 Пастор Т. 48  
 Перић М. 33, 33  
 Перишић-Јањић Н. 47  
 Перовић К. 52  
 Перовић М. Ј. 43  
 Петрановић Н. 30, 35  
 Петровић Д. 12, 13  
 Петровић Ј. 47, 51, 51  
 Петровић М. 53  
 Петровић С. 22  
 Петровић С. Д. 23  
 Пешић М. 59  
 Пиљац И. 49  
 Пјешчић М. Г. 40  
 Поповска-Павловска Ф. 58  
 Попоска Ф. 63  
 Поцев С. 16  
 Поцева Д. 16  
 Премовић П. И. 21

Рабреновић М. 28, 28  
 Радак В. М. 34  
 Радаковић К. Ђ. 39  
 Радоњић Ј. 7, 8, 8, 9  
 Радоњић Љ. 8  
 Радосављевић С. 4, 13  
 Радић-Перић Ј. 34  
 Рајаковић Љ. В. 68, 68  
 Рајић С. 43  
 Рајковић М. 20  
 Рајшић С. 70  
 Ранковић Д. 10  
 Расулић Г. 6, 6, 10, 10, 11, 11  
 Рекалић В. Ј. 46  
 Ристић Б. 67  
 Ристић М. 67  
 Ристић М. М. 36  
 Ристић-Шолајић М. 47  
 Родић Б. 53

Сабо Т. Ј. 4  
 Савковић-Стевановић Ј. 59, 59, 60  
 Сикора О. 43  
 Симић В. 7  
 Скала Д. 58  
 Спасеска Д. 36  
 Спиревска И. 71  
 Стајчић П. 61  
 Станковић Б. 49  
 Станковић Г. 30, 31, 31  
 Станковић З. 39  
 Станојевић Б. 39  
 Стевановић С. М. 68  
 Стевчевска В. 54  
 Стефановић М. 20, 22  
 Стојадиновић В. 7  
 Стојаковић Ђ. 13  
 Стојановић М. 64  
 Стојановић Н. 22  
 Стојановић О. 22  
 Стојков Б. 9  
 Сужњевеић Д. 38, 39  
 Сукдолак С. Б. 19

Тадић Ж. Д. 22  
 Тадић Т. 64, 65  
 Теодоровић М. 24  
 Тодоровић П. 72  
 Тодоровски Т. 71  
 Тонић Д. 63  
 Тончић Д. 62  
 Топузовски Б. 49  
 Тот Н. (Toth N.) 54, 55

Тошев Д. 48, 48  
 Трајковић Д. 51

Ђелап М. Б. 4  
 Ђеранић Т. С. 34, 34

Ушћумлић Г. 23

Фаркаш Ј. 10  
 Ферић Т. 62

Хаин З. 71

Цвјетичанин Н. 33  
 Церовић Д. 7  
 Цоловић Н. 14, 15

Чанади Ђ. 54, 55  
 Чековић Ж. 19  
 Чикара Д. 39

Докић Д. 64, 64

Шеваљевић М. 49

Шефер Е. 67

Шилјак С. 6

Шипка В. 10, 10, 11, 11

Шолаја Б. 22

Шошкић В. 51

Шнапановић В. 4

Шукер З. 10, 11, 11

Шушић М. В. 32, 32, 35, 40, 41, 41

**THE 26th ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN  
CHEMICAL SOCIETY**

**Belgrade, January 18 to 20, 1984**

**ABSTRACTS OF  
COMMUNICATIONS**





# 1. INORGANIC CHEMISTRY

## NH-1. CHEMICAL SHIFT PARAMETRIZATION IN METAL ION NMR SPECTROSCOPY OF $d^6$ TRANSITION METAL COMPLEXES

N. Juranic

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Metal ion chemical shifts in cobalt(III), ruthenium(II), rhodium(III) and platinum(IV) complexes were parametrized into metal and ligand contributions. By the presented parametrization, metal ion chemical shifts were calculated with an accuracy which allows analytical application. Apparently diverse metal ion chemical shift trends in complexes of class A and class B metal ions were comprised in a unique scheme. Analysis of the ligand parameters shows that the first period ligator ligands can be ordered according to the increasing shielding of the metal ion into a *magnetochemical series of ligands*.

## NH-2. CRYSTALLOHYDRATES $H_3[FeF_6] \cdot xH_2O$ ; $H_3[CoF_6] \cdot xH_2O$ AND $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$ AND THEIR BEHAVIOUR IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. Šćepanović, S. Marinković and S. Radosavljević

*Faculty of Technology and Metallurgy and Faculty of Geology and Mining, Belgrade University, Belgrade*

The crystallohydrates  $H_3[FeF_6] \cdot xH_2O$ ;  $H_3[CoF_6] \cdot xH_2O$  and  $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$  were prepared by the evaporation of the solutions of corresponding acids. The crystallohydrates of cobalt and nickel proved to be easily soluble in water, whereas the crystallohydrate of iron was only partially dissolved and a yellow precipitate was isolated. None of the three crystallohydrates was soluble in acetone. As a result of the repeated evaporation of crystallohydrate aqueous solutions new crystallohydrates were obtained. These, as their I.R. spectra show, are „aquatized“, i.e. the  $F^-$  ions are partially replaced by water molecules. It was furthermore noticed that a lot of water molecules give their protons away thus forming the hydroxo-complex ions. Aquation of the crystallohydrates and formation of the hydroxo-complex ions are confirmed by the augmentation of  $F^-$  and  $F^+$  ions in their aqueous solutions.

### NH-3. SUBSTITUTION OF COORDINATED LIGANDS OF SOLID METAL COMPLEXES BY LIGANDS ORIGINATING FROM ANOTHER CRYSTAL LATTICE

T. J. Sabo and M. B. Čelap

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The substitution of coordinated ligands of metal complexes in the solid phase has been accomplished so far by heating the previously prepared complex salt containing the potential ligand in the outer coordination sphere\*. However, in this work, the reactivity of metal complexes toward ligands originating from another crystal lattice was studied. For this purpose the corresponding components were mixed and ground and subsequently heated at a chosen temperature in order to achieve the substitution of coordinated ligands with another ligand present in the mixture. In some cases the mixture was also pressed into a pill. By analysis of the obtained products it was established, for the first time, that ligand substitution in metal complexes by ligands originating from another lattice is possible in the solid phase.

### NH-4. ANALYSIS OF SILICA INGREDIENTS IN THE MAGNETITE BASE OF THE AMMONIA SYNTHESIS CATALYST

B. Aleksić, S. Đurić, S. Bogdanov, V. Kosanić and M. Grujić

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Mines of Majdanpek, Majdanpek, and Faculty of Mining and Geology, Belgrade University, Belgrade*

With the aim of achieving the optimum content of  $\text{SiO}_2$  as the structural promoter in the ammonia synthesis catalyst, the type of silica compounds in natural magnetite from Majdanpek, as the catalyst base, was investigated. The content of  $\text{SiO}_2$  was reduced to  $2.5 \pm 0.5\%$  by processing the magnetite through a wet magnetic separator. This amount also remains in the very fine granulations of 74 to 7  $\mu\text{m}$ . By phase analysis, in purified magnetite, only alpha —  $\text{SiO}_2$  was found while the nonmagnetic fraction consists of the more complex compounds of silica. By lattice constant measurements an attempt was made to investigate the entering of the nonmagnetic phase into magnetite which may be the cause of difficulties in magnetite purification.

### NH-5. PARTICULARITIES OF A Bi/MO-CATALYST IN THE PROCESS OF OXIDATION OF BUTENE-1

B. Bliznakovska, M. Matkalieva and M. Miloševski

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

The behaviour of a Bi/Mo-catalyst in the process of catalytic oxidation of butene-1 with air was investigated. The investigations were carried out in a continuous flow system which included a fixed-bed microreactor, at atmospheric

\* Yu. N. Kukushkin, V. F. Budanova, G. N. Sedova, „Termicheskie Prevrashcheniya Koordinatsionnykh Soedinanii v Tverdoi Faze”, Izdatelstvo Leningradskogo Universiteta, Leningrad, 1981.

pressure and at polythermal conditions over the temperature range of 548—665 K. A constant ratio butene-1/O<sub>2</sub> ≈ 1 was maintained. The catalytic oxidation of butene-1 in the presence of a Bi/Mo — catalyst results on the formation of 1,3-butadiene which is followed by two relatively second-order reactions: a) double-bond isomerization in the butene-1 molecule with the formation of cis-2-butene and trans-2-butene in nearly equivalent amounts and b) the total oxidation of butene-1 to CO<sub>2</sub> and water, which means that the process is clearly oxydehydrogenative and does not involve dehydrogenation. Over the investigated temperature range the catalyst shows greater activity at higher reaction temperatures. The catalyst is characterized by moderate selectivity in regard to 1,3-butadiene. The temperature range of 596—621 K is accepted as an optimum range for obtaining the best selectivity.

#### **NH-6. THERMAL ANALYSIS APPLICATION IN THE INVESTIGATION OF COMMERCIAL CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION BY STEAM USED IN AN INDUSTRIAL REACTOR**

G. Rasulić, Lj. Milanović and S. Jovanović

*Chemical Industry, „Pančevo“, Pančevo*

The catalysts for methane conversion by steam represent systems based on nickel and aluminium oxides. There is data in the literature on model systems of catalysts obtained by the methods used in the industrial production of the same. There is hardly any data on commercial catalyst behaviour in industrial conditions. The aim of this work was the investigation of commercial catalyst changes in methane conversion by steam, used in different time intervals and at different points in the industrial reactor. The following methods of thermal analysis were applied in the investigations: DTA, TG and DSC.

#### **NH-7. INVESTIGATION OF CHANGES IN THE METHANATION CATALYST DURING ITS USE IN AN INDUSTRIAL REACTOR BY METHODS OF THERMAL ANALYSIS**

Lj. Milanović, G. Rasulić and S. Jovanović

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo*

The catalyst for the removal of carbon monoxide and carbon dioxide traces by their conversion into methane, catalysts for methanation, are a complex poly-component system, the main components of which are nickel and aluminium oxides. The most frequent parameters are calcium and magnesium oxides. By the reduction of nickel oxide in the catalytic reactor, metallic nickel is formed, which represents the active component of the catalyst. In this paper changes in the catalyst for methanation were investigated as a function of the utilization time and position in the industrial reactor. The investigations were carried out by DTA in a static atmosphere of air and by DSC in a dynamic atmosphere of hydrogen.

## NH-8. ALUMINUM HYDRATE AND CALCINED ALUMINA PRODUCED BY THE BAYER PROCESS. I. PHYSICO-CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF SOME DOMESTIC POWDERS

J. Katanić-Popović, S. Šiljak, S. Bratović and D. Kićević

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča-Belgrade, and Institute of Materials Technology, Energoinvest, Sarajevo*

The physical and morphological properties of aluminum hydrate and consequent oxide powder from the Bayer process were investigated. Standardized methods for the characterization of these powders (the granulometric and phase compositions, densities etc.) as well as methods for characterizing special quality alumina (specific surface area, microscope, technological test) were used.

The scope of this detailed characterization was:

- a comparative analysis of the properties of some commercial metallurgical grade aluminum hydrates and calcined oxides,
- determination of relations between some of the calcined oxide properties, and
- investigation of the agglomerate structure of these powders.

## NH-9. SLAG RESISTANCE OF REFRACTORY MATERIALS BASED ON $MgAl_2O_4$

E. Kostić, D. Cerović, V. Stojadinović, S. Zec and V. Simičić

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča—Belgrade, and Mines and Industry „Samot“, Arandelovac*

Synthesized spinel powder at 1100°C (with an average particle size of about 5  $\mu\text{m}$ ) was added to electrofused corundum particles, as the finest fraction, during sample preparation in order to investigate chemical resistance to basic metallurgical slag. The reaction development at 1400°C, followed by an optical microscope and electron microprobe methods, points to slag absorption by ceramic materials. The formation of solid solutions between the fine grained spinel phase and iron and manganese oxides was noticed, which causes the decrease of liquid amount during the reaction course.

## NH-10. DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS FOR SELECTIVE GLASS DISSOLUTION IN A MULTILAYER SYSTEM

M. Todorović, L. Radonjić and M. Jančić

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

The different dissolution rate of various glasses in a given solvent is of scientific and technical significance. Glass is a material of small solubility. If a system consists of different glasses, of low but different solubility, there is a possibility

of obtaining microporous glass which has many applications. The solubility of a multilayer glass system was determined in order to increase the difference in selective solubility. Solubility was studied as a function of glass composition, solvent type, temperature and time.

## **NH-11. THERMAL HISTORY OF GLASS AND PHASE SEPARATION**

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

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

The phase separation in glass is dependent on its thermal history. There is no quantitative correlation between the thermal history and phase separation. In order to be able to direct the phase separation in glass, better understanding of this correlation is necessary. To solve that problem, phase separation was studied in the glass system:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . For two different glass compositions, the influence of melting conditions, temperature and time the degree of phase separation was determined. The rate of selective dissolution was used as a measure of the phase separation degree.

## **NH-12. RIGID GLASS FIBER SINTERING**

*M. Mijić, Lj. Radonjić and M. Jančić*

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

The mechanism and kinetics of sintering glass fibers was studied, using as a model single and multilayer fibers. Glass fibers are a simple and well defined system in the geometrical respect for studying complex phenomena in sintering and investigations were carried out in order to obtain the general model of sintering. It was shown that the process of sintering can be described by mathematical equations used for glass powder sintering.

## **NH-13. SINTERING OF GLASS POWDER**

*V. Gavrilov, Lj. Nikolić and L. Radonjić*

*Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad*

By controlled powder sintering it is possible to get materials of different porosity. It is of theoretical and practical significance to determine the critical conditions for producing material of defined porosity. The glass powder BK-7 was used in the study. Using glass particles, of the size 60—125  $\mu\text{m}$ , conditions for producing material of 40—60% porosity were determined. The mechanism and kinetics of glass powder sintering were defined.

## NH-14. SINTERING AND DEVITRIFICATION OF FUSED SILICA

D. Kičević, M. Gašić and S. Zec

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča — Belgrade*

Fused silica particles are mainly produced by slip-casting and consequent sintering of the dried green-cast pieces. The processes of sintering and devitrification are simultaneous at elevated temperatures. Factors affecting sintering (time, temperature, slip preparation) also influence the cristobalite formation process. In this paper, the influence of sintering conditions on sintered sample properties as well as the dependence between sintering and devitrification are described. The density, mechanical properties and bulk cristobalite content as a function of time and temperature of sintering were followed. The obtained results were used to establish mathematical models of the dependence of fired sample properties on sintering conditions. These models can be used to predict such sintering conditions which will give products with optimized properties.

## NH-15. MACHINABLE GLASS-CERAMIC STUDY

B. Stojkov, Lj. Nikolić and L. Radonjić

*Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad*

Glass-ceramics with desired properties can be produced by directed glass crystallization. In the glass system:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-F}$  the crystalline phase, phlogopite, can grow under specific conditions. That phase is responsible for the machinable properties. The temperature of nucleation and growth of the phlogopite crystalline phase was determined. The optimum temperature of phlogopite nucleation and growth depends on glass composition.

## NH-16. STUDY OF THE BEHAVIOR OF CEMENT AND CONCRETE WITH THE ADDITION OF ELECTROFILTER ASH

B. Živanović, S. Miletić, S. Đokić and Z. Kačarević

*Institut for Testing Materials of the S. R. of Serbia, Belgrade*

Results of comparative investigations of the behavior of mortar based on Portland cement (PC 45B) and the same cement with the addition of electrofilter ash (PC 15p 45) in the process of hydrothermal processing are presented. It was determined that certain differences in the characteristics exist and possible explanations are given. Investigations of the mentioned cements were also carried out in concrete. It was determined that concretes with the addition of ash have better characteristics than concretes with pure cement, which also enables considerable savings in cement consumption.

## NH-17. APPLICATION OF PHOSPHOROGYPSUM IN THE CEMENT INDUSTRY

S. Miletić, N. Mitrović, M. Panić-Mandić and D. Ranković

*Institut for Testing Materials of the S. R. of Serbia, Belgrade*

Results of investigating the possibility of applying phosphogypsum as a bonding regulator in the manufacturing of Portland cement are presented. A detailed characterization of phosphogypsum was carried out, as was an analysis of the changes in important chemical constituents of phosphogypsum as a function of time. Since positive results were obtained, laboratory investigations were carried out with phosphogypsum as a bonding regulator of Portland cement clinker of the Beočin Cement Factory and „Kosjerić“ Cement Factory, as was the industrial trial production of Portland cement in the Beočin Cement Factory. The characterization of cement obtained in this way was carried out simultaneously with cement in which the bonding regulator was natural gypsum. Investigations were also made of the mentioned cements in concrete. The obtained results indicate the possibility of substituting natural gypsum by phosphogypsum which represents a waste material in phosphoric acid production.

## NH-18. PREVENTION OF LIME AMMONIUM NITRATE CAKING BY UREA-FORMALDEHYDE RESINS

N. Milošev, G. Rasulić and M. Babin

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo, and Faculty of Technology,  
Novi Sad University, Novi Sad*

Urea-formaldehyde resins are used in slow release fertilizer production. Urea and formaldehyde react in a very wide range of molar ratios, yielding condensates of different characteristics as the product. A choice of condensate which does not influence the decrease in the lime ammonium nitrate solubility rate was made. The influence of the urea-formaldehyde condensate on the caking, hygroscopicity and mechanical characteristics of lime ammonium nitrate was investigated simultaneously with a solution of fatty amines in oil which is used for caking control both in the world and in Yugoslavia.

## NH-19. HYGROSCOPICITY CONTROL OF NPK FERTILIZERS WITH UREA BY ADDITION OF SULPHATES

V. Šipka, S. Jovanović, N. Milošev, Lj. Milanović, Z. Šuker, G. Rasulić and J. Farkaš

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo and RTB Bor*

Previous investigations showed that NPK fertilizers with urea as the nitrogen component have very expressed hygroscopicity, which would hinder or even disable their application. Laboratory and industrial investigations of the production of NPK fertilizers with urea and the addition of sulphates in the form of ammonium



sulphate were carried out. As the phosphoric component in these investigations, normal superphosphate and diammonium phosphate were used. The samples obtained were subjected to chemical and thermal analysis and their hygroscopicity point was determined. For samples obtained in the production plant, the mechanical characteristics and caking were also determined.

## **NH-20. CONTRIBUTION TO THE EXPLANATION OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NPK FERTILIZERS WITH UREA AS THE NITROGEN COMPONENT**

S. Jovanović, V. Šipka, N. Milošev, Lj. Milanović, Z. Šuker and G. Rasulić

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo*

Preliminary investigations of the production possibilities of NPK fertilizers with urea as the nitrogen component were carried out with the utilization of all raw materials in the solid state. The characterization of the samples obtained, pointed to a higher hygroscopicity and low melting temperature. As there is not enough data in the literature on the production and characteristics of this fertilizer, two-component systems of urea were prepared with other raw materials used in production. Their chemical and thermal analysis was carried out, and their hygroscopic point was determined. The aim was to contribute to the explanation of the physico-chemical characteristics of NPK fertilizers with urea by the investigation of two-component systems.

## **NH-21. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NPK FERTILIZERS WITH UREA AS THE NITROGEN COMPONENT**

V. Šipka, S. Jovanović, N. Milošev, Lj. Milanović, Z. Šuker and G. Rasulić

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo*

There is a lot of information in the literature on NPK fertilizer production, with urea as the nitrogen component. The phosphoric component in them is phosphoric acid or ammonium phosphate solutions. In the Chemical Industry Pančevo there is no possibility of NPK fertilizer production by applying the phosphoric component in the form of solution. Due to this fact, laboratory investigations of NPK fertilizer production possibilities were carried out with all solid state components. Four different phosphoric raw materials were used: normal superphosphate, triple superphosphate, ammonized normal superphosphate and diammonium phosphate. The samples obtained were subjected to chemical and thermal analysis and their hygroscopic points were determined.

## NH-22. REASONS FOR INFERIOR CHARACTERISTICS OF SLAG-CONCRETE BLOCKS

D. Jevtić

*Faculty of Civil Engineering, Belgrade University, Belgrade*

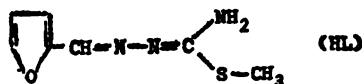
It is shown that the decomposition of slag-concrete blocks and the reasons which cause inferior characteristics of the material. Considering the obvious state of these blocks, it was concluded that the testing of their mechanical properties would be useless. The following tests were carried out on the specimens: complete chemical analysis and X-ray analysis. Test results showed that the poor quality of slag-concrete blocks arose due to an excessive percentage of soluble sulfates (expressed as  $\text{SO}_3$ ) and also due to corrosion processes related to it.

## NH-23. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Co(II), Ni(II) AND Cu(II) COMPLEXES WITH FURFURAL S-METHYLTHIOSEMI-CARBAZONE

V. M. Leovac, D. Petrović and V. Divjaković

*Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad*

A warm alcoholic solution of newly synthesized furfural S-methylthiosemi-carbazone,



gave in the reaction with  $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) the bis(ligand)-chelate complexes of the general formula  $M(\text{HL})_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . On the other hand, the reaction of  $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and NL resulted in the tris(ligand)-chelate complex,  $[\text{Co}(\text{HL})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . In contrast to the above paramagnetic complexes in which HL is coordinated as a neutral bidentate (NN) ligand, in the diamagnetic  $\text{NiL}_2$  complex, obtained by the action of HL on the warm alcoholic solution of  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , the ligand is coordinated as a monoanion. This form of the ligand is obtained as a result of deprotonation of the coordinated  $\text{NH}_2$ -group. Besides elemental analysis and magnetic measurements, the complexes were characterized by IR and electron spectroscopy, X-ray diffraction of the crystal powder, as well as by molar conductivity measurements.

## NH-24. DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA AND TG ANALYSIS OF Ni(II) COMPLEXES WITH SALICYLALDEHYDE S-METHYLTHIOSEMI-CARBAZONE

D. Obadović, V. M. Leovac and D. Petrović

*Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad*

Presented are results of an investigation of diffuse reflectance spectra of the crystal powder of complexes of Ni(II) with salicylaldehyde S-methylthiosemi-carbazone( $\text{H}_2\text{L}$ ):  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})\text{HClO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{HL})\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{HL})\text{Cl} \cdot$

· 1.5Py, Ni(HL) (-Pic)Cl and (NiL)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Analysis of the Tanabe-Sugano diagram for d<sup>8</sup> systems shows that for the first two complexes, absorption maxima correspond to the octahedral coordination of the central ion. Three bands of comparatively low intensity, out of six recorded bands, correspond to the d—d transition: <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(F), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(F), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P). The intensive broad band (CT) could be ascribed to the spectrum of charge transfer from metal to ligand orbitals, while the remaining two (IL1 and IL2) correspond to an intraligand type transition. The spectra of other complexes are characteristic for square-planar complexes and the D<sub>4h</sub> symmetry point group can be ascribed approximatively to the coordination polyhedron. We detected 8 bands, three of them extremely weak: <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>A<sub>2g</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>B<sub>1g</sub> and <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>E<sub>1g</sub>, corresponding to electronic d—d transitions, two of them (CT1 and CT2) are the result of electronic intraligand type transitions, and three (CT1, CT2 and CT3) are probably the result of charge transfer from nearby π\* MO to the ligand orbital. TG analysis of the complexes Ni(HL)Cl · 1.5Py and Ni(HL) (γ-Pic)Cl indicates that the decomposition goes on through four endo- and two exothermic effects, and the final result is the production of NiO, which was confirmed by X-ray diffraction.

## NH-25. SYNTHESIS AND ELECTRONIC SPECTROSCOPY OF CHROMIC ZEOLITES

D. Stojaković, D. Vasović and S. Radosavljević

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

Chromic zeolites (with 4% Cr) were synthesized by a procedure involving the formation of an aluminosilicate framework in a reaction mixture that in addition to sodium aluminate and sodium silicate also contains sodium chromate(III). Electronic spectra of the solid samples indicate that the coordination geometry around the Cr atom in the product deviates considerably from octahedral symmetry. It was concluded that this was due to the presence of chromium coordination sites with a symmetry lower than the cubic one. The lowering of symmetry is most probably caused by the coordinative interaction of the Cr atom with the oxygen atoms of the aluminosilicate framework, i.e. by the steric requirements imposed upon the entire chromium coordination sphere by the oxygen atoms.

## NH-26. COORDINATION COMPOUNDS OF Ni(II) SALTS WITH SOME HYDRAZONES OF 3,4,5-TRIMETHOXYBENZOYLHYDRAZONE

*Lj. Klisarova and M. Lazarević*

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

Metal coordination compounds of some hydrazones of 3,4,5-trimethoxybenzoylhydrazine, HLA, HLB and HLBD, with Ni(II) salts were isolated and identified. The reaction of the hydrazone with Ni(II) chloride or nitrate gave corresponding bis(ligand) complexes of the general formula Ni(HL)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, where (HL) refers to the neutral hydrazone molecules. The reaction of Ni(II) acetate afforded complexes of the type Ni(L)<sub>2</sub>, where (L) refers to the deprotonated ligand. Analytical data, IR studies, electronic spectra and magnetic moments were used to characterize these complexes.

## NH-27. ADDUCTS OF BIS(HYDRAZONATO) Ni(II) COMPLEXES WITH HETEROCYCLIC BASES

Lj. Klisarova and M. Lazarević

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

The reaction of bis(hydrazone) Ni(II) complexes of the following ligands, HLA, HLB and HLBD, with pyridine, quinoline and bipyridine was studied. The solid adducts were isolated. These adducts are paramagnetic with effective magnetic moments and electronic spectra of the high spin type and are characteristic of octahedral stereochemistry. This structure is realized when the base molecules (Py and Bipy) occupy the trans axial position. The octahedral tetraquinoline adduct is formed with the hydrazone molecule acting as a monodentate ligand.

## NH-28. THERMAL DEGRADATION OF THE ALKALINE EARTH METALS-EDTA COMPLEXES

N. Colović, M. Antić and T. Vidojković

*Technical Faculty, Belgrade University, Bor, and Faculty of Economics, Niš University, Niš*

Kinetic investigations of Na<sub>2</sub>MgEDTA, Na<sub>2</sub>CaEDTA, Na<sub>2</sub>SrEDTA and Na<sub>2</sub>BaEDTA thermal degradation under nonisothermal conditions using TG data were dealt with. It was shown that the kinetic parameters  $E$ ,  $k_0$  and  $n$ , determined by the methods based on the stationary point theory, agree well with those previously obtained by the classical method of isothermal kinetics. For the estimation of the reaction capability of the solid reagent, the use of the functional dependences  $\ln V_{\max} = f(E/RT_m)$  and  $\ln t_m = f(E/RT_m)$  for non-isothermal and  $\ln V_{\max} = f(E/RT)$  and  $\ln k = f(E/RT)$  for isothermal kinetics are recommended. The above functional dependences can also be employed for the graphical presentation of the reaction capability in adequate coordinate systems. In this case the following reaction capability order is formed: Na<sub>2</sub>MaEDTA-Na<sub>2</sub>CaEDTA-Na<sub>2</sub>SrEDTA-Na<sub>2</sub>BaEDTA which is in complete agreement with  $E$ ,  $k_0$ ,  $E/RT_m$  values and some physico-chemical constants of alkaline earth metals, and also with the stability constants in aqueous media.

## NH-29. KINETICS OF THE THERMAL DISSOCIATION OF Na<sub>2</sub>SrEDTA

T. Vidojković, M. Antić and N. Colović

*Technical Faculty at Bor, Belgrade University, and Faculty of Economics, Niš University, Niš*

Strontium ions react with trilon B to form Na<sub>2</sub>SrEDTA. The properties of this complex in aqueous solutions as well as its application in analytical chemistry of strontium have been the subject of a number of investigations. The present report is on the kinetics of the thermal decomposition process of Na<sub>2</sub>SrEDTA. Thermal decomposition of the complex was performed under nonisothermal conditions using four linear heating rates of 2, 5, 10 and 20 K/min. In all cases S-shaped

curves were obtained which express the dependence of the degree of transformation on time, temperature and heating rate. TG curves were analysed by methods based on the stationary point theory and the following kinetic parameters were determined: the rate constant of the reaction  $K_0$ , the activation energy  $E$  and the preexponential factor  $n$ . The calculated values of the kinetic parameters and the instability constant of the complex are in good agreement.

### **NH-30. THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM URANYL ACETATE**

*I. Donova and D. Koceva*

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

Thermal decomposition of ammonium uranyl acetate was studied. The compound was first synthesized and the synthesis confirmed by chemical analysis and IR spectroscopy. TG and DTA measurements were carried out on a Netsch apparatus. TG measurements were done in room atmosphere and the DTA measurements were carried out with a DDK measuring head, closed with a protecting tube. Identification of the phases was carried out by X-ray powder analysis and IR spectroscopy. The final product of TG decomposition was  $U_2O_8$ . DTA yielded  $UO_2$ .

### **NH-31. EXTRACTION OF HYDROLYSED IRON OXIDE FROM NATURAL CLAY**

*S. Pocev, M. Maletić and D. Poceva*

*Faculty of Technology Skopje, University Skopje*

After the clay from Uma (district of Kožuv) was treated with water, the hydrolysis of some iron salts occurs. The hydrolysed iron complexes are stable in acid solution ( $pH=2.4$ ). From the hydrolysed solution an amorphous yellow-orange precipitate is obtained. The physical and chemical properties of the precipitate were determined. The phase transformations of the precipitate at increased temperatures were followed by the DTA method. The crystalline changes of the precipitate were distinguished by the X-ray method. The thermal transformation of the precipitate at  $680^\circ C$  is crystalline  $Fe_2O_3$  brown coloured, and at  $780^\circ C$  it turns to dark red.

### **NH-32. MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF DEGRADATION OF COLEMANITE WITH SULPHURIC ACID**

*M. Miloševski, M. Matkalieva and R. Miloševska*

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje and  
Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

The process of obtaining boric acid by the degradation of colemanite with sulphuric acid was investigated. The process was carried out in a batch reactor. The method of the multifactor experiment was used. In that case the following

three factors were observed: the concentration of the acid ( $x_1$ ), temperature ( $x_2$ ) and time ( $x_3$ ). The function of response could be given in the form of the regression relationship:

$$Y = 73.087 + 1.912x_1 + 22.760x_2 + 4.612x_3 - 1.310x_2x_3.$$

The significance of the regression coefficients and adequacy of the obtained regression relationship were checked. A platform of the process optimization was given.

### NH-33. STEATITE PRODUCTION FROM DOMESTIC RAW MATERIALS

R. Nikolić

*Maršala Tita 297, Arandelovac*

The main disadvantage of contemporary steatite technology is the predominant content (about 85%) of talc whose microstructure and lamination tendency determine the technological behaviour of steatite. In steatite production good results can be obtained only with talc of the best quality — soapstone which is rare, expensive and under control of some Western companies. The technological and import dependence of steatite production can be eliminated by using synthetically obtained magnesium silicates, the compositions of which lie between  $MgO \cdot SiO_2$  and  $2MgO \cdot SiO_2$ , so that the content of imported raw materials can be eliminated in the case of wet pressing and extrusion and reduced up to 50% in the case of dry pressing. Instead of soapstone, ordinary talcs can be used for dry pressing. Barium poisoning and plasticity problems are successfully solved in the new technology. A comparison was made between different characteristics of the former and new technologies.

### NH-24. STRUCTURAL COMPONENTS IN COAL TAR PITCH AND PETROLEUM NEEDLE COKES

V. Marković

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča — Belgrade*

Coal tar pitch and petroleum needle coke were produced by a delayed process. The structural appearance of the needle cokes was examined by polarized optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The optical microscopy of the „same area“ technique before and after oxidation in chromate solution ( $K_2Cr_2O_7 + H_3PO_4$ ) was used in conjunction with SEM. Basically, two types of structure were found in both cokes. They are named „sandwich“ structure and convoluted bundles of needles structure. The existing structural components are affected more by the manufacturing procedure than by the type of precursor material.

## 2. ORGANIC CHEMISTRY

### OH-1. SYNTHESIS OF 2-ETHYL-1,6-DIOXASPIRO[4.4]NONANE (CHALCOGRAN), THE PRINCIPAL COMPONENT OF PHEROMONE OF PITYOGENES CHALCOGRAPHUS (L.)

Ž. Čeković, D. Mandić and D. Ilijev

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Pedagogy, Osijek*

Several syntheses of chalcogran were developed a few years after structural elucidation.



We found that 2-ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonane — chalcogran can be prepared in one pot reaction either by silver oxide — bromine reagent of lead tetraacetate oxidation of 1,7-nonanediol. In both of these reactions a mixture of four stereoisomers was obtained. However, the partial stereoselective synthesis of chalcogran (two stereoisomers) was achieved by oxidation of *trans*-2-ethyl-5-(3-hydroxypropyl-1)-tetrahydrofuran either with lead tetraacetate or the silver oxide — bromine reagent. Stereochemical considerations of the investigated synthetic pathways will be discussed.

### OH-2. CYCLIZATION OF OLEFINIC ALCOHOLS OF THE BICYCLO-HEPTENE AND BICYCLOOCTENE SERIES

S. B. Sukdolak, J. Milovanović and M. Lj. Mihailović

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

In the present study we investigated some cyclization reactions (such as oxymercuration-demercuration, the reaction with N-bromosuccinimide, oxidation with peracids) of unsaturated diastereomeric *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2-methanol and *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.2)oct-5-ene-2-methanol, i.e. alcohols containing a  $\Delta^4$ -double bond (with respect to the C—OH grouping). It was found that in these olefinic substrates, due to neighbouring hydroxyl group participation,

intramolecular ether-ring closure takes place, whereby the reactions are regioselective, affording exclusively tricyclic ethers of the tetrahydrofuran type, with the adjacent hetero substituent (Br-, HO-) located *exo*. Analysis of  $^1\text{H-NMR}$  spectra allowed the determination of the stereochemistry of the cyclization ether products and their alcohol precursors.

### **OH-3. 16-OXO-STERIODS. THE SYNTHESIS OF 1,3,5(10)-ESTRATRIEN-16-OXO-3-METHYLETHER**

*M. Bralović and M. Stefanović*

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

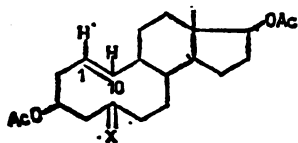
The synthesis of 1,3,5(10)-estratrien-16-oxo-3-methylether was developed, starting from estron-3-methylether. The obtained 1,3,5(10)-estratrien-16-oxo-3-methylether is a starting material for the further synthesis of the steroidal alkaloid solanidine (formation of the ring E and F) by condensation with 5-methyl-pyridyl-2-aldehyde and by hydrogenation ( $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ ) during which the cyclization process occurs.

### **OH-4. TRANSANNULAR REACTIONS IN 19-nor-5,10-seco-STEROIDAL MOLECULES**

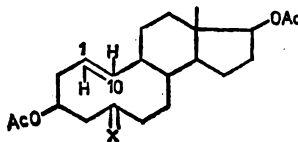
*M. Rajković, A. Milovanović, Lj. Lorenc and M. Lj. Mihailović*

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

In the present study we have investigated two types of reactions in diastereomeric *Z*- and *E*-19-nor-5,10-seco-steroidal molecules (**1** and **2**, Scheme), which occur with transannular participation of the olefinic double bond, namely: (a) intramolecular cyclization induced by protons in toluene or xylene solution (when  $\text{X}=\text{O}$ ), and (b) 1,3-dipolar cycloaddition of the nitrono grouping to the transannular 1(10)-double bond (when  $\text{X}=\text{NOH}$ ). It was found that both stereoisomeric seco-ke-



**1** (*Z*-isomer)  
 $\text{X}=\text{O}$  or  $\text{NOH}$



**2** (*E*-isomer)

Scheme

tones (**1** and **2**,  $\text{X}=\text{O}$ ) undergo intramolecular cyclization to give a product with aromatic ring A, while 1,3-dipolar cycloaddition was observed only with the *E*-oxime (**2**,  $\text{X}=\text{NOH}$ ), producing an isoxazolidine derivative. The mechanistic course and stereochemistry of these reactions will be discussed.



## **OH-5. FREE RADICALS IN CIGARETTE TAR: THEIR NATURE AND SUGGESTED PHYSIOLOGICAL IMPLICATIONS**

P. I. Premović

*Department of Chemistry, University of Niš, Niš*

The paramagnetism of cigarette tar is found to be associated with at least four different types of species. One of the types is responsible for over 80 per cent of the total paramagnetism and has a signal intensity that is independent of temperature from 60 to 260 K. This non-Curie-Weiss temperature dependence indicates that the principal paramagnetic species in tar is not an organic mono-radical (doublet) species but instead a donor-acceptor excimer with a paramagnetic excited state and a diamagnetic ground state. Modelling experiments suggested that the excimer consists of quinone (Q) and hydroquinone (QH<sub>2</sub>) molecules held in a tar matrix. Since such Q—QH<sub>2</sub> species are catalysts for the oxidation of hydrocarbons and very active redox systems, this paramagnetic species may be implicated in the cocarcinogenic properties of tar.

## **OH-6. COMPOSITION AND QUALITY OF MOTOR GASOLINES WITH REGARD TO THE CRACKING COMPONENT CONTENTS**

*M. Kapor, T. Jovanović and O. Despotović-Bebić*

*Oil Refinery, Pančevo*

After the completion of the Fluid Catalytic Cracking Unit (FCC Unit) at the Pančevo Petroleum Refinery, a change in the composition and quality of the motor gasoline manufactured is expected due to the cracking components which are estimated to account for even as much as 70% vol. of the gasoline blending pool. Taking into account the instability of the mentioned components, the quality requirements of motor gasoline according to the Yugoslav Standard (JUS) as well as the market requirements, a mathematical model for motor gasoline blending — based upon the quantities and characteristics of the blending components available — was defined. Experimental testing of the stability of blends was carried out with samples blended with FCC gasolines manufactured at the Sisak and Rijeka Petroleum Refineries, with and without oxidation inhibitors added. By comparing the qualities and characteristics of the blended samples, an appraisal of the stability criteria of motor gasoline was carried out. A need for the use of oxidation inhibitors — in case the dynamics of delivery is shorter than six months because of seasonal consumption and motor gasoline quality — was also estimated. The aim of this work was to form a proposal based upon the experimental results of the maximum quantities of FCC gasoline in the motor gasoline blend, with and without antioxidants added, as well as to point out the need for domestic manufacturing of oxidation inhibitors.

## OH-7. SYNTHESIS OF SOME NEW N-SUBSTITUTED PHENYLACETAMIDES

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

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

As a continuation of our investigations of amide bond behaviour, we have synthesized some new N-substituted phenylacetamides. These amides were prepared by various methods generally employed in amide bond formation. The yields were very high, ranging from 65—82%. Satisfactory elemental analyses were obtained for all new compounds, the purities of which were examined by GC-analysis. The structures of the prepared amides were confirmed by IR, NMR and MS studies.

## OH-8. SYNTHESIS OF NEW 2,4-BIS-(EXO- AND ENDO-5-AMINO-2-NORBORNENYL)-6-CHLORO-s-TRIAZINES

D. G. Antonović and Ž. D. Tadić

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

By using the corresponding synthesized amines and cyanuric chloride (2,4,6-trichlorotriazine), the syntheses of new 2,4-bis-(exo-5-amino-2-norbornenyl)-6-chloro-s-triazine and 2,4-bis-(endo-5-amino-2-norbornenyl)-6-chloro-s-triazine were carried out in the usual manner. The obtained exo- and endo-s-triazines have not been previously described. The purity of the recrystallized compounds was checked by GC and elemental microanalysis. The structures of the final products were established by IR, NMR and GC/MS methods.

## OH-9. REDUCTION OF DIENONE SYSTEMS WITH DIBAN

I. Aljančić-Šolaja, B. Šolaja and M. Stefanović

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

Alpha-santonine was reduced with DIBAH in absolute toluene at  $-10^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was column chromatographed on silica gel. The crystal substance mp  $97-100^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 59.44^{\circ}$  (chl,  $c=1$ ) was isolated as a result of the dienol-benzene rearrangement. Infrared and  $^1\text{H}$  NMR spectra confirmed the aromatization of ring A and migration of the angular methyl group from the C-10 to C-1 position. The product with the lactone ring reduced to a hemiacetal and the unchanged dienone ring were also isolated. Under the same conditions the steroidal dienone (androst-1,4-diene-3,17-dione) underwent the dienol-(benzene rearrangement) with migration of the C-19 methyl group to the C-4 position. The effect of molecular oxygen on the intermediate alkoxide complex formed in the reaction of dienone and DIBAH was investigated.

**OH-10. REDUCTIVE OPENING OF 1,2-EPOXYCYCLOHEXANE**

M. Lj. Mihailović, M. Bjelaković and V. Andrejević

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

In the opening of the oxirane ring of 1,2-epoxycyclohexane with aluminium trichloride and mixtures of aluminium trichloride+lithium aluminium hydride, the following was observed: 1) the rate of opening of the three-membered epoxide ring increases with the quantity of aluminium trichloride present in the reaction mixture; 2) the compounds obtained as reaction products are: cyclohexanol, *trans*-2-chlorocyclohexanol, cyclohexene, cyclohexanone, 2-hydroxy-cyclohexyl-2'-chloro-cyclohexyl ether and 1,2,1',2'-dioxy-dicyclohexane, and 3) the yields and relative distribution of products obtained depend upon the ratio of reactants used in these reactions.

**OH-11. THE REACTION OF 2 SUBSTITUTED CYCLOHEX-1-ENE-1-CARBOXYLIC ACIDS WITH DIAZODIPHENYLMETHANE IN ETHANOL**

G. S. Ušćumlić, V. V. Krstić and M. D. Muškatirović

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

The rate constants of the esterification of 2 substituted cyclohex-1-ene-1-carboxylic acids with diazodiphenylmethane in ethanol at 30 °C were determined. The obtained results were correlated by the Hammett equation, and the transmission of polar effects through the ring double bond, in terms of the polar susceptibility constant  $\rho$ , were discussed.

**OH-12. GAS-CHROMATOGRAPHIC STUDY OF N-*n*-BUTYLACETAMIDE SOLUTIONS**

A. D. Nikolić, S. D. Petrović and N. L. Kobilarov

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

Thermodynamic parameters of solutions of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons in N-*n*-butylacetamide were determined from the specific retention volumes. The interactions in the solutions were considered on the basis of the obtained results.

**OH-13. KINETICS OF CELLULOSE THERMAL DEGRADATION**

M. Teodorović, Lj. Majdanac and M. Žikić

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

In the course of drying cellulose the fibers are inactivated which is of importance for their further use. The influence of previous preparation of the samples for drying upon their thermal stability was investigated. The samples were prepared by drying at 20 °C with and without the previous displacement of water by organic solvent. Thermogravimetric measurements were carried out in the range of 30 do 600 °C at heating rates of 1,275 to 20°/min. The values obtained for activation energies by the Flynn and Wall method and Friedman method were compared.

### 3. PHYSICAL CHEMISTRY

#### **FH-1. STUDY OF POLYPEPTIDE STRUCTURE IN SOLUTION BY DOUBLE QUANTUM NMR SPECTROSCOPY**

*S. Macura, N. G. Kumar and L. R. Brown*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Michigan Molecular Institute, Midland, Michigan, USA*

Homonuclear  $^1\text{H}$  correlated two-dimensional NMR spectroscopy provides the most elegant method for spectral assignment, which is an essential step in the analysis of molecular structures of larger molecules in solution. However, in overcrowded spectral regions, this method gives ambiguous results. In the present communication, we show on polymyxin B cyclic decapeptide antibiotic, how in overcrowded spectral regions assignments can be obtained by the use of double quantum NMR spectroscopy.

#### **FH-2. HETERONUCLEAR TWO-DIMENSIONAL J-RESOLVED NMR SPECTROSCOPY OF POLYMERS**

*S. Macura and L. R. Brown*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Michigan Molecular Institute, Midland, Michigan, USA*

Heteronuclear two-dimensional (2D) J-resolved NMR spectroscopy provides an elegant method for determining heteronuclear scalar couplings in small molecules. However, for macromolecules, spectra obtained with the presently available experimental schemes show poor resolution and sensitivity due to the inherently broad lines in macromolecular NMR spectra. In the present communication, we show on poly(vinyl alcohol) how resolution and sensitivity in heteronuclear 2D J-resolved spectra can be improved by suitable modification of the gated decoupler method.

### FH-3. STUDY OF KINETIC PHENOMENA IN HETEROGENEOUS SYSTEMS BY NMR TOMOGRAPHY

S. Macura

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The study of kinetic processes in heterogeneous systems is rather difficult since one has to follow the space and time change of the measured quantity simultaneously. As is well known, an NMR experiment performed in a linear magnetic field gradient can provide information about the spatial distribution of a measured quantity. This method, nowadays known as NMR tomography, is widely used in biophysics and medicine for the reconstruction of cross-sectional images in various objects, by tracing the spatial distribution of spin density,  $T_1$  and  $T_2$  relaxation times or their combinations. In the present communication, we show how simplified tomographic methods can be used for the study of kinetic processes (isotopic and ionic exchanges, adsorption, etc.) in heterogeneous systems, by recording changes of spin density in space and time simultaneously.

### FH-4. STRUCTURE OF $C_nH_2^+$ IONS

M. Rabrenović, T. Ast and J. B. Beynon

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Swansea, Great Britain*

The unimolecular charge separation reactions of  $C_nH_2^+$  ions formed in the ion source have been studied in order to determine the ion structures involved. Values of energy release have been converted to give equivalent interchange distances for two point charges. The results obtained suggest that in most cases, the structure of the  $C_nH_2^+$  ions is linear with hydrogen atoms terminating the chain. The only exception is for the reaction  $C_4H_2^+ \rightarrow C_3H_2^+ + C^+$  where the transition state of  $C_4H_2^+$  ions is independent of the structure of the precursor molecules from which they were formed. The different fragmentation patterns observed for  $C_nH_2^+$  ions containing even and odd numbers of carbon atoms give qualitative confirmation that these doubly-charged ions are, respectively, in singlet and triplet states.

### FH-5. IONIZATION ENERGIES OF POSITIVE IONS FORMED BY ION-MOLECULE REACTIONS

M. Rabrenović, T. Ast and J. H. Beynon

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Swansea, Great Britain*

The reactions of ions with neutral species to form stable complexes are very efficient under chemical ionization conditions. The charge stripping of 4 selected ion species  $m^+$ , from a chemical ionization source containing methane and

a trace of water has enabled values of  $IE(m^+ \rightarrow m^{2+})$  to be obtained for:  $C_2H_6^+$ ,  $C_2H_7^+$ ,  $CH_5O^+$  and  $OH_4^+$ . The  $C_2H_6^+$  ions have a structure different from that of ethane molecular ions and are thought to be  $[CH_2 CH_4]^+$ . The structure of the  $CH_5O^+$  ions is thought to be that of protonated methanol.

#### **FH-6. INVESTIGATION OF THE SYSTEM 1,3-DIHYDROXYBENZENE CONCENTRATED PERCHLORIC ACID**

D. Veselinović, M. Obradović, and D. Marković

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Philosophy, Niš University, Niš*

The dissolution of 1,3-dihydroxybenzene in concentrated perchloric acid first causes fast protonation and then slow transformation, resulting in the separation of solid products. At room temperature the separation process lasts about 3 years, while at elevated temperature (100°C) it already ends after 25 hours. It has found on the basis of elemental analysis, mass, infrared, ultraviolet and visible spectra, as well as by chromatographic separation that the obtained solid products were compounds of the type:  $C_6H_3(OH)_2-[O-C_6H_2(OH)_2]-O-C_6H_3(OH)_2$ , formed by oxidation with concentrated perchloric acid.

#### **FH-7. COMPLEX COMPOUNDS OF TITANIUM(IV) AND HYDROXYBENZENES IN CONCENTRATED PERCHLORIC ACID**

M. Obradović, D. Veselinović, and D. Marković

*Faculty of Philosophy, Niš, University, Niš, and Faculty of Science, Belgrade University Belgrade*

The formation of titanium(IV) and monohydroxybenzene, 1,3-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene, 1,2,3-trihydroxybenzene and 1,3,5-trihydroxybenzene complexes in 72% perchloric acid was investigated by spectrophotometric measurements. All the observed hydroxybenzenes form two types of complex compounds, with protonated hydroxybenzenes and with their transformation products. The composition of titanium(IV) complexes with protonated hydroxybenzenes was determined.

#### **FH-8. REACTIONS OF BENZENE DERIVATIVES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA. METHYLPHENOLS IN SULPHURIC ACID**

D. A. Marković, D. S. Veselinović and D. M. Marković

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

From the changes of UV spectra of methylphenols (cresols) in sulphuric acid solutions, reactions taking place in such systems were observed. The effect of oxygen protonation was observed at medium concentration and became explicit in 70%  $H_2SO_4$ . Further increase of acidity causes more considerable changes of

the spectra, due to the sulphonation of the organic substrate. Ionization constant values for conjugated methylphenol acids and kinetic parameters for the sulphonation reaction were calculated on the basis of the observed spectral changes. The effect of the position of the methyl group on methylphenol protonation and sulphonation was discussed.

#### **FH-9. POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF Cu(II), Ni(II) AND Co(II) COMPLEXES WITH AMPICYLINE**

D. Veselinović and V. Kapetanović

*Faculty of Science, and Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade*

The formation of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes with ampiclyline leads either to the shifting of the half-wave potential of metal-aqua complexes or to the formation of a new wave. Half-wave potentials  $E_{1/2}$  versus SCE are:  $-0.3$  V, at pH=6.10 for Cu(II),  $-0.74$  V at pH=6.10 for Ni(II) and  $-1.1$  V at pH=6.0 for Co(II). The composition and stability constants of these complexes were determined.

#### **FH-10. REACTIONS OF NITROGEN OXIDES AND THE PHENOMENON OF ELEMENTAL SILVER FORMATION IN THE $AgA \cdot AgNO_3$ INCLUSION COMPLEX OF ZEOLITE**

N. Petranović and U. Mioč

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

In the course of high temperature treatment of the nitrate inclusion complex of zeolite,  $AgA \cdot AgNO_3$ , at  $520^\circ\text{C}$  in vacuum, the silver inclusion complex is formed, and the structure of zeolite remains preserved. During the process of nitrate decomposition the appearance of nitrogen oxides and elemental silver,  $Ag^\circ$ , was observed. By the method of ir spectroscopy, analysis of gaseous phase was done. On the basis of these results the mechanism of  $Ag^\circ$  formation in the silver inclusion complex was discussed.

#### **FH-11. DETERMINATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF ARSENIC IN GALLIUM SOLUTION**

D. Kunovac and G. Stanković

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

Epitaxial layers of GaAs were grown on (100) GaAs substrate from Ga-solution by the liquid phase epitaxial method. The diffusion coefficient of As in the Ga-melt was determined from the dependence of the thickness of the epitaxial layers on the growth time for an initial growth temperature of 1093 K. The obtained results were compared to theoretical ones.



3 102

## **FH-12. DETERMINATION OF IMPURITY CONCENTRATIONS IN THE EPITAXIAL LAYERS OF GaAs AND Ga(AlAs) GROWN BY THE LIQUID PHASE EPITAXIAL METHOD**

M. Jevtić, D. Kunovac, and G. Stanković

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

GaAs and Ga(AlAs) layers doped with Ge and Zn were grown by the liquid phase epitaxial method. Impurity concentrations were determined by the reflexion method and capacitive measurements.

## **FH-13. SOME MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF A<sup>III</sup> — B<sup>V</sup> COMPOUND LAYERS GROWN BY THE LIQUID PHASE EPITAXIAL METHOD**

D. Kunovac, V. Jović, G. Stanković, and J. Marković

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

A short review of the observed morphological properties of GaAs and InSb epitaxial layers grown by the LPE method is given. Substrates used for GaAs epitaxy had (100) orientation and that for InSb epitaxy had (111), (111) and (220) orientations. Various methods of cooling were tried (for example equilibrium cooling, step cooling and supercooling). Growth irregularities result in some cases from surface imperfections on the substrates. Terraces and waves are the most characteristic features of epitaxial layers. Lines resulted from the continually moving solution along the substrate during the initial stage of deposition and later on upon the surface of the just grown layer. Also stacking faults will be described.

## **FH-14. ELECTRON TRANSFER EQUILIBRIUM OF COLLOIDAL TiO<sub>2</sub> SEMICONDUCTOR PARTICLES STUDIED BY PULSE RADIOLYSIS**

N. M. Dimitrijević and O. I. Mičić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča — Belgrade*

The colloidal particles of anatase, TiO<sub>2</sub>, which form transparent aqueous dispersions, were used to study the kinetics and equilibria of electron transfer reactions. There is strong evidence in absorption spectra of injected electrons in TiO<sub>2</sub> particles. Injected electrons might be free or trapped in the semiconductor which depends on the preparation of the colloidal TiO<sub>2</sub> sols of various sizes were prepared by the hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> by changing the solution pH, salt concentration and temperature. Electron donors, such as methyl viologen monocation (MV<sup>+</sup>) and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH radicals, were produced by pulse radiolysis. It was found that electron transfer equilibrium  $MV^+ \rightarrow MV^{2+} + (e^-)_{coll}$  depends on the initial redox couple concentration and pH of solution. The rates of electron transfer from (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-COH and MV<sup>+</sup> radical to colloidal TiO<sub>2</sub> particles are lower than those predicted

for diffusion-controlled reactions. The decrease of particle diameter from 800 to 70 Å, and also the presence of the stabilizing agent PVA, does not affect the values of the flat band potential. It was found that the flat band potential for colloidal particles is more negative than that for the corresponding compact electrode.

### FH-15. ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOME SOLID ACIDIC PHOSPHATE SALTS

D. M. Minić, M. V. Šušić and U. B. Mioč

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The electrical conductivity of salts of the type  $MH_2PO_4$ , where M is  $Li^+$ ,  $Na^+$  and  $K^+$ , as well as of the type  $MHPO_4 \cdot 3H_2O$ , where M is  $Mg^{2+}$  and  $UO_2^{2+}$ , was measured by an alternating current with 1 kHz frequency in the temperature range 300—500K and 300—700K, respectively. On the basis of cyclovoltammetric measurements it was shown that the  $H^+$ -ion was responsible for the conductance in the lower temperature range. With increase in temperature, the conductance of other cations increases. In both types of salts the presence of hydrogen bonds enables the migration of protons by the tunneling mechanism in accordance with the rotation of  $PO_4^{3-}$  groups for  $MH_2PO_4$  salts and with the rotation of water molecules in  $MHPO_4 \cdot 3H_2O$  salts. The increase in hydrogen bond strength, as well as in the close packing of crystals, with an increase in the ionic radii from  $Li^+$  to  $K^+$  (crystallographic data and ir spectra), lowers the conductance and increases the activation energy of conductance due to the decelerated rotation of the lattice components. The relative ease of rotation of water molecules which are not coordinated by the cation consequently requires a relatively small activation energy of conductance; for  $UO_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  it amounts to 23 kJ mol<sup>-1</sup>.

### FH-16. STRUCTURAL PROPERTIES AND THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOME CRYSTALLOHYDRATES

U. B. Mioč, M. V. Šušić and D. M. Minić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The electrical conductivity of the following crystallohydrates:  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ ,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  and  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  was measured in the temperature range 300—700K. The electrical conductivity data were correlated with some structural properties obtained from ir spectra, as well as from thermal investigations. In some of the systems ( $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$  and  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$ ) the energy state of crystal water, at room temperature, furnishes enough protons for charge transfer. These systems show some conductivity even at room temperature. However, if the interaction of water molecules with other functional groups is stronger than between the water molecules themselves ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  and  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\nu_{H...OH} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ ) then such systems have low electrical conductivity since they do not have enough charge carriers. The conductivity increases when more charge carriers are produced by thermal activation due to dehydration. In the case of  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$  and  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$  this is in connection with the dissolution of salts in the released water

which is still present in the system, whereas in the case of  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  the existing structure is changed. In this communication it is shown that the way water was bound, as well as the presence of hydrogen bonds and the interaction of water molecules with other lattice components determines the mechanism of electrical conductivity.

### **FH-17. ADSORPTION AS A STOCHASTIC PROCESS**

*N. Cvjetičanin and Lj. Kolar-Anić*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The kinetics of adsorption of gases onto solid surfaces was investigated by the theory of stochastic processes. It was shown how this approach to the kinetics of adsorption furnishes not only concentration-time expressions, but also expressions for statistical fluctuations about the deterministic curves.

### **FH-18. APPLICATION OF A MODIFIED RRKM APPROACH FOR THE TREATMENT OF THE ISOMERIZATION $HNC \rightleftharpoons HCN$**

*M. Mladenović and M. Perić*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

A modification of the RRKM method for the calculation of the rate constant for the isomerization reaction was performed. The reactant, the activated complex and the products were treated as parts of a unique system, differing only in geometry. Vibrational-rotational energies, state densities and partition functions of the system  $HNC \rightleftharpoons HCN$  were calculated beyond the usual harmonic approximation, whereby the coupling between different motion modes was taken into account explicitly. The results were compared to those obtained using the traditional RRKM approach.

### **FH-19. THEORETICAL INVESTIGATION OF THE ${}^1\Delta_g$ STATE OF $CH_2$**

*M. Perić*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The two lowest-lying singlet electronic states of the  $CH_2$  radical correlate at linear geometry with the same  $\Delta$  state and represent in this way a case when, due to strong electronic — vibrational coupling it is not possible to apply the usual approximation of separability of these motion modes. A method for the calculation of vibronic energies was developed. The results obtained applying the ab initio approach were in good agreement with experimental data.

**FH-20. THEORETICAL TREATMENT OF TRANSPORT PROPERTIES  
IN D.C. ARC, BASED ON THE VARIATION PRINCIPLE**

J. Radić-Perić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The transport properties of a d.c. arc are mathematically expressed by a differential equation which can not be solved analytically. The method, based on the variation principle, was proposed as one of the possible treatments of this problem.

**FH-21. INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION AND MOTION  
OF CO<sub>2</sub> IN DEALUMINATED FORMS OF Y ZEOLITES**

V. M. Radak, T. S. Čeranić and T. M. Lukić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Carbon dioxide adsorption on NH<sub>4</sub>Y zeolite and its calcined form Y-873 and on Na, K ion-exchanged forms of Y-873 zeolite were studied by IR spectroscopy. Physisorbed CO<sub>2</sub> as well as carbonate structures contribute to the spectra of CO<sub>2</sub> adsorbed on Y zeolites. It is known that during dealumination tetrahedrally coordinated lattice Al atoms are removed from the zeolite lattice and migrate to octahedrally coordinated positions. Consequently, strain is released from the structure mainly at the 4-membered rings and the pore intersections become slightly more open. With respect to this, interaction and motion of the adsorbed CO<sub>2</sub> on Y zeolites, in term of IR spectra, were discussed.

**FH-22. ION-EXCHANGE PROPERTIES OF NATURAL CLINOPTILOLITE**

D. Vučinić and T. Čeranić

*Faculty of Mining and Geology, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The fraction of  $-0.1 + 0.063$  mm of natural clinoptilolite (Zlatokop, Vranje) was separated from impurities by CHBr<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub> solution. Purified clinoptilolite, CL, with the chemical composition: Na<sub>0.72</sub>K<sub>0.77</sub>Ca<sub>1.59</sub>Mg<sub>0.58</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>6.63</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>29.09</sub>] · 19.69 H<sub>2</sub>O was saturated with chloride aqueous solutions of K, NH<sub>4</sub> (0.1 mol dm<sup>-3</sup>) and Ca (0.05 mol dm<sup>-3</sup>) at 298 K. Maximum capacities for respective cation forms: CL-K, CL-NH<sub>4</sub> and CL-Ca, obtained by the given procedure, were determined by chemical analysis. Ion-exchange isotherms (298 K) of the investigated reactions were used to calculate the rational selectivity coefficient and to obtain the selectivity order.

## FH-23. HYDROUS ALUMINUM OXIDE/AQUEOUS ELECTROLYTE INTERFACE

S. Milonjić, M. Kopećni, and Z. Ilić

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča — Belgrade*

The sorption of monovalent anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{NO}^-$ ) and alkaline cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ) on hydrous aluminium oxide was measured as a function of the pH (3.5—10.0) and the studied ion concentrations ( $1.0 \times 10^{-3}$ — $1.0 \times 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) by the potentiometric titration method. The results were interpreted in terms of the formation of surface complexes at the oxide-aqueous electrolyte interface. Values of the intrinsic ionization constants of the surface groups ( $\text{pK}_{\text{al}}^{\text{int}}$  and  $\text{pK}_{\text{a2}}^{\text{int}}$ ) and the intrinsic complexation constants ( $\text{p}^*K_{\text{anion}}^{\text{int}}$  and  $\text{p}^*K_{\text{cation}}^{\text{int}}$ ) were derived for the oxide in the investigated solutions. The point of zero charge of hydrous aluminium oxide was determined as  $\text{pH}_{\text{zpc}}=7.1$ .

## FH-24. THERMAL PROPERTIES OF THE 0.6 AgI — $\text{Sb}_2\text{S}_3$ SYSTEM

N. Petranović, M. Šušić and S. Mentus

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

In the previous investigation of the solid system  $\text{AgI-Sb}_2\text{S}_3$  it was shown that a maximum of the electric conductivity exists for the mole ratio of 0.6 AgI. If a mixture of this mole ratio is prepared by the fast cooling of a melt, thermal and X-ray analysis show that the system appears completely in the glassy state. It was also noticed that during the heating process the peak of recrystallization appears at  $200^\circ\text{C}$ , and if the heating rate is sufficiently high the system passes thorough the liquid state as the metastable state. The process of recrystallization is characteristic for many solid electrolytes based on AgI, and this work is devoted to the study of the thermodynamic characteristics of this process by the DTA and DSC methods.

## FH-25. A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE CONSOLIDATION OF NONCRYSTALLINE MATERIALS

M. Nešić, I. Krstanović and M. M. Ristić

*Research Institute Galenika, Belgrade, and Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade*

The consolidation of noncrystalline materials was studied on the example of the consolidation of ethyl cellulose powder. It was shown that the change in density follows the phenomenological dependence derived for the pressing of dispersive systems. Microstructural and x-ray research enabled us to make conclusions regarding the mechanism of the procedure.

**FH-26. SPECTROABSORPTIOMETRIC INVESTIGATIONS OF THE INFLUENCE OF pH VALUES ON THE MECHANISM OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF THE C-4 SUBSTITUTED FLAVYLIUM CHROMOPHORE**

J. Baranac and D. Amić

*Faculty of Science, Belgrade University, Beograde and Agricultural Faculty, Zagreb University, Osijek*

Flavylium perchlorates intentionally substituted in the C-4 position by methyl or phenyl-groups were synthesized and identified by their fusion points and  $R_f$ -values. The molecular electronic absorption spectra of these compounds in water solutions of well controlled and buffered pH-values with constant ionic strength were used in order to study the mechanism and kinetics of their transformations in such media.

**FH-27. MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PROCESS OF OXYGEN ADSORPTION**

D. Spaseska

*Organic Chemical Industry „OHIS“, Skopje*

By means of a three-factor experiment a mathematical description of oxygen adsorption on PAC fibres (Malon) has been given. The obtained model relationship for oxygen adsorption during the thermal treatment of Malon fibres makes it possible to learn the influence of three factors: tension, heating rate and air flow on the reflection function. The influence of tension is directly proportional, while the heating rate and air flow are inversely dependent on the oxygen concentration.

## 4. ELECTROCHEMISTRY

### **EH-1. VOLTAMMETRIC AND CHRONOPOTENTIOMETRIC BEHAVIOUR OF THE SYSTEM BUTYRYLTHIOCHOLINE IODIDE-BUTYROCHOLINESTERASE ON SOLID INERT ELECTRODES**

D. Veselinović, D. Sužnjević, N. Vukelić and D. Pavlović

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Military Technical Institute, Belgrade*

Similar to other thiol compounds, thiocholine iodide, beside butyric acid a product of the enzymatic hydrolysis of butyrylthiocholine iodide (BuSChJ) by butyrocholinesterase (BuChE), gives a corresponding disulphide during oxidation on inert electrodes, while the iodide can be oxidized to iodine. Before the decomposition of BuSChJ on a Pt electrode in borate buffer, peaks are observed on a cyclovoltammogram at 0.6 V in the cathodic and at 0.4 V in the anodic current region by a 50 mV/s rate change of the polarizing voltage and at pH=7.5. On a glass carbon electrode (GK), under the same experimental conditions, a cathodic peak is observed at 0.36 V and an anodic one at 0.50 V. Thiol, liberated during the decomposition of the ester under the action of BuChE, changes the *i-v* curves, the change being more evident with the Pt electrode when beside the cathodic and anodic peaks at more positive potentials (0.32 V and 0.6 V) a new one appears at about 0.4 V in the anodic current region. Chronopotentiometry with current reversion shows one, not quite explicit transition during the anodic polarization of the Pt electrode and another one of approximately one third of its height and equal potential in the cathodic cycle. Transitions on the GC electrode are irregular in shape, their  $E_{7/4}$  difference being about 0.3 V. The scheme and the basic parameters of the kinetics of the electrode process were determined by comparison of the results of analyses of *i-v* and *E-t* curves.

### **EH-2. DETERMINATION OF BUTYRYLCHOLINESTERASE ACTIVITY BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY**

N. Vukelić, D. Veselinović, D. Sužnjević and D. Pavlović

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Military Technical Institute, Belgrade*

The hydrolysis of butyrylthiocholine iodide (I) with butyrocholinesterase (II) results in the formation of thiocholine iodide (III) which depolarizes the Hg-electrode giving three peaks on a differential pulse polarogram obtained with DME.

By following the change of peak currents at symmetry potentials,  $E_s$ , during hydrolysis of I, a kinetic curve  $i_p=f(t)$  is obtained, and used for the determination of the change of concentration of III (found to be proportional to the amount of disintegrated I) and through it of the activity of III.

### **EH-3. ACID-BASE AND COMPLEXING PROPERTIES OF COPOLYMERS OF 4-VINYL PYRIDINE WITH METHYL METHACRYLATE AND BUTYL METHACRYLATE**

K. Đ. Radaković, A. R. Despić, and M. S. Jaćović

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

Potentiometric titrations were made of copolymers of 4-VP with MMA and BMA in aqueous solutions in order to establish dissociation constants of conjugated acids and stability constants of the corresponding Cu(II)-complexes. It was found that the polymers are stronger acids than the monomer or the pyridinium ion. Precipitation of the polymers upon reaching certain pH-values was observed due to the limited solubility of neutral polymer molecules.

### **EH-4. SOME PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED COPPER OBTAINED IN A THREE-DIMENSIONAL ELECTROCHEMICAL REACTOR**

Z. D. Stanković, D. Čikara and B. Stanojević

*Faculty of Engineering, Belgrade University, Bor*

Previous investigations indicated some specific properties of electrodeposited copper obtained in a three-dimensional electrochemical reactor. In this study the physicochemical, mechanical and metallographic investigations are presented.

### **EH-5. ELECTROCHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF THE SOLID BINARY SYSTEM $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ — ALKALINE SULPHATES**

M. V. Šušić, M. G. Pješčić and S. V. Mentus

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Technical Faculty, Titograd University, Titograd*

The conductivity of the solid systems  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  — alkaline sulphates, within the temperature range 298—793 K, was investigated. The curves  $\log X - 1/T$ , as well as the isothermal dependence of the conductivity on molar ratio of the components, at various temperatures, are given. It is shown that the conductivity of the systems  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , for all molar ratios and in the whole temperature range, is lower or equal to the conductivity of pure  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . The conductivity of the  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  system is higher than in the



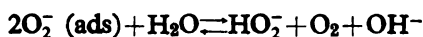
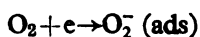
case of pure  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (above 673 K), due to the dissolution of the  $\alpha$  — phase of  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and the formation of a new phase, which is a better conductor than pure  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . The conductivity of the  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -K- $\text{SO}_4$  system, for a molar ratio of the components of 0.5:0.5, is the highest. Investigation of the thermal properties of the given systems by the DTA method, confirmed this conclusion. The redox process  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$  on the Pt electrode was investigated by cyclovoltammetry, and the activation energy and exchange current density were obtained. The activation energy and exchange current density were found to be around 70 kJ/mol and 6 mA/cm<sup>2</sup>, respectively.

### **EH-6. STRUCTURAL EFFECTS IN ELECTROCATALYSIS: OXYGEN REDUCTION ON GOLD SINGLE CRYSTAL ELECTRODES**

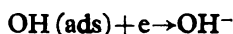
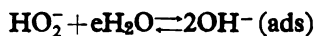
R. R. Adžić, N. M. Marković and V. B. Vešović

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade and Center for Multi-disciplinary Studies, Belgrade University, Belgrade*

The kinetics and mechanism of  $\text{O}_2$  reduction on gold single crystal electrodes with (100), (110) and (111) orientations were examined in alkaline electrolytes using the rotating disc method. The quality of the surfaces was determined by AES and LEED. Pronounced effects of the crystallographic orientation of the surface on the kinetics and mechanism of  $\text{O}_2$  reduction were found. The half-wave potential for the Au(100) face is by  $\approx 200$  mV more positive than for the Au(111) plane. The reduction on the Au(100) plane proceeds in a „series“ path-way to  $\text{OH}^-$  with an exchange of four electrons in the region of AuOH formation. On the Au(110) and Au(111) planes the reaction proceeds with an exchange of two electrons to  $\text{HO}_2^-$ . Cathodic and anodic kinetic data for  $\text{O}_2/\text{HO}_2^-$  and  $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$  couples are compatible with the following mechanism,



Only for the Au(100) plane a further reduction of  $\text{HO}_2^-$  occurs with an initial one electron exchange as rate controlling,



The origin of higher activity of the Au(100) plane is almost fully discharged adsorbed OH in the AuOH species. Such a surface apparently interacts more strongly with  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  and  $\text{HO}_2^-$  than bare gold or AuOH with a more ionic OH (ads) found for the other two planes.

## **EH-7. INVESTIGATION OF NEW CATALYTIC SYSTEMS FOR SO<sub>2</sub> OXIDATION**

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

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

In our recent investigations it was demonstrated that several transition metal cations in molten salts catalytically influence SO<sub>2</sub> oxidation. The oxidation equilibrium moves toward SO<sub>3</sub> when the temperature decreases, and thus the molten salt mixtures which satisfy the following two conditions were examined: chemical stability in the presence of sulfur trioxide and low melting point. The results of using iron salts as catalysts are presented.

## **EH-8. C-ELECTRODE SURFACE TREATMENT AS THE IMPEDANCE FACTOR**

S. V. Mentus, S. P. Gajinov and M. V. Šušić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

According to de Levie's theoretical considerations, the presence of pores or other forms of surface roughness causes a Warburg-like impedance, which was ascribed in earlier literature only to the diffusion controlled electrochemical process impedance. In this work it was shown that the impedance diagram of a blocking glassy carbon electrode changes with the surface treatment of the electrode surface from polished to a completely roughened one. This change corresponds well to theoretical predictions. The influence of electrode surface treatment on conductometry results was discussed.

## **EH-9. INFLUENCE OF THE DEPTH PROFILE OF THE ACTIVE AND INACTIVE COMPONENT ON THE STABILITY OF RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> COATINGS**

J. Galan\*, P. Despotov and R. Atanasoski

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

RuO<sub>2</sub> is the active component in the coating consisting of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Nowadays, the coating is widely used in electrochemical practice. However, the data in the literature give contradictory answers to the question of how the depth distribution of RuO<sub>2</sub> influences the stability of the coating. Therefore, we undertook an investigation in which both the active and the inactive component were applied in separate layers. The position of the layers was switched around in reference to the base. The stability of the test was determined in an accelerated test, conducted at high anodic current density (1.5 A cm<sup>-2</sup>) and low chloride concentration (0.5 M NaCl; pH=1.5—2.5). It was shown that the stability of the samples was higher whenever the position of the layer of TiO<sub>2</sub> was closer to the base.

\* On summer experience through IAESTE from the Faculty of Chemical Engineering, Polytechnic Univ. of Madrid, Spain.

112

## **EH-10. STUDY OF THE COMPOSITION OF OXIDE FILMS ON ALUMINIUM FORMED IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM CHLORIDE**

*Lj. Atanasoska, D. M. Dražić and A. R. Despić*

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

In spite of the considerable activating effect of chloride ions, the anodic dissolution of aluminium in aqueous sodium chloride solutions proceeds with high anodic overpotentials. It is believed that the presence and the properties of the oxide layer are the cause of these overpotentials. Using the methods of Auger spectroscopy and ESCA, the distributions of aluminium, oxygen and chloride ions through the oxide films formed at different potentials of aluminium (99.999%) during anodic polarization in 2M NaCl chloride solutions were studied. The composition and structure of the films and electrochemical behaviour are compared.

## **EH-11. CONSTRUCTION AND CHARACTERISTICS OF ION-SELECTIVE ELECTRODES WITH SOLID MEMBRANES**

*M. Mirjanić, D. Veselinović and D. Marković*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

AgCl, AgBr, AgI, Ag<sub>2</sub>S and PbS salts were synthesized to obtain 4N and 5N quality. Ion selective membranes, 0.45–0.50 g in mass, were obtained by pressing pure Ag<sub>2</sub>S powder or its equimolar mixture with the corresponding salt. Pressing was performed under vacuum, in a mold specially designed for this purpose, in which surfaces in contact with the powder were polished to approximately optical grade quality. The membranes were then fixed to the conductor with conductive glue and cast into a body of epoxide resins. Ion selective electrodes were made in this way for the determination of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup> and Pb<sup>++</sup> ions. The characteristics of these electrodes were also determined.

## **EH-12. STUDY OF THE MECHANISM OF SODIUM PERBORATE PRODUCTION BY THE ELECTROCHEMICAL PROCESS AND ITS EXPERIMENTAL CHECK**

*F. Pap, M. Ilić and O. Sikora*

*„Zorka“ Chemical Industry, Subotica*

The sodium perborate production process can be divided into 1) the standard chemical process, which is based on the interaction of borate and hydrogen dioxide, and 2) the electrochemical production process from borate solution. From the point of view of industrial production the first process is used in various technological modifications. The aim of this study was to explain the mechanism of sodium perborate production by the electrochemical process, quantitatively check the conditions of production in a laboratory apparatus and find out the product quality.

The results of this research can serve as a starting point for improving the electrochemical and technological processes in order to obtain the above product. The following data is found in this study: the electric current utilization factor, the quantity of electric energy required to obtain a unit quantity of product, the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  —  $\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  quantity ratio during electrolysis as well as the conditions of experiments which serve for checking the process in the laboratory.

### **EH-13. INFLUENCE OF SOME PROCESS PARAMETERS ON THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ANODIC OXIDE COATINGS ON ALUMINUM**

Z. T. Milenković, J. M. Perović and S. Rajić

*Faculty of Philosophy, Niš University, Niš*

The effect of  $\text{Al}^{3+}$  concentration, temperature and current density on some characteristics of anodic oxide coatings on aluminum obtained by anodic oxidation in oxalic acid electrolytes was investigated. An  $\text{Al}^{3+}$  concentration of 0—1.5 M; temperature of 275K — 293K and current density of 0.5—2.5 A/dm<sup>2</sup> were employed. Anodic oxidation was performed in galvanostatic conditions. Optimum conditions of the process were established for compact, solid oxide coatings of satisfactory physico-chemical characteristics.

## 5. ANALYTICAL CHEMISTRY

### AH-1. NEW SENSOR FOR ALL-SOLID STATE RUŽIČKA-TYPE ION-SELECTIVE ELECTRODES

M. V. Đikanović and M. S. Jovanović

*Faculty of Metallurgy, Titograd University, Titograd, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

The aim of the investigations was to synthesize sensors for cations of the I and II analytical group, applicable to the Yugoslav version of all-solid state Ružička-type selective electrodes. Such sensors are in general, homogenous mixtures of an insoluble salt (mostly sulphide) of the cation in question and of silver sulphide. The latter one is used because of the high diffusion coefficient of silver in the solid phase enabling semi-conductive properties of the sensor and its high electrical conductivity. Different sensors were prepared in the molar ratios 1:20 to 20:1 of the sulphide of the cation in question and silver sulphide. The one expressing the response  $E/pM$  nearest to Nernstian, but also the shortest response time was chosen. The applicability of the sensors obtained was checked by the techniques of direct potentiometry and of potentiometric complexometric titrations. Also, the selectivity coefficient against interfering species was examined.

### AH-2. DETERMINATION OF COPPER IN BRASS USING THE COPPER-SELECTIVE RUŽIČKA-TYPE ELECTRODE

M. Jovanović, Đ. Bosić and M. S. Jovanović

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

Brass samples of different composition used in the final production of a domestic metal factory were analysed. The solutions of samples were, after dissolving in nitric acid, converted to sulphates and prepared either for the technique of direct potentiometry, or for potentiometric EDTA titrations. In the first case, the solutions under investigation were brought to the same ionic strength as standard solutions for the calibration graph. In the second one, a modification of the EDTA titration procedure described by Merck, was undertaken. When titrating copper and zinc together, the usage of a PAR indicator was changed by the application of a copper-selective electrode. In another portion of the tested solution, both copper and zinc were converted to cyanide complexes, formaldehyde being added afterwards to destroy zinc cyanide. EDTA titration of zinc was undertaken against Eriochrom Black T and copper was found from the difference. The results for copper obtained by these two methods are both reproducible and in good mutual agreement.

### AH-3. INVESTIGATION OF CADMIUM COMPLEXES OF 3-METHYLADIPIC ACID WITH A CADMIUM ION-SELECTIVE ELECTRODE

I. Grozdanov

*Faculty of Chemistry, Skopje, University, Skopje*

The equilibrium of cadmium with 3-methyladipic acid in aqueous media was studied. The investigation was carried out with a solid state cadmium-selective electrode, at constant ionic strength. The presence of three relatively weak complexes in equilibrium was established, and the corresponding stability constants were determined. It was concluded that the presence of the methyl group in adipic acid increases the stability of the formed complexes.

### AH-4. ELUCIDATION OF THE POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF SOME ORGANIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM AND BERYLLIUM IONS

V. J. Rekalic and M. M. Jovanovic

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

In this study we have explained the splitting of polarographic waves of oxamide, oxalyldihydrazide, rubeanic acid, benzyl, benzoin and azobenzene in the presence of aluminium or beryllium ions in unbuffered solutions. This phenomenon is made clear according to the theories of Ruettschi and Trümpler as well as Heyrovsky. If aluminium or beryllium ions are added to the solution of the depolarizer, whose electrochemical reduction runs with the consumption of hydrogen ions, one more positive wave will appear, which corresponds to the reduction of the depolarizer, the hexaquoaluminium ion or the product of beryllium ion hydrolysis being the proton donors. On the basis of the determined number of electrons transferred and the ratio of the depolarizer and the proton donor, which take part in the electrode process, the equation of the electrode process is formulated. With regard to the fact that the electrode processes are complex and that they are performed in several steps, we have attempted to formulate every step.

### AH-5. SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE PROTONATION PROCESS OF $\alpha$ -BENZYL MONOXIME AND 4,4'-DIMETHOXY-BENZYL MONOXIME

N. Peritic-Janjic, A. Letic, D. Miljkovic and J. Petrovic

*Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad*

The protonation process of  $\alpha$ -benzylmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzylmonoxime was investigated in the presence of perchloric and sulphuric acids. Two protonation processes occurred. The first process occurred in the course of shifting from ethanol to aqueous solution, where water is a sufficiently strong

acid, able to donate a proton to these oximes, behaving like bases. In strongly acidic media a second protonation process appeared. The protonation process of  $\alpha$ -benzylmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzylmonoxime was investigated in the mixtures perchloric acid — absolute ethanol and sulphuric acid — absolute ethanol. The influence of organic solvent on medium acidity was discussed.

#### **AH-6. IDENTIFICATION OF PIGMENTS ON CONTEMPORARY PAINTINGS BY MICROANALYTICAL METHODS — CONTRIBUTION TO PAINTING AUTHENTICITY DETERMINATION**

M. Ristić-Šolajić

An examination of samples of paint and ground layers was carried out on six paintings of the German painter Otto Dix (1891—1969), which were dated to have originated in the forties. Painting samples were analysed and compared to samples of the master's paints using optical and chemical microscopy, X-ray analysis and emission spectrographic analysis. Two paintings contained three pigments (the rutile modification of titanium dioxide, blue and green copper phthalocyanine) the period of use of which was not consistent with the date of origin of the paintings. From the fact that those pigments were used in recent times it was concluded that the paintings are of later origin and thus of doubtful authenticity. The absence of the same pigments on other analysed paintings confirms this conclusion. In this work it was shown that an adequate choice of microanalytical methods enables one to unambiguously determine the pigments in paint and ground layers of contemporary paintings.

#### **AH-7. DETERMINATION OF COPPER IN THE BLOOD SERUM OF PATIENTS WITH MYOCARDIAL INFARCTION**

M. Jaredić, J. Vučetić and D. Nikolić

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Medical Center „Dr Radoje Mijušković“, Nikšić*

The concentration of copper was determined in the serum of a group of 35 patients suffering from acute myocardial infarction and the obtained values were compared to the values obtained for a group of 30 persons in the postinfarction period rehabilitating in a medical center two months after the onset of the infarct, as well as to the values found for a group of 19 healthy blood donors. The copper concentrations were first determined on the first day of the illness and several times during the illness until departing from the medical center. The mean copper concentration in the serum of patients on the first day of acute myocardial infarction was 49% higher than in the serum of healthy blood donors. The copper concentration in the serum of persons in the postinfarction state was near the one found in healthy persons, being only 3% higher, and the difference was not statistically significant. At the same time creatine phosphokinase enzymes and sugar in the serum were determined. The mean concentration of the enzymes and sugar in the serum were elevated in the patients but the concentration of the substances did not depend in any way on the copper concentration, so that no correlation with copper exists.

### AH-8. METHYL METHACRYLATE-BASED SILVER SULPHIDE SELECTIVE ELECTRODES

K. Kalajdžievski, T. Pastor, M. Dimeski and D. Tošev

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Methylmethacrylate-based silver sulphide electrodes with solid internal contacts were prepared. The membranes of the electrodes were prepared at room temperature and under atmospheric pressure. The content of the active material silver sulphide in the membranes was 45—85%. The calibration curves of the electrodes were taken in standard solution of silver nitrate containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> potassium nitrate. The lower limit of Nernstian response and the IUPAC detection limit of the electrodes were determined. The response time of the electrodes varied from a few seconds to 15 minutes depending on the membrane composition and concentration of investigated solution. With the prepared electrodes analytical determinations by potentiometric titrations (iodide, bromide and chloride) were performed. The obtained results were satisfactory.

### AH-9. DETERMINATION OF CATION MIXTURES OF Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> AND Bi<sup>3+</sup> WITH DITHIOCARBAMATES AND WITH A SULFIDE IONS SELECTIVE ELECTRODE

M. Dimeski, K. Kalajdžievski and D. Tošev

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

Dithiocarbamates, especially pyrrolidine dithiocarbamate (PDTC), in the reaction with metal cations form metal complexes (precipitates) which have different constants for the solubility product (*K*<sub>so</sub>). The different solubility was used, with a sulfide ion selective electrode prepared in our laboratory, for the determination of the following binary mixtures: Hg: Hg<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup>; Cu<sup>2+</sup>—Bi<sup>3+</sup>; and Hg<sup>2+</sup>—Bi<sup>3+</sup>. The solution of Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Bi<sup>3+</sup> with a concentration of 0.1 mg/ml were mixed in the ratio 1:9 and v.v. In this way the mixtures of Hg<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup>—Bi<sup>3+</sup> were determined, but the determination of Cu<sup>2+</sup>—Bi<sup>3+</sup> was not successful. The determination was carried out in the presence of HNO<sub>3</sub> and EDTA.

### AH-10. SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF COMPLEXES OF SOME QUINOLINIUM OXIMES WITH PALLADIUM(II) CHLORIDE

K. Karljicković, B. Stanković and Z. Bincfeld

*Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade and, Faculty of Science, Zagreb University, Zagreb*

Quinolinium oximes, 1-phenacyloxime isoquinolinium chloride (FICH) and 1-phenacyloxime quinolinium chloride (FCH), in Britton Robinson's buffer, in the pH range 6—7 with palladium(II) chloride form yellow coloured soluble



complexes with absorption maxima at 413 nm. The stoichiometric ratio of oximes and palladium(II) was 1:1. The apparent constants of complex formation were:  $\log K = 4.615 \pm 0.015$  ( $\mu = 1$ ,  $\text{pH} = 6.45$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ). The absorbance of the complexes obeys the Beer law in the range 3—115  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ .

#### **AH-11. ANALYSIS OF THE CHANGE IN COMPOSITION OF NICKEL CATALYSTS DURING THE OIL HYDROGENATION PROCESS**

M. Ševaljević, M. Livada and M. Knežević

*Technological and Agricultural Institute „TPI“ and Plant Fats and Oils Industry „Bi-Ma“, IPK „Servo Mihalj“, Zrenjanin*

The chemical composition of the nickel catalyst  $\text{DM}_3$  (Harshaw) in fresh catalysts with various consignment dates, and after use in the oil hydrogenation process was studied. The samples were pretreated by the method of hydrochloric acid hydrolysis and AAS determination. It was found that the fresh catalysts had equal chemical composition except for the contents of Cu, Mn, and especially of Co which differed up to 400%. After use in the oil hydrogenation process the total mass of the catalyst was less than the mass of the fresh catalyst. Part of the material was lost during the hydrogenation process, while the concentration of microcomponents in the catalyst such as P, Na, Fe, Cu, Mg was considerably increased.

#### **AH-12. THE SEASONAL VARIATION OF METALS IN COW MILK**

M. Georgieva, I. Piljac and B. Topuzovski

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

The trace elements copper and lead were among the constituents determined, using anodic stripping voltammetry at a rotating glassy carbon electrode with *in situ* mercury plating. Variation in constituents: copper and lead in cow milk from the Skopje area were studied with the purpose of contributing to a better knowledge of its quality. The results of analyses, obtained by the method proposed, were compared to the those attained by the atomic absorption spectrophotometric method, and good agreement was found.

## 6. BIOCHEMISTRY

### **BH-1. SEX RELATED DIFFERENCES IN THE BASE COMPOSITION OF NUCLEAR DEOXYRIBONUCLEIC ACIDS OF YOUNG SPINACH LEAVES**

*M. Kidrič, Z. Juranić and J. Petrović*

*Faculty of Science, and Medical Faculty, Belgrade University, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade*

Nuclear deoxyribonucleic acids (DNA) isolated from purified nuclei of young female, male, and non induced spinach (*Spinacia oleracea* L.) leaves were analysed by column chromatography on methylated albumin coated kieselguhr (MAK) using a discontinuous salt gradient, by column chromatography on hydroxylapatite (HAP) using a temperature gradient and by thermal denaturation in solution. In order to determine the abundance of the repetitive sequences, the reassociation kinetics was studied at the same time. Elution profiles of DNA samples obtained by both MAK and HAP column chromatography differed in relation to the sample analysed. Melting points ( $T_m$ ) of the nuclear DNAs isolated from either female, or non-induced plants were higher than the corresponding value for DNA of the male plants, and certain differences in derivative thermal denaturation curves were also observed. The data obtained show that the base composition of DNA is sex related and this could be connected to the differences in the genome organization.

### **BH-2. SOLUBILIZATION OF DOPAMINE $D_2$ RECEPTORS OF THE BOVINE NUCLEUS CAUDATUS BY SEVERAL DETERGENTS**

*V. Šoškić, J. Petrović and D. Trajković*

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković“, Belgrade*

Solubilization of membrane receptors represents one of the steps necessary for both their purification and characterization. In order to isolate and characterize dopamine  $D_2$  receptors of the synaptosomal membranes of the bovine nuclei caudata, several detergents of different chemical structure were applied and optimum conditions for their solubilization were determined. It was found that a 0.25% solution of 3-[(3-cholamidopropyl)-dimethylammonio]-1-propanesulphonate (CHAPS) represents the best solubilizing agent of  $D_2$  receptors (the concentration of total synaptosomal membrane proteins was 3.5 mg/ml, 4°C, incubation time 25 min). Solu-

C 120

bilized under these experimental conditions, dopamine D<sub>2</sub> receptors behave like the corresponding native structures, as judged by the extent and properties of their interaction with <sup>3</sup>H-spiroperone as a specific radioligand, under standardized experimental conditions. Solubilized D<sub>2</sub> receptors were subjected to sucrose density gradient centrifugation (15—30% sucrose, 45,000 rpm., 17 h, rotor SW 50.1, Beckman L<sub>3-50</sub> ultracentrifuge) together with marker proteins and sedimentation values were determined.

### **BH-3. THE USE OF HYDROLYTIC ENZYME PREPARATIONS IN THE PROCESS OF OBTAINING BEER OF HIGH SURROGATION**

J. Vučetić, B. Abramović, R. Kastratović, M. Vrvic and K. Perović

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, Pedagogical Faculty, Titograd University, Nikšić, and Brewery „Trebjesa“, Nikšić*

Results of the use of hydrolytic enzymes for obtaining beer of high surrogation are presented. Different combinations and ratios of malt, surrogate and enzyme were used in laboratory conditions and in a pilot plant. Alpha- and β-amylase, proteinases and β-glucanase, as well as a complex or individual enzyme preparations were used. The best results were obtained with the preparations Termamyl 60 L (produced in Denmark) and Brew-n-zime AL (produced in Holland). A number of experiments were carried out with the preparation Likvizim 20 T, produced in this country. The results obtained with this preparation were also discussed.

### **BH-4. INVESTIGATION OF NUCLEIC ACIDS OF WHEAT WHICH WAS CULTIVATED IN MONOCULTURE AND IN THE COMMUNITY WITH CORN-COCKLE**

D. Vacić, B. Gajić, M. Kidrič and Z. Juranić

*„Bioprodukt“, Belgrade, Faculty of Science and Faculty of Medicine, Belgrade University, Belgrade*

Nucleic acids (NA) isolated from wheat seedlings (*Triticum vulgare* L.) which were cultivated in monoculture and in the community with corn-cockle (*Agrostemma githago* L.) were studied. Total NA were analysed by column chromatography on methylated albumin coated kieselguhr (MAK) while DNA were investigated by column chromatography on hydroxylapatite (HAP) and by determination of the melting temperature (T<sub>m</sub>). The results obtained show that there are no significant differences in the relative amounts of different NA classes except in the relative content of tRNA. The results obtained by HAP chromatography using a discontinuous temperature gradient showed that wheat seedlings grown with corn-cockle contained more DNA eluting at 100°C (G—C rich DNA). The data obtained by determination of T<sub>m</sub> are in accordance with the results obtained by HAP chromatography. DNA isolated from wheat which was cultivated in the community has a greater T<sub>m</sub> value and G—C content in comparison with wheat which was cultivated in the monoculture.

## **BH-5. SEPARATION OF PLACENTAL LACTOGEN BY AFFINITY CHROMATOGRAPHY**

M. Petrović, M. Krajinčanić and R. M. Jankov

*Institute for the Application of Nuclear Energy in Agriculture, Zemun, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Activated microcrystalline cellulose with antiHPL antibodies on it was used for obtaining human placental lactogen (HPL) from the extract of human placenta by affinity chromatography. The conditions for optimum activation of microcrystalline cellulose by Br-CN and for optimum concentrations of immunoglobulins to be attached to an activated matrix were investigated. The extract of human placenta was the source of HPL. From the resulting antiHPL — HPL complex, placental lactogen was separated by the use of different desorbents. The purity of the products obtained was estimated by polyacrylamide gel electrophoresis.

## **BH-6. INFLUENCE OF DIVALENT IONS ON THE ACTIVATION OF THE ALTERNATIVE PATHWAY OF THE COMPLEMENT SYSTEM**

V. Miletić, B. Rodić and R. M. Jankov

*Blood Transfusion Institute, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The complement system plays an important role in the humoral defense of the organism. When an antibody reacts with an antigen, the resulting immunocomplex becomes an activator of the complement system, which comprises the distinct components to be activated in a certain sequence. This gradual activation leads to the lysis of the antigen. Twenty protein components are involved in an activation of the complement. The complement system comprises two distinct reaction pathways: the classical and alternative pathways. The presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  is necessary for the activation of the former, and  $\text{Mg}^{2+}$  only, for the activation of the latter pathway. The influence of other divalent ions on the activation of the alternative pathway was examined in this work,  $\text{Ni}^{2+}$  in particular, as it is described that it stabilizes certain components of the alternative pathway.

## **BH-7. INVESTIGATION OF SOME CHARACTERISTICS OF *Candida utilis***

J. R. Jakševac, J. Đorđević, and Lj. Majdanac

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

The influence of the pH value (5.8, 6.4, 7.0), cell concentration (20—80 mg dry weight/cm<sup>3</sup>) and the xylose concentration (2.5%—25%) on the fermentation of xylose by the yeast *Candida utilis* No. 11, a culture from the collection of the Faculty of Technology, Zagreb, were investigated. The experiments were run

in a Warburg apparatus at 30°C in nitrogen atmosphere. At the same time, the immobilization of *Candida utilis* cells by adsorption on wood, wheat, silica material and ceramics were investigated. The amount of cells adsorbed as a function of time and pH value of the medium at 30°C was evaluated by measurement of the yeast suspension turbidity. It was established that the best pH value for xylose fermentation is 5.8 and that the growth of fermentation rate was linear with augmentation of the amount of cells. It was also found that the inhibition of fermentation by substrate with the xylose concentration used does not occur. The maximum adsorption of yeast cells from suspension was attained on untreated oak-wood in acid medium (pH 5.8).

#### **BH-8. CULTIVATION OF CELLULOLYTIC FUNGI FOR MICROBIAL BIOMASS AND CELLULASE ENZYME PRODUCTION**

S. Kuzmanova, A. Dimitrovski, V. Stevčevska and E. Vandeska

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

Extracted grape waste material was used as a substrate for the production of microbial biomass-proteins and cellulolytic enzymes, using *Myrothecium verrucaria* 9095 and *Trichoderma viride* 1253. Solid-state cultivations and batch cultivation in submerged culture in shake-flasks was done. The course of the biosynthesis of cellulolytic enzymes and microbial proteins, soluble proteins, was evaluated by following the biomass content, total crude proteins, as well as the degree of substrate bioconversion. The influence of substrate modification on the enzyme content and their activity was also evaluated. Both the final biomass yield and cellulase activities are below those obtained by growing *M. verrucaria*.

#### **BH-9. CHOICE OF OPTIMUM CONDITIONS FOR LARD HYDROGENATION**

Ž. Vrbaški, M. Budinčević, N. Toth, K. Vranac and Đ. Čanadi

*Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, and IPK „Servo Mihalj“, Zrenjanin*

A series of lard hydrogenations were carried out on a laboratory reactor under hydrogen atmospheric pressure. The hydrogenation conditions were established to obtain a product with a high melting point, which is one of the components for fat preparation for industrial use. The activities of a series of commercial nickel catalysts for partial and complete hydrogenation were compared. Experimental conditions and catalyst samples were chosen on the basis of experimental results, which achieve the best results for partial hydrogenation, when the physical changes of lard were minimum, and for complete hydrogenation when the physical and chemical characteristics were essentially changed.

## **BH-10. THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF THE CHARACTERISTICS OF FATS**

N. Toth, Ž. Vrbaški, M. Budinčević, Đ. Čanadi and K. Vranac

*IPK „Servo Mihalj“, Zrenjanin, and Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad*

A series of samples of edible fats which are of interest to the food industry was prepared. Esters of fatty acids with polyhydroxylic alcohols were added as additives to these samples. The influence of prerefining technique, triglyceride component type and ester type on the basic characteristics of products which are of interest for application were examined. Particularly, the stability of products in regard to autooxidation was studied. The obtained results indicate that fats with the tested additives can find application in the food industry.

## **BH-11. INFLUENCE OF PREREFINING TECHNIQUE ON SOYBEAN OIL HYDROGENATION**

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

*Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad*

The possibility of soybean oil hydrogenation, which was prerefined with different treatment up to low contents of phosphatide impurities, was studied. The activity comparison of a series of catalysts was performed in hydrogenation experiments under hydrogen atmospheric pressure in a laboratory reactor. The basic hydrogenation parameters were determined for oils only partially prepared, and a comparison is given with a hydrogenated sample of oil from which catalyst poisons were removed to a considerable extent by neutralization and adsorbents. The possibility of crude soybean oil hydrogenation with only subsequent refining was studied.

## 7. CHEMICAL ENGINEERING

### HI-1. APPLICATION OF FLUIDIZED BEDS IN BIOCHEMICAL ENGINEERING

G. Vunjak-Novaković, D. V. Vuković and M. Dobrić

*Faculty of Technology nad Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

Various types of fluidized beds are currently used in chemical reaction engineering, drying, granulation, gas purification processes, incineration, gasification, combustion etc. Recently, this highly effective technique found diverse applications in the field of biochemical engineering. Some of the characteristic cases are the following. Fluidized tower reactors which utilize flocculated microorganisms or immobilized-enzyme pellets are used for continuous brewing and hydrolysis processes. Cultivation of microorganisms in an air-solid fluidized bed enabled an increase in both the cell yield and enzyme activity. Biofilm reactors with fluidized beds have found application in waste water treatment processes. A multistage fluidized bed unit with the countercurrent flow of gas and liquid was recently developed for continuous fermentation of yeasts. In this paper, we analyse the possibilities of application in biochemical engineering of particular fluidized bed systems which are investigated in the Department of Chemical Engineering.

### HI-2. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF MASS TRANSFER COEFFICIENTS FOR HIGH REYNOLDS AND SCHMIDT NUMBERS

A. Dudukić and S. Končar-Đurđević

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

This communication deals with the experimental determination of the coefficients of mass transfer from turbulent fluid flow to the tube wall. Experiments were carried out in the range of Reynolds numbers from  $10^4$  to  $2 \times 10^5$  at the value of the Schmidt number of about  $1.8 \times 10^3$  in tubes of 28 and 60 mm in diameter. The determination of local and average mass transfer coefficients was carried out by the adsorption method based on the measurements of the amount of adsorbed matter under the conditions when mass transfer is controlled only by diffusion through the boundary layer. The obtained results were compared to those of other authors, correlated and theoretically analysed.

### HI-3. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF MASS TRANSFER COEFFICIENTS IN DILUTE POLYMER SOLUTIONS

A. Duduković and S. Končar-Đurđević

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

The paper deals with experimental investigations of the effect of dissolved polymers on mass transfer from turbulent fluid flow to the tube wall. Drag coefficients were simultaneously determined. It was shown that drag reduction is followed by mass transfer reduction, whereas these effects proved to appear at approximately the same Reynolds number. The estimated dependences of the degree of drag reduction and mass transfer reduction on the Reynolds number, tube diameter and polymer concentrations were theoretically analyzed.

### HI-4. DETERMINATION OF THE OXYGEN MASS TRANSFER COEFFICIENT IN A GAS-SPARGED, STIRRED VESSEL BY THE DYNAMIC METHOD

V. Veljković and D. Skala

*Pharmaceutical and Chemical Works „Zdravlje“, Leskovac, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

The oxygen mass transfer coefficient in an air-sparged, stirred vessel was determined by the dynamic method which consists of following the change in the dissolved oxygen concentration after a step change in the concentration in the gas entering the vessel by an oxygen electrode placed in a bypass. A model for the dynamic behaviour of the physical system investigated was developed and the oxygen mass transfer coefficient was obtained by the non-linear regression method. The investigation was carried out in a vessel with four baffles equipped with a turbine impeller with four flat blades. The measurements were performed in an air-water dispersion under the following working conditions: intensity of agitation up to  $7.0 \text{ s}^{-1}$ , and gas flow rate up to  $8.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

### HI-5. DETERMINATION OF THE COEFFICIENT OF CLEARANCE FOR DIFFERENT SOLUTES IN THE COURSE OF ULTRAFILTRATION

V. Najdenova, F. Poposka-Pavlovska and M. Brajović

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

A series of experiments with ultrafiltration under different operational conditions was carried out. In the course of these experiments the starting concentrations of one or more of the dissolved components, transmembrane pressure and flow of solutions were changed. On the basis of the obtained results the coefficient of clearance and the transport parameters for each solute as well as the total resistance to transmembrane transport were calculated. It is shown that mass transfer through the membrane depends on the nature of the solutes and the presence of other components in the solutions.



**HI-6. MATHEMATICAL MODELLING OF BIOCHEMICAL PROCESSES**

J. Savković-Stevanović

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

The methodology of the mathematical modelling of biochemical processes is presented. Mathematical models of the kinetics of enzyme reactions, of pharmacokinetics, microbiological and of ecological systems were studied. A comparative study of deterministic and stochastic models is given for the investigated processes. The mathematical model of a microbial process was derived. Analysis of the computed results, obtained by computer simulation of this biochemical process in batch and continuous reactors, showed that continuous reactors had some advantages. The results of this investigation can be used for the design of industrial bioreactors.

**HI-7. DISCRETE TIME AND SPACE MODELLING. NEW SYSTEM IDENTIFICATION METHOD**

L. Awal and G. Jovanović

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

In chemical engineering, a monomolecular reaction system is of particular interest because many important chemical processes are first order or approximately first order. The characteristic direction method has demonstrated a better way of determining the reaction rate constants than the conventional curve fitting techniques. When the reaction system has many chemical species, the characteristic direction method becomes very tedious and complicated. The subject of this paper is to present a method which provides a more accurate and much easier way to determine the reaction rate constants for any set of simultaneous, parallel or consecutive, first-order chemical reactions from experimental data.

**HI-8. APPLICATION OF THE DISCRETE MAXIMUM PRINCIPLE TO THE OPTIMIZATION OF COUNTERCURRENT EXTRACTION**

J. Savković-Stevanović and M. Pešić

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

The algorithm and FORTRAN program for finding the optimum operating conditions of the extraction of acetic acid from toluene using water as a solvent were derived. The methodology of dynamic programming was applied according to the min-max of the discrete maximum principle which states that in order to minimize the objection function the Hamiltonian must be maximized with respect to the decision variables. A.B. Salem and G.V. Jeffreys applied the discrete maximum principle to find the optimum temperature for countercurrent extraction. In this paper the algorithm for finding the optimum phase ratio and maximum profit was developed. The program and subroutines were written in FORTRAN-IV and tested on an IBM 1130 computer. The obtained results are very important for the design of industrial extraction.

## HI-9. INDUSTRIAL DISTILLATION OF THE ETHANOL-WATER SYSTEM

J. Savković-Stevanović, M. Krstić and M. Vico Stevanović

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade and Pharmaceutical Industry „Galenika“, Belgrade*

An industrial distillation packed column was investigated for the separation of ethanol from material streams of the production assortment of „Galenika“. Separation of the ethanol-water system was simulated on a digital computer by the Wisniak-Lauterbach mathematical model in a distillation column packed with Raschig glass rings  $15 \times 15$  mm to the height of 3000 mm in a batch operation. The batch distillation was carried out so that the desired composition of the distillate was achieved through two different distillation policies: by maintaining a constant reflux ratio and changing the distillate and bottom product composition, and by changing the reflux ratio and maintaining the distillate composition constant. The computed results were in good agreement with the experimental ones. All program and subroutines were written in FORTRAN IV for an IBM 1130 computer and in BASIC for a COMMODORE VIC computer.

## HI-10. FLUIDIZED BEDS IN A MAGNETIC FIELD

G. Jovanović, P. Jovanović and D. V. Vuković

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Military Technical Institute, Belgrade*

The application of a magnetic field to a bed of ferromagnetic particles results in a multiplicity of operating regimes depending on the gas velocity and intensity and nature of the magnetic field. Magnetic stabilization produces a bed free of bubbles and with no back-mixing of either solids or gas. We also report on the behaviour of a partially stabilized bed. A partially stabilized bed behaves like an ordinary fluid-bed except for the fact that the rheological properties of the emulsion phase and bubble size change from what they would be if the magnetic field were completely turned off. By changing the intensity and frequency of the magnetic field we were able to control bubble size, thus influencing gas mixing, solids mixing and heat transfer.

## HI-11. POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN A CONTINUOUS STIRRED-TANK REACTOR

K. Kitanovski and M. Brajović

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

An experimental investigation of a continuous stirred-tank reactor for the polymerization of acrylonitrile is presented. The simulation of a mathematical model of the reactor on an analog computer was also carried out. From the obtained results the theoretical and experimental dependences of the degree of conversion, the degree of polymerization and the molecular mass upon residence time, initial concentrations of the monomer and initiator and upon temperature were determined.

## HI-12. DETERMINATION OF THE CORRELATION COEFFICIENT BETWEEN THE NECK DOWN SHAPE AND THE DRAWING CONDITIONS OF GLASS FIBERS

R. Aleksić and M. Jančić

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

Starting from experimental results for glass fiber drawing, using mathematical statistical methods, we determined the correlation coefficients between the neck down shape and the drawing conditions: temperature, drawing rate and drawing force of the glass fibers.

## HI-13. ELECTRICAL RESISTANCE FURNACE DESIGN FOR GLASS FIBER DRAWING

R. Aleksić, P. Stajčić and M. Jančić

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

A complete study of the most important parameters for the design of an electrical resistance furnace was made and the influence of the height of the hot zone on the pulling operation was demonstrated. We studied the drawing of glass fibers utilizing an electrical resistance furnace, specifically, the rate of heating of a preform, the drawing temperature and inert gas flow through the furnace.

## HI-14. INFLUENCE OF ORGANIC POLYMER ADDITIVES UPON CEMENT HYDRATION AND SETTING

K. Krstulović, P. Krolo and A. Žmikić

*Faculty of Technology, Split University, Split*

The influence of polymer additives, sulfonated melamine formaldehyde condensate and sulfonated naphthalene formaldehyde condensate, upon the Portland cement hydration process was studied. The experiments were carried out with different amounts of additives and the setting times for the cement paste samples of normal consistency were measured. The additives applied showed properties of superplastifiers and setting retarders. The mass fraction regions in which the influence of additives is most evident, were determined. The results measured were compared to the results obtained by means of spectrophotometry in order to determine the additive adsorption properties. It was established that the additives tested adsorb on the cement particles within the same boundary regions of mass fraction as was also determined by different setting methods.

## HI-15. INFLUENCE OF ASBESTOS UPON THE CEMENT HYDRATION PROCESS

T. Ferić, D. Tončić and R. Krstulović

*Faculty of Technology, Split University, Split, and Dalmacijacement, Split*

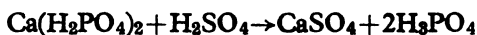
The behaviour of domestic asbestos in the hydration of asbestos-cement samples was studied. The asbestos quality was determined by means of standard methods. The mineralogical composition was determined by means of the x-ray diffraction method and differential thermal analysis, which showed that the samples are chrysotile asbestos materials. Besides the asbestos components which consist of clinochrysotile, the samples contain a certain amount of non-asbestos components. After the separation of these components it was established that it contained magnetite, brucite and calcite. Asbestos-cement hydration was traced by determining the heat releasing rate by means of the thermos bottle method. The influence of the increased percentage of the non-asbestos components in the asbestos-cement samples upon the hydration rate was compared to the hydration rate for pure cement and unseparated asbestos-cement.

## HI-16. TESTING THE POSSIBILITIES OF EXTRACTIVE PHOSPHORIC ACID DESULPHATIZATION BY MEANS OF TRIPLE SUPERPHOSPHATE

I. Erős and P. Đurić

*Chemical Industry „Zorka“, Subotica*

Technical grade phosphoric acid produced by the extraction process consists of 5—6% sulphate, of which 3—5% is in the form of free  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . When dicalcium phosphate is produced from this acid, the presence of free sulphuric acid causes a problem because  $\text{SO}_4^{2-}$  also precipitates, together with  $\text{Ca}^{2+}$  which is added to accelerate the sedimentation of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In this way besides dicalcium phosphate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is also produced which makes the product less valuable because it lowers the  $\text{P}_2\text{O}_5$  content. In order to reduce and eliminate free  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from the extractive acid, tests with many chemicals were carried out with the goal of precipitating  $\text{SO}_4^{2-}$  before  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  separation. By using triple superphosphate important results were obtained. It was assumed that  $\text{Ca}^{2+}$  from monocalcium phosphate, which is present in triplex, would react with the free acid:



and the gypsum produced in this way would be able to be separated by filtration so that the sulphate content would make only as much as results from  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solubility in phosphoric acid. The effects of separating free sulphuric acid were experimentally tested with 0.8, 1.0 and 1.5 triplex equivalents calculated to all the present sulphates. The following was observed: precipitate quantity, filtrate quantity and filtration rate, and from the obtained samples of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (from which sulphate was removed) the  $\text{P}_2\text{O}_5$  content, total residual sulphates, free acid and filtration rate were determined. The results obtained show that 90—95% of free  $\text{H}_2\text{SO}_4$  can be removed by means of triplex provided that the filtration rate of the separated precipitate is less than that of ordinary gypsum.

## HI-17. EXTRACTION OF COPPER FROM LYES BY THE SOLVENTS LIX 64N, KELEX 100 AND ACORGA 5100

F. Poposka, Ž. Koneska, D. Tonić and A. Grizo

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

The equilibrium and kinetics of copper extraction from sulphuro-acidic lyes obtained by leaching copper-poor ores from the Bučim region in SR Macedonia were investigated. LIX 64N, KELEX 100 and ACORGA 5100 were used as solvents. Previously — on the synthesized solvents — the influence of mixing rate upon extraction kinetics was investigated. The investigations were carried out in cylindrical vessels of the height 15 cm and diameter 3.9 cm with four baffles. It was found that the number of revolutions above 700 rpm lies in the region in which hydrodynamics does not influence kinetics any more. On the basis of this all further investigations were carried out at a mixing rate of 1000 rpm. By comparison of the obtained results for the same operating conditions it was found that the extraction capacity increases in the following way: LIX 64N, KELEX 100, ACORGA 5100. This sequence was determined on the basis of distribution coefficients. The largest value of the rate constant was obtained with KELEX 100. All of the three investigated solvents show good selectivity for copper from the investigated lyes. For all of the investigated cases it was found that temperature influences the kinetics. However, temperature does not influence the equilibrium, so the leaching solutions can be extracted without previous heating.

## 8. TEXTILE ENGINEERING

### TI-1. WOOL DYEING AT LOWER TEMPERATURES

D. Džokić and M. Stojanović

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Textile Industry, Grdelica*

The possibility of wool dyeing at lower temperatures, in the presence of selected amines and amides was studied. In experimental investigations domestic wool in different forms and acid an reactive dyes were used. It was found that organic additives influence dye exhaustion and that the degree of dye fixation, by a pad-batch method, is related to the temperature and time of wool treatment. Possible mechanisms of additive influences are proposed.

### TI-2. CHARACTERIZATION OF WOOL DYEING BY DETERMINATION OF THE DYEING RATE

S. Mladenović and D. Džokić

*Faculty of Technology, Niš University, Leskovac and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

The rate constant of wool dyeing  $K_t$  was determined, starting from the equation:  $I_t = I_\infty [1 - \exp(-K_t/I_\infty)]$  for a domestic wool dyeing characterization. The half-dyeing time of wool was also determined for a number of reactive dyes and acid dyes. It was found that the rate constant ( $K_t$ ), the equilibrium exhaustion ( $I_\infty$ ) and the half-dyeing time ( $t_{1/2}$ ) depend on the chemical structure of the dyes, on additive concentrations and on other dyeing parameters.

### TI-3. INFLUENCE OF TWIST ON OE YARN PROPERTIES

S. Milosavljević and T. Tadić

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

By varying the primary and secondary twist of ply OE cotton yarn, the effect of these parameters on its mechanical properties was determined. Application of the stepwise regression technique to the study of twist influence yields that the most favourable strength and elongation are obtained in the case of yarns produced with small primary and medium to large secondary twist.

#### **TI-4. PREPARATION OF ASBESTOS FOR SPINNING BY THE CHEMICO-MECHANICAL METHOD**

S. Milosavljević, S. Lukić and T. Tadić

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Junior Textile Technical College, Belgrade*

A process is presented in which chrysotile can be dispersed in aqueous suspension into individual submicroscopic fibriles consisting of aggregates of the raw material. The separated fibriles may be recovered for spinning and other various uses.

#### **TI-5. INFLUENCE OF pH ON THE BINDING OF Fe(III) AND Cu(II) IONS TO COTTON FABRIC**

K. Moskaliuk and Lj. Bokić

*Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb*

Traces of some heavy metals can negatively influence the treatment and refinement of fabrics. During the bleaching process of cotton fabrics, traces of iron(III) and copper(II) catalyse hydrogen peroxide decomposition and cause the deterioration of the fabric. These heavy metals negatively influence optical bleaching as well as dyeing. The binding of Fe(III) and Cu(II) ions influenced by different solution and pH was investigated. The experimental results indicate that the ion exchange capacity of cotton fabric is dependant on pH and previous treatment of the fabric. If the ion exchange capacity is higher a higher concentration of iron (III) and copper(II) on the fabric from the bath can result.

## 9. ENVIRONMENTAL PROTECTION

### ZŠ-1. CHOICE OF THE OPTIMUM METHOD FOR NITRATE CONTENT DETERMINATION IN WASTE WATERS

S. Gajić and M. Mijović

*Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo*

The aim of this work was to define the optimum method for nitrate determination in waste waters. The nitrogen concentration in nitrate form in waste waters of a factory for fertilizer production ranges from a few ppm to 1.5% (max). The investigations included three spectrophotometric methods and the classical distillation method according to Kjeldahl. The two spectrophotometric methods are based on brucine and sulphonic acid application as the reagents which form, with nitrate ions, yellow coloured complexes with maximum absorption at 470 nm, and 530 nm respectively. The third method is based on the direct absorption of UV radiation. For comparison of the results obtained, classical distillation according to Kjeldahl was used.

### ZŠ-2. APPLICATION OF ULTRAFILTRATION IN THE FIELD OF WASTE WATER

E. Šefer

*SMELT, Ljubljana*

Because of the growing need for environmental protection and the need for processes with low energy consumption, ultrafiltration (UF) has become a very interesting waste water treatment process. UF can be used for the separation of molecules with molecular weights from 1000 to 100,000 from water solutions, suspensions and emulsions. In the field of waste water treatment UF is mostly used for the regeneration of degreasing baths, breaking emulsions and the recovering of electrophoretic paint. With UF such good separation of the oil and water phases is achieved, that the water phase can be discharged into the sewer and the oil phase can be burned, there is no need for chemicals, very low energy consumption and a smaller surface for the installation of the plant is needed, no secondary pollution with breaking salts, and no problem with treatment and disposal of the oily phase.



### ZŠ-3. CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE TIMOK RIVER BASIN

B. Ristić and M. Ristić

*Belgrade University, Technical Faculty at Bor*

The results of investigations regarding the contamination of waters from the Timok region are shown in this work. A five year investigation showed that the Timok river basin was highly endangered. The irresponsible behaviour of subjects contributing to the contamination of Timok waters, has led to a serious problem in the water supply of the population of the Timok region which was already seen in this drought year 1983. Zones were established in which water was of such quality that it was useless for the water supply of settlements, as well as of qualities where it was necessary to perform thorough water refining. Water contamination carriers were also recognized which, under the present working conditions, seriously disturb the ecological balance of the Timok river basin. The results of our investigations show that it is high time to start applying legal and other additional measures which would contribute to the provision of such water quality necessary for the preservation of the ecological balance of the living world, also including man, as the main living representative of the ecological system of the Timok river basin.

### ZŠ-4. EFFICIENCY OF ARSENIC ADSORPTION ON MAGNESIUM OXIDE IN STATIC AND DYNAMIC SYSTEMS

S. M. Stevanović, M. V. Mitrović and Lj. V. Rajaković

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

The adsorption of arsenic from arsenic salt solutions on solid MgO was investigated. The effects of static adsorption, by disperse contact, and dynamic adsorption in a chromatographic system, where MgO is one of the components of the complex adsorption — ion exchange paper, were analysed. The equilibrium quantity of As adsorbed on the unit mass of the adsorbent and the minimum quantity of the adsorbent which practically removes As from an As solution of  $1.3 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> were experimentally determined. In the dynamic system the optimum percentage of MgO, as a component of the adsorption — ion exchange paper, was determined as well as the degree of initial concentration reduction. Experiments were carried out with As salts in distilled water and in polluted surface water, respectively.

### ZŠ-5. ANALYSIS OF SORPTION FILTERS FOR THE REMOVAL OF CYANIDES FROM WATER

Lj. V. Rajaković and M. V. Mitrović

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

Cyanides were removed from water by the application of adsorptive ion exchange and chemisorptive active filters, or combinations of these filters. A dynamic flow chromatographic system was applied. Outlet concentrations of CN<sup>-</sup>, as a

function of water volumes, were analysed for different sorption systems, the initial  $\text{CN}^-$  concentrations and water flow rates through the filter. Based on this analysis and on assumed reaction mechanisms of  $\text{CN}^-$  with active components of the filter, dynamic models of pollutant migration and bonding in the filter were obtained. Experiments were carried out with cyanides in distilled water and in polluted surface water, respectively.

## ZŠ-6. ORGANIZATION OF THE MEASUREMENTS OF OXIDANTS IN THE ATMOSPHERE OF BELGRADE

Z. Vukmirović, D. Marković and D. Veselinović

*Hydrometeorological Institute of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Characteristics of the formation of oxidants in the atmosphere of Belgrade were determined from continuous, two year measurement in the warm periods of the year. During clear days the dynamics of oxidant formation follows the Sun's revolution, with the maximum sometime after solar noon and with the minimum after 6 P.M. Episodic measurements showed high oxidant concentrations in some parts of the town already from 6 to 8 A.M. due to the transportation of nitrogen oxides from Pančevo during the night, and to the emission from traffic in the early morning hours. During the years, episodes of high concentrations may appear first in April, and then in early and late summer months, and especially in September. Maximum concentrations are not excluded even in October. Taking into account the results of these observations systematic measurements should be organized at stationary points, also paying special attention to episodic measurements at specific points in the town.

## ZŠ-7. DETERMINATION OF AIR CONCENTRATIONS OF OXIDANTS, SULPHUR DIOXIDE, HYDROGEN SULPHIDE AND HYDROGEN CYANIDE

V. Bojović, D. Veselinović and D. Marković

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

An electrochemical system for continuous determination of air concentrations of oxidants,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HCN}$  were designed. Electrochemical cells with platinum and silver electrodes were used respectively for the detection of oxidants,  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{HCN}$ . The change of the redox potential of the Pt electrode and of the potential of the Ag indicator electrode is a logarithmic function of the air concentrations of the corresponding pollutants. The detection limits are: for oxidants  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , for  $\text{SO}_2$   $40 \mu\text{m}^3$ , for  $\text{H}_2\text{S}$   $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $\text{HCN}$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## **ZŠ-8. LOW CONCENTRATION SOURCES OF OZONE, SULPHUR DIOXIDE AND HYDROGEN CYANIDE IN USE FOR THE CALIBRATION OF DETECTORS**

V. Bojović, D. Veselinović and D. Marković

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

Low concentration sources of ozone, SO<sub>2</sub> and HCN suitable for the calibration of detectors for the continuous determination of air concentrations of these pollutants were developed. Ozone is produced in an ozonizer with UV radiation, in the range from 1 to 760 µg/m<sup>3</sup> at 1 l/min air flow. SO<sub>2</sub> sources are based on liquid agent diffusion through a porous membrane. A series of standard sources with emission intervals from 0.01 to 10 µg/min was produced. Sources of constant HCN concentration, in the range  $3 \times 10^{-2}$  µg/m<sup>3</sup> to 15 mg/m<sup>3</sup> are based on the dependence of the HCN partial pressure on KCN concentration in an alkaline medium.

## **ZŠ-9. INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF ACIDIC PRECIPITATIONS IN BELGRADE**

S. Rajšić and Z. Vukmirović

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and the Hydrometeorological Institute of the S.R. of Serbia, Belgrade*

The contents of sulfate, nitrate and hydronium ions were determined in 24-hour precipitation samples collected at the Meteorological Station Vračar-Beograd. In the observed period, from April 1980 to March 1981, the precipitations were mostly acidic. By using regression analysis it was shown that the rain acidity in the summer period is caused by nitric rather than sulfuric acid, indicating that the atmosphere is polluted by nitrogen oxides.

## **ZŠ-10. APPLICATION OF MULTI-REGRESSION ANALYSIS FOR DETERMINING ION INTERCONNECTIONS IN PRECIPITATIONS**

Z. B. Vukmirović

*Hydrometeorological Institute of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade*

The contents of the cations: H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and anions: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, were determined in 24-hour precipitation samples from the Special Meteorological Station Tamnava in the Kolubara-Tamnava region. It was shown that stoichiometric analysis was not sufficient for the determination of ion interconnections. By using multi-regression analysis it was established that the acidity of the precipitations mainly comes from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. By using the same analysis it was found that the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion is not significantly connected with either SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup> ions, which indicates its origin from nearby ammonia sources.

## ZŠ-11. INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF UTILIZING SODIUM CARBOXY-METHYLCELLULOSE AS A FLOCCULATION AGENT

S. Đurić

*Waterworks, Čačak*

The possibility of utilizing sodium carboxymethylcellulose (CMC) as a flocculant was investigated and technoeconomic and sanitary analyses were made. The most common flocculants used in the processes of coagulation and flocculation are: active silica, polyacrylamide, sodium algininate and bentonite. Carboxymethylcellulose belongs to the group of the ionic type cellulose ethers and has the properties of a carboxylic acid, i.e. its salts. Because of its physical and chemical properties it is applied in almost all industrial fields. Three samples of CMC of domestic production, known by the name Lucel, produced by the „Milan Blagojević“ Chemical Industry, Lučani were used for investigations. The efficiency of Lucel as a flocculant was followed by: turbidity decrease, UV extinction, permanganate consumption, flocculus size, sedimentation rate and heavy metal removal. Comparative results with the polyelectrolyte A<sub>3</sub> produced by the „Župa“ Chemical Industry, Kruševac and bentonite from Kriva Palanka are given.

## ZŠ-12. FILTRATION AND ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SOME MATERIALS

Ž. Živanov, Z. Hain and S. Marić

*Faculty of Sciences, Novi Sad University, Novi Sad*

Filtration and adsorption are shown to be most effective in removing dispersed and dissolved organic substances from ground waters. Filtration and adsorption characteristics of various materials, such as activated carbon, anthracite, hydroanthracite, natural zeolite, volcanic earth and ceramsite were studied. Adsorption isotherms and the basic parameters of adsorption as well as the filtration cycles of mono and multi — medium filtration are presented.

## ZŠ-13. POSSIBILITIES FOR OBTAINING SOME PROFITABLE PRODUCTS FROM WASTE WATER DURING GALVANIZATION

T. Todorovski, I. Spirevska and K. Jankovska

*Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje*

Copper was separated from the waste water taken from the factory „Heroj Toza Dragović“, which was obtained during galvanization. This separation was carried out by cementation which was done by the use of iron in acid media (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at different conditions. Those conditions were: temperature, time, specific area of the iron used in cementation, pH value of the media and the presence of some ions. In this way, the optimum conditions for the separation of copper by the cementation of waste water were found. At the same time, a possibility for the separation of chromium and nickel was developed.

## ZŠ-14. EFFLUENT WATER PROTECTION AGAINST POLLUTION BY COPPER IONS DURING COPPER MELT GRANULATION

P. Todorović and D. Kovačević

*Chemical Industry „Zorka“, Šabac*

Possibilities were investigated for effluent water protection against pollution by copper ions during copper melt granulation in the blue copperas plant. It was established that, depending upon the effluent water pH value, the copper content in effluent water ranges from 20 to 50 mg/l. Three possibilities were determined for copper content in effluent water to be made less than 1 mg/l at a  $7.5 \pm 0.5$  pH value. Two possibilities — increasing cooling water flow or reducing copper melt flow were abandoned for having adverse effects on plant capacity. The third possibility, that of maintaining the pH value at a required level by keeping existing operating conditions (flow, temperature), was achieved by introducing lime milk suspension into cooling water that goes into the granulation process. This possibility was carried out in industrial conditions. By carrying out the procedure for effluent water protection, the following results were achieved:

- effluent water protection and reduction of copper ion concentration to 1 mg/l
- air protection at working spot (more than  $5 \times \text{SO}_2$  reduction)
- saving in copper consumption (copper remains on the heap)
- easy and simple construction of process equipment
- financial effects: by introducing 2 kg of CaO technical, 1 kg of Cu is obtained.

## ZŠ-15. A RAPID METHOD FOR DETERMINATION OF HYDROGEN SULPHIDE IN WATER

Đ. Jovanović

*Hydrometeorologic Institute of the S.R. of Serbia, Belgrade*

The content of hydrogen sulphide in water can rapidly be determined by the addition of the lead acetate reagent to the water sample. The reagent contains, beside lead acetate, other ingredients. The intensity of the turbidity, created in this way, is measured by a spectrophotometer or colorimeter.

## ZŠ-16. INFLUENCE OF A JALOUSIE TYPE DISTRIBUTOR ON THE DISTRIBUTION OF FUMES FLOWING FROM A STACK

S. Končar-Đurđević, D. Vignjević and P. Kojić

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

Because of the complex streaming fields which are formed around a prismatic building with a stack, recurrent streams are formed on the upper surface as well as in the space behind it. This causes intensive pollution of the upper surface and

the leeward side of the building. To relieve or avoid this unfavourable effect the possibility of applying a jalousie type distributor of fume gases was studied. The study was done on reduced physical models with flexible elements in a hydraulic channel with laminar ( $Re=2200$ ) and turbulent ( $Re=12500$ ) flow regimes; the coloured jet technique and the dynamic adsorption method were used. In the experiments the following was varied: the height of the stack; the position of the stack and distributor as well as the velocity of the fume gases in order to find the most favourable effects — least possible pollution of the space behind the pollutant source. It was found that the distributor is most efficient when it is placed immediately before or behind the stack, and when the leaving velocity is greater and the stack higher. The results of the study are given in the form of schemes and photographs.



**РЕШИТЕ ВАШ АНАЛИТИЧКИ ПРОБЛЕМ  
ИНСТРУМЕНТИМА ФИРМЕ**



- ГАСНА ХРОМАТОГРАФИЈА
- ТЕЧНА ХРОМАТОГРАФИЈА
- АТОМСКО-АПСОРПЦИОНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈА
- UV/VIS СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈА
- NMR И EPR СПЕКТРОМЕТРИЈА

**ЗА СВА ДЕТАЉНА ОБАВЕШТЕЊА  
МОЛИМО ОБРАТИТЕ СЕ НА:**

**УНИВЕРЗАЛ  
ООУР IV UNITRADE  
11000 БЕОГРАД  
Мајке Јевросиме 51  
тел.: 011/320-901 лок. 162  
телекс: 12333**





*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 енглјском, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језыкaх. Рукописи стaтjа просим направљaтjа по следуюћему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемиију, Природно-математички факултет, почт. јакшк 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоймосћ годовој подписки 70 доллaров США (или в любой другой конвертируемой валютe, по курсу). Оплата осущесствлется через предприятие „Југословенска књига”, почт. јакшк 36, 11001 Белград, Југославија.

**Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR**

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

**Rédacteur de ce numéro: TEODOR AST**

**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. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČE-  
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

## XXVI Саветовање хемичара СР Србије

1. Неорганска хемија . . . . .	3
2. Органска хемија . . . . .	18
3. Физичка хемија . . . . .	25
4. Електрохемија . . . . .	37
5. Аналитичка хемија . . . . .	44
6. Биохемија . . . . .	50
7. Хемијско инжењерство . . . . .	56
8. Текстилно инжењерство . . . . .	64
9. Заштита животне средине . . . . .	66
Индекс аутора Саветовања . . . . .	74

## CONTENTS

## 26th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society

1. Inorganic chemistry . . . . .	79
2. Organic chemistry . . . . .	92
3. Physical chemistry . . . . .	98
4. Electrochemistry . . . . .	108
5. Analytical chemistry . . . . .	114
6. Biochemistry . . . . .	119
7. Chemical engineering . . . . .	124
8. Textile engineering . . . . .	131
9. Environmental protection . . . . .	133

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

UDC 54:66

GHDBAX 49 (2) 1-74 (1984)

YU-ISSN 0017-0941

*Srpsko hemijsko društvo*

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК**

**ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА**

**BULLETIN**

**БЕОГРАД**

**DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

PHYSICAL SCIENCE

JUN 25 1984

**БЕОГРАД LIBRARY**

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 2 NO



**БЕОГРАД**

**1984**

*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 шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне индустријске 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.

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, Б. 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. ШЕПАНОВИЋ

SEPARATION AND IDENTIFICATION OF SEROTONIN, 5-HYDROXY-  
YINDOLEACETIC ACID, L-DOPA, METHYLDOPA AND CARBIDOPA  
BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY ON SILICA GEL

GORDANA A. MILOVANOVIĆ and MOHAMAD AZZAM SEKHETA

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 13 September 1983)

A thin-layer chromatographic method on silica gel is described for the separation and identification of serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa. A solvent system consisting of *n*-butanol-*n*-amyl alcohol-dioxane-acetone-2.5 mol dm<sup>-3</sup> acetic acid (50:20:10:15:5) is proposed. Identification was performed by the use of ninhydrin, for serotonin and 5-hydroxyindoleacetic acid, and *p*-dimethylaminobenzaldehyde, for L-dopa and its derivatives.

Since serotonin, its metabolite 5-hydroxyindoleacetic acid, as well as L-dopa and its derivatives, methyl-dopa and carbidopa, represent important physiologically active substances, their analysis in biological material is of special interest. However, chemical similarity of the aforementioned substances imposes the problem of their separation.

For the separation of serotonin from 5-hydroxyindoleacetic acid in mixture with catechols and indoles, different chromatographic methods are developed, liquid chromatography with fluorimetric or amperometric detection<sup>1-3</sup>, HPLC with electrochemical detection<sup>4-6</sup> and ion exchange<sup>7</sup> being mainly used. For the separation of L-dopa from serotonin HPLC with electrochemical detection<sup>8</sup> and ion exchange<sup>9</sup> are also used.

On the other hand thin-layer chromatography has so far been little applied, mostly for the separation of some of the aforementioned substances from catecholamines and some other biogenic amines. Thus, serotonin was separated from a number of biogenic amines<sup>10</sup>, from dopamine, adrenaline and noradrenaline<sup>11</sup>, and from adrenaline and noradrenaline<sup>12,13</sup>, respectively, whereas 5-hydroxyindoleacetic acid and L-dopa were separated from mixtures of catecholamines, their metabolites and serotonin metabolites<sup>14,15</sup>.

As no attempt has been made to separate serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa, in this paper we propose thin-layer chromatography on silica gel, taking into account the simplicity of this method.

EXPERIMENTAL

TLC separations were carried out with silica gel H (Type 60, E. Merck, Darmstadt, F. R.G.). Chromatographic plates (20 × 20 cm and 13 × 20 cm) were coated with 300 μm thick layers; a mixture of 35 g of silica gel and 85 cm<sup>3</sup> of water was sufficient for coating 5 or 8 plates,

respectively; the coated plates were dried in the air overnight. Solutions of investigated substances were chromatographed in parallel with their mixtures. These solutions were applied to plates by means of capillary tube (2.5  $\mu$ l) and the spots were dried in the air. The development was carried out in commercial tanks for 20 cm plates, for 1.15 — 4 h, at 20° C.

For the detection of serotonin and 5-hydroxyindoleacetic acid, a solution of 0.2 g of ninhydrin in mixture of *n*-butanol and 10% acetic acid (95:5) was used. After spraying, the plates were dried at 105° for 10 min. Serotonin and 5-hydroxyindoleacetic acid appeared as violet and orange spots, respectively. For the detection of carbidopa, the plates were sprayed with 1% solution of *p*-dimethylaminobenzaldehyde in 5% hydrochloric acid, giving rise to lemon-yellow spots. L-dopa and methyl-dopa were detected by means of a neutral or slightly alkaline solution of the same reagent (the latter was neutralized with sodium hydroxide); L-dopa and methyl-dopa appeared as yellowish-brown and greyish-violet spots, respectively.

TABLE I. Solvent systems used for the separation of serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa by TLC on silica gel H

No.	Composition	Proportion (v/v/v)
1	<i>n</i> -Butanol-acetone-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	60:20:20
2	<i>n</i> -Butanol-acetone-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	70:20:10
3	Amyl alcohol-acetone-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	70:25:5
4	<i>n</i> -Butanol-dioxane-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	70:20:10
5	<i>n</i> -Butanol-amyl alcohol-dioxane-acetone-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	50:20:10:15:5
6	Amyl alcohol-acetone-dioxane-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	70:15:10:5
7	<i>n</i> -Butanol-acetone-dioxane-2.5 mol dm <sup>-3</sup> acetic acid	70:15:10:5

Solvent systems for the development and reagents for the detection were prepared with *p. a.* chemicals.

Solutions of serotonin-creatinin sulphate (Fluka), L-dopa (MSD), methyl-dopa (Pharmacochemical Works, Budapest) and carbidopa (MSD), respectively, were  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>.

TABLE II.  $R_f$  values obtained for the TLC separation of serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid L-dopa, methyl-dopa and carbidopa on silica gel

Substance	$R_f \times 100$						
	1	2	3	4	5	6	7
Serotonin	72	56	44	28	73	38	76
5-Hydroxyindoleacetic acid	95	87	98	84	84	70	94
L-Dopa	55	33	14	18	11	15	20—30*
Methyl-dopa	65	38	21	33	18	23	43
Carbidopa	90	83	93	36—81*	34	65	90

\* In the case of diffuse zones the  $R_f$  values of both ends of the spots are given.

## RESULTS AND DISCUSSION

For the chromatographic separation of serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa, a great number of solvent systems was examined, and those which afforded the best results are given in Table I.  $R_f$  values obtained by the use of the solvent systems given, are presented in Table II. As seen, by the use of solvent systems 4 and 7 diffuse zones were obtained for carbidopa and L-dopa, respectively. Except in the case of solvent system 5, carbidopa

and 5-hydroxyindoleacetic acid exhibit only slightly different  $R_f$  values. On the basis of these results it can be concluded that the best separation of all the investigated compounds was achieved with solvent system 5 (Fig. 1).

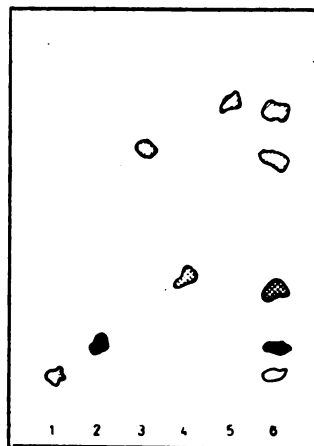


Figure 1. TLC of L-dopa (1), methyl-dopa (2), carbidopa (3), serotonin (4), 5-hydroxyindoleacetic acid (5) and their mixture (6) on silica gel H. Solvent system: *n*-butanol — amyl alcohol — dioxane — acetone — 2.5 mol dm<sup>-3</sup> acetic acid (50 : 20 : 10 : 15 : 5).

*Acknowledgement.* The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

#### ИЗВОД

ОДВАЈАЊЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЈА СЕРОТОНИНА, 5-ХИДРОКСИИНДОЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ, L-ДОПА, МЕТИЛДОПА И КАРБИДОПА ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ СИЛИКА-ГЕЛА

ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ И МОХАМАД АЗАМ СЕХЕТА

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, 11001 Београд*

Описана је метода за одвајање и идентификацију серотонина, 5-хидроксииндолсирћетне киселине, L-допа, метилдопа и карбидопа, применом хроматографије на танком слоју силика-гела. За одвајање је предложен систем растварача који садржи *n*-бутанол-амил алкохол-диоксан-ацетон-2,5 mol dm<sup>-3</sup> сирћетну киселину (50:20:10:5). Идентификација је вршена нинхидрином (серотонин и 5-хидроксииндолсирћетна киселина) и *p*-диметиламинобензалдехидом (L-допа и деривати).

(Примљено 13. септембра 1983)



## REFERENCES

1. G. M. Anderson, J. G. Young, D. K. Batter, *J. Chromatog.* **223**, 315 (1981)
2. G. M. Anderson, J. G. Young, D. J. Cohen, *Ibid.* **228**, 155 (1982)
3. D. D. Koch, P. T. Kissinger, *Ibid.* **164**, 441 (1979)
4. L. Semerdjian-Rouquier, *Ibid.* **218**, 663 (1981)
5. H. Svendsen, T. Greibrokk, *Ibid.* **213**, 429 (1981)
6. D. E. Mais, P. D. Lahr, T. R. Bosin, *Ibid.* **225**, 27 (1981)
7. R. A. Wall, *Ibid.* **60**, 195 (1971)
8. A. Shum, M. J. Sole, G. R. Van Loon, *Ibid.* **228**, 123 (1982)
9. T. Seki, *Ibid.* **207**, 286 (1981)
10. N. Seiler, M. Weichmann, *Ibid.* **28**, 351 (1967)
11. E. Bancher, J. Washuetti, P. Reidere, H. Stachelberger, *Wien. Tieraerztl. Monatsschr.* **62**, 232 (1975)
12. S. E. Hansen, C. J. Hedeskov, *Acta Endocrinol. (Copenhagen)* **66**, 820 (1977)
13. S. Ebrahimian, J. Paul, *Microchim. J.* **26**, 127 (1981)
14. E. Dworzak, H. Huck, *J. Chromatog.* **61**, 162 (1971)
15. A. Vahidi, D. V. S. Sankar, *Ibid.* **43**, 135 (1969).

STEREoisomeric PYRANOCOUMARINS (KHELLACTONE ESTERS),  
PYRANO- AND FURANOCHROMONES FROM *PEUCEDANUM*  
*AUSTRIACA* (JACQ)

MILUTIN STEFANOVIĆ, SLOBODAN MLADENOVIĆ, MIODRAG ĐERMANOVIĆ,  
SLAVIŠA MATIĆ\*, ILIJA KRSTANOVIĆ\*\* and LJILJANA KARANOVIĆ\*\*

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, \*Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O. Box 146, YU-11001 Belgrade, and \*\*Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đufina 7, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 16 September 1983)

The plant species *Peucedanum austriaca* (Jacq) (fam. *Umbelliferae*), collected on Stolovi Mountain (W. Serbia), contained three isomeric pyranocoumarin esters 1—3 (khellactones esterified in positions 3' and 4' with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid), pyranochromone 4 and furanochromone 5. Alkaline hydrolysis of 1, 2 and 3 afforded only two glycols, *cis* and *trans*-khellactones 6 and 7, respectively. This data and the corresponding stereochemistry involved are discussed.

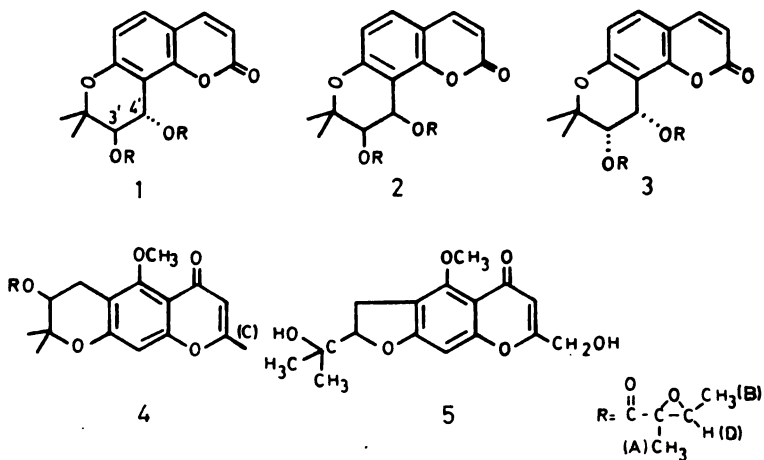
In addition to essential oils, furanocoumarins and pyranocoumarins are characteristic constituents of a great number of species of the family *Umbelliferae* (subfam. *Apicidae*). Many polyacetylenic compounds, especially C-17 polyines, aromatic acids, flavonoids, phenol derivatives (including polyphenols), and pyrones, triterpenes, sesquiterpene lactones, sapogenins, alkaloids, mucic acids and sugars were also isolated<sup>1</sup>. It was also established that certain coumarins isolated from the family *Umbelliferae* exhibit specific and strong physiological activities, such as toxicity for fishes, photosensitizing, spasmolytic, vasoconstrictive, hemorrhagic and other activities. In this paper we report the occurrence of some new constituents (3, 4, and 5) belonging to these series and the stereochemical relationship between the khellactone esters 1, 2, and 3.

## RESULTS

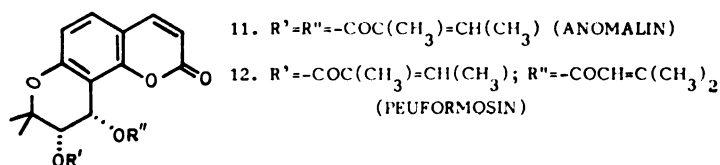
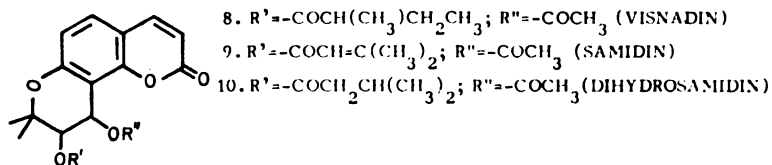
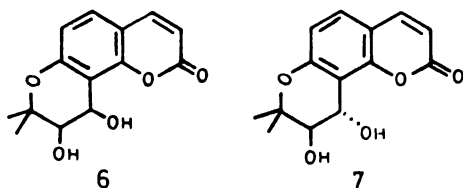
The plant species *Peucedanum austriaca* (Jacq) from the genus *Peucedanum* has not been extensively investigated in the past. Crowden *et al.*<sup>2</sup> isolated from this plant rutin, quercetin and kempherol, the well known flavones, while Kozowska *et al.* reported isolation of 7-( $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-5-hydroxy-2-methylchromone<sup>3</sup>. Although no mention of the existence of pyrano- and furanocoumarins (which, similar to sesquiterpene lactones, can be also considered as chemotaxonomic units) in this plant could be found in the literature, the occurrence of these active principles could be anticipated based on the known finding that these structural units, oxidized in different positions and esterified with various acids, are charac-

teristic for the genus *Laserpitium*. Thus, a more thorough investigation of *Peucedanum austriaca* (Jacq) seemed to us appropriate and justified.

SUBSTANCES (1-5) ISOLATED FROM PEUCEDANUM AUSTRIACA (JACQ)  
(UMBELLIFERAE)



STEREOISOMERIC KHELLACTONES OBTAINED BY ALKALINE HYDROLYSIS OF  
NATURAL ESTERS (1-3)



Scheme 1

By a simplified procedure regularly employed in our laboratories<sup>4,5</sup> (see Experimental), from the purified extract of *Peucedanum austriaca* we isolated

by column chromatography over  $\text{SiO}_2$  five crystalline substances (1—5) whose structures were identified mainly by interpreting their spectroscopic data (UV, IR, NMR and MS), but also some simple chemical transformations.

The fraction eluted with a benzene-ether (8 : 2) mixture afforded a mixture of three crystalline products (TLC) (1—3), having the same molecular formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_9$  (elemental analysis and mass spectrum). The substance 1 has a melting point of  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21.5} + 20.5^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). The presence of the coumarin portion in the molecule was indicated by the UV spectrum: [UV (MeOH) : 207 nm (22,770), 295 nm (7260) and 326 nm (11,220)]. The stretching vibrations in the IR spectrum at 1760 and  $1740\text{ cm}^{-1}$  were the proof for the presence of the ester carbonyl and the  $\gamma$ -pyrone ring. Further, absorptions at 1630, 1610, 1570 and  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspond to the  $\text{C} = \text{C}$  bond, and the bands at 1260 and  $855\text{ cm}^{-1}$  to  $\text{C} - \text{O}$  vibrations. The NMR spectrum (Table I) and the mass spectrum of product 1 both support that this compound is a dihydropyrano coumarin derivative, namely the ester of khellactone with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid<sup>6</sup>. The mass spectrum (probe) 70 eV,  $m/e$  rel. int. : 458 [ $\text{M}^+$  (70)], 400 (13), 343 (28), 342 (4), 245 (93) and 228 (100%).

The second product 2 has a melting point<sup>6</sup> of  $180^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} + 78^\circ$  ( $c = 0.46$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); UV (MeOH): 217 nm (14,160), 293 nm (7940); and has an almost identical IR spectrum as the product 1 : 1760,  $1740\text{ cm}^{-1}$  vibrations for  $\text{C} = \text{O}$ , 1630, 1615, 1580, and  $1500\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C} = \text{C}$ , and slight differences are observed only in the  $1300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  region (peaks at 1270, 860,  $855\text{ cm}^{-1}$ ). Mass spectrum (MS) : 458 [ $\text{M}^+$  (39)], 400 (17), 343 (16), 245 (76), 228 (100%).

The substances 1 and 2, with almost identical physical and spectroscopic data, were also isolated from the plant species *Laserpitium archangelica* Wulf and were identified as esters of the glycol khellactones 6 and 7 (dihydropyrano coumarin derivatives with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid residues on C-3' and C-4'). It was also suggested that they were *cis-trans* stereoisomers<sup>1</sup>.

The third stereoisomer 3 is now reported for the first time. It melts at  $163^\circ$ , and has specific rotation  $[\alpha]_D^{21} - 70^\circ$  ( $c = 0.52$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); UV (MeOH) : 218 nm (1276), 295 nm (9050), 327 nm (13,460). IR spectrum : 1770 and  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{O}$ ), 1620, 1580, 1570 and  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{C}$  double bond), 1260 and  $857\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} - \text{O}$  vibrations). MS : 458 [ $\text{M}^+$  (36)], 400 (13), 343 (27), 342 (26), 245 (89), 228 (100%)\*.

The NMR spectra of all three compounds 1—3 are tabulated in Table I\*\*.

It can be seen that characteristic protons under the ester groups on C-3' and C-4', i.e. at both asymmetric centres, are located at 5.40 and 6.63 ppm in 1, at 5.42 and 6.60 ppm in 2, and at 5.48 and 6.70 ppm in 3, respectively. They appeared always as doublets with the same coupling constant of  $J = 5\text{ Hz}$  ( $a_e'$ , i.e. axial-quasiequatorial coupling in the dihydropyrane ring system). Since the cou-

\* For all three stereoisomers (1, 2, and 3) the base peak ( $m/e$ ) of 228 mass units represents a molecular ion ( $\text{M}^+ 458$ ) minus two 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid residues ( $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$ )

\*\* See monography on spectroscopic data (UV, IR, NMR) of coumarins, chromones and xanthones: M. E. Perel'son, J. H. Sheinker and A. A. Savina, „Spektry i Struchenie Kumarinov, Khromonov i Ksantonov”, Ed. „Medicina”, Moscow 1975; R. D. H. Murray and P. H. Cabel, „Infrared Studies of Chromones”, *Tetrahedron*, 25, 5819—51 (1969).

TABLE I. NMR Spectral data of compounds 1-5\*

	C-3	C-4	C-5	C-6	C-8	C-3'	C-4'	C-5'	C-2'	C-1''	CH <sub>2</sub> (A)	CH <sub>2</sub> (B)	H(D)	CH <sub>2</sub> (C)	-OCH <sub>3</sub>	OH	-CH <sub>3</sub>	
1	6.20d <i>J</i> =9.5	7.66d <i>J</i> =9.5	7.46d <i>J</i> =8.5	6.81d <i>J</i> =8.5		5.40d <i>J</i> =5	6.63d <i>J</i> =5	1.35s 1.41s	1.56s	1.45d <i>J</i> =5	1.47d <i>J</i> =5	3.03q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.08q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	2.98q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.03q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11			
2	6.19d <i>J</i> =10	7.62d <i>J</i> =10	7.41d <i>J</i> =8	6.81d <i>J</i> =8		5.42d <i>J</i> =5	6.60d <i>J</i> =5	1.40s	1.51s	1.31d <i>J</i> =5.5	1.41d <i>J</i> =5.5	3.03q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.03q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.05q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.03q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11			
3	6.28d <i>J</i> =9.5	7.69d <i>J</i> =9.5	7.48d <i>J</i> =8.5	6.88d <i>J</i> =8.5		5.48d <i>J</i> =5	6.70d <i>J</i> =5	1.48s	1.60s	1.43d <i>J</i> =5	1.43d <i>J</i> =5	3.12q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	3.12q <i>J</i> =5.5 <i>J</i> =11	2.85q <i>J</i> =5 <i>J</i> =10	2.25s <i>J</i> =5	3.85s		
4	5.91s				6.36s	5.11t <i>J</i> =5.5	2.89q <i>J</i> =5.5	1.41s	1.46s	1.30d <i>J</i> =5				2.25s	3.85s			
5	6.21s				6.38s		3.25m <i>J</i> =9	4.71t <i>J</i> =9	1.25s 1.36s					3.90s	3.2	3.2	4.46	3.33

\* Run at 60 MHz in CDCl<sub>3</sub> on a Varian 60A instrument with TMS as internal standard.

pling constants are same for all three compounds (1-3), in this particular case they could not be used as diagnostic for elucidation of the proposed *cis-trans* isomerism on the asymmetric centres, C-3' and C-4'.

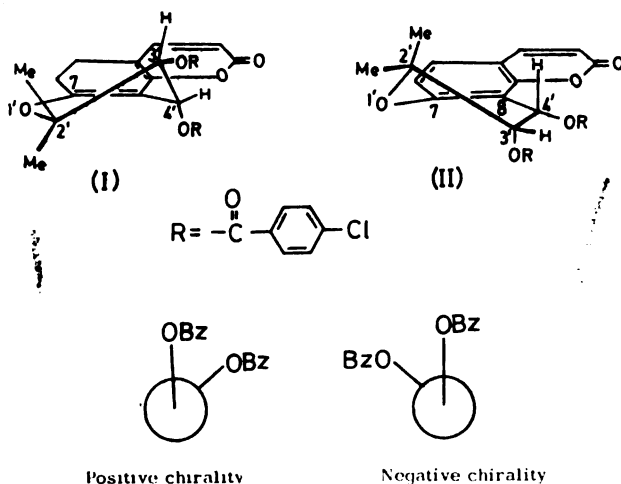
However, when different acid residues are used as esterifying moieties of 3' and 4' OH functions of khellactones the situation is somewhat different. Thus, Lemmich *et al.*<sup>8</sup> have shown for a number of khellactone derivatives that in case of *cis* isomers the coupling constant between C-3' and C-4' protons is always the same (amounting 5 Hz), while in case of *trans* derivatives,  $J_{3'-4'}$  it ranges from 3.0 to 6.9 Hz (Table II)\*:

TABLE II

Compound	$\delta$ -values (ppm) for <i>gem</i> -dimethyl groups	$J_{3'-4'}$	Solvent
<i>trans</i> -khellactone	1.31 and 1.51	6.9 <sup>a</sup>	CDCl <sub>3</sub>
<i>trans</i> -diacetylkhellactone	1.38 and 1.46	4.4	CDCl <sub>3</sub>
<i>trans</i> -diseneciolykhellactone	1.33 and 1.43	3.5	CDCl <sub>3</sub> and CCl <sub>4</sub>
<i>trans</i> -methylkhellactone	1.40 and 1.48	3.0	CDCl <sub>3</sub>
<i>cis</i> -khellactone	1.41 and 1.44	5.0 <sup>a</sup>	CDCl <sub>3</sub>
<i>cis</i> -diseneciolykhellactone	1.40	5.0	CCl <sub>4</sub>
pterixin	1.42	5.0	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -3'-acetoxy-4'-seneciolyoxy-3',4'-dihydroseselin	1.39	5.0	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -methylkhellactone	1.43	5.0	CDCl <sub>3</sub>

a) Hydrogen of the hydroxyl group replaced by deuterium.

The fact that coupling constants  $J_{3'-4'}$  for the *cis* isomers are always 5 Hz, indicates that these molecules always occupy only one conformation, and this was also confirmed by the application of the dibenzoate chirality rule and by NMR analysis conducted by other authors<sup>11</sup>. Namely, Yamada *et al.*<sup>11</sup>, excluded the possibility of the equilibrium between two *cis* conformations for the derivatives of *cis*-khellactones, and established that these derivatives are in conformation I of the two possible conformations.



\*Some differences are also observed in the coupling constants of the *gem*-dimethyl groups at the position C-2'.

As can be seen, in conformation I the C-3' atom is above the plane of the molecule and, therefore, C-3' and C-4' substituents have a positive chirality. For the *cis*-di-*p*-chlorobenzoyl khellactone the circular dichroism curve (CD curve) has a positive Cotton effect, and this can be used as a proof that the di-benzoate is only in conformation I, thus excluding the possibility of the conformation equilibrium proposed by Lemmich *et al.*<sup>8</sup> On the contrary, in conformation II the C-3' substituent is below the plane thus causing the negative chirality.

On the other hand, since the coupling constants in case of *trans*-khellactones (Table II) vary, it may be concluded that depending on the nature of esterifying groups, various distorted conformations are possible which force the angle between the C-3' and C-4' protons to vary. Also, for the *trans*-di-*p*-chlorobenzoylkhellactone, a negative Cotton effect has been established<sup>11</sup>.

As shown in Scheme I, 1, 2 and 3 represent esters of glycol, known as khellactone<sup>7</sup>, esterified, in our case, with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid. The esters of khellactone 6, but with some other acids, such as acetic,  $\beta,\beta$ -dimethylacrylic, isovaleric,  $\alpha$ -methylbutyric and angelic acids, have been already isolated from many plant species<sup>7-9</sup>. Some of them, isolated from the plant species *Ammi visnaga* L. (Umbelliferae) and named visnadin 8, samidin 9 and dihydrosamidin 10, have been shown to be mixed esters of the khellactone 6 with acetic acid at C-3', and with  $\alpha$ -methylbutyric,  $\beta,\beta$ -dimethylacrylic and isovaleric acids at C-4<sup>7</sup>.

Schroeder and coworkers<sup>7</sup> have also established that during alkaline hydrolysis of visnadin 8 and samidin 9 epimerization occurs only on C-4', and thus a mixture of (+)-*cis* 6 and (-)-*trans*-khellactones 7 is obtained.

Further, mainly on the basis of optical properties and oxidation reactions, the same authors<sup>7</sup> assigned the 3' (S), 4' (S) absolute configurations to natural khellactone esters visnadin 8 and samidin 9. These results were opposed by the work of Lemmich *et al.*<sup>8</sup> who converted by hydrogenolysis visnadin 8 into lomatin which is known to have an R absolute configuration at C-3'. Since in this reaction only the ester group on C-3' reacted, they proposed the 3' (R), 4' (R) configuration for (+)-*cis*-khellactone and the 3' (R), 4' (S) configuration for (-)-*trans*-khellactone. As a conclusion, these authors suggested that all natural esters of khellactone had (+)-*cis*-configuration ( $\beta,\beta$ ), with the exception of anomalin 11 and peuformosin 12 (Scheme I), which are ester derivatives of (-)-*cis*-khellactone, and, therefore, have 3' (S), 4' (S) ( $\alpha,\alpha$ ) configuration. Unfortunately, neither anomalin 11 nor peuformosin 12 have been subjected to hydrolysis experiments<sup>10</sup>.

In order to establish some correlation between Schroeder's research<sup>7</sup> and our work, we subjected our dextrorotatory esters 1 and 2 to hydrolysis. The alkaline hydrolysis was performed either in dioxane-water solution or by heating on a water bath with aqueous 5% KOH\* and afforded, in both cases mixtures of *cis* and *trans*-khellactones (as oils) having specific rotations ranging from +20 to +28° and, therefore, an estimated ratio of *cis* : *trans*-khellactones of about 50 : 50. Both mixtures were separately chromatographed on SiO<sub>2</sub> columns and yielded pure (+)-*cis*-khellactone 6, melting at 173—174°,  $[\alpha]_D^{19} + 88^\circ$  [lit.<sup>7</sup> mp, 174—175°,  $[\alpha]_D^{20} + 80.9^\circ$ ], and pure (-)-*trans*-khellactone 7, melting at 185°

\*Methanolysis with epimerization at C-4' occurred if hydrolysis was effected in methanol solution.

$[\alpha]_D^{19} -22.3^\circ$  [lit.<sup>1</sup> mp 185—186°,  $[\alpha]_D^{21} -18^\circ$ ]. Thus, results obtained are in full agreement with Schroeder's hydrolysis of visnadin and are taken as a final proof for the configurations assigned to esters 2 and 3 in Scheme 1.

Now, what is the configuration of the third isomer 3 melting at 163°? The specific rotation measured ( $[\alpha]_D^{20} -70^\circ$ ) suggests that this product might be an optical antipode\* of the ester 2 and, therefore, a tentative configuration shown in Scheme 1, (similar to configurations of anomalin 11 and peuformosin 12) has been ascribed to this isomer [with *cis* ( $\alpha,\alpha$ ) orientations of the substituents on the two carbon atoms of the dihydropyrane ring]. Bearing in mind the results obtained in the hydrolysis of the esters 1 and 2, we hoped that alkaline hydrolysis of the isomer 3 would afford the mixture of the two new khellactones, one with (–)-*cis*-3' (S), 4' (S) and the other with (+)-*trans*-3' (S), 4' (R) configuration.

However, alkaline hydrolysis of 3, effected under similar conditions as with the esters 1 and 2, afforded an oil with specific rotation of +25°, which after chromatography on a SiO<sub>2</sub> column, and elution with the benzene-ether 9 : 1 and 8 : 2 mixtures, gave two crystalline colourless products. The first melted at, 180°  $[\alpha]_D^{20} +90.6^\circ$ , and the second at 192°,  $[\alpha]_D^{20} -29.3^\circ$ . Both products had molecular formulas of khellactone, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, and gave no depression of melting points when mixed with authentic samples of 6 and 7, respectively. We also prepared the corresponding diacetates (Py/Ac<sub>2</sub>O) which had closely comparable melting points and specific rotations with those reported in literature for diacetates of khellactones 6 and 7<sup>7</sup>. Thus, the configuration of the ester 3 has not been confirmed in these hydrolysis experiments, and affirmative data which would eventually support this configuration is yet to be found.\*\*

In addition to the natural esters of khellactones with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid (1, 2 and 3), continued elution of the column with the benzene-ether (1 : 1) mixture furnished another crystalline colourless substance, melting at 122°,  $[\alpha]_D^{24} -33.5^\circ$ , of the molecular formula C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>. This substance had the following spectral characteristics: UV spectrum  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  210 nm (22,390), 235 nm (22,190), 257 nm (19,950) and 285 nm (9550), these maxima being diagnostic for  $\gamma$ -pyrone and aromatic rings; IR spectrum: 1750, 1730 (ester C=O), 1680 ( $\gamma$ -pyrone), 1660, 1620, 1450, 1400 (C=O), 1260, 1020, 850 (C—O) cm<sup>-1</sup>; Mass spectrum: 338 [M<sup>+</sup> (57)], 289 (10), 272 (25), 257 (100); NMR spectrum (60 MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm) : 5.91 (1H, s, C-3), 6.36 (1H, s, C-8), 5.11 (1H, t,  $J = 5.5\text{Hz}$ , C-3'), 2.89 [1H, q,  $J = 5.5\text{Hz}$ ], CH<sub>3</sub> (B)], 2.25 [3H, s, CH<sub>3</sub> (C)], 2.85 [1H, q,  $J = 5\text{Hz}$ , H (B)], 3.85 [3H, s, C-5 (OCH<sub>3</sub>)].

This spectral data helped to identify this substance as a dihydropyrano-chromone derivative shown by formula 4 in Scheme 1. It should be noted that

\*In these configuration considerations the influence of the two other asymmetric centers on the carbon atoms which are building units of the oxirane ring of the ester moiety has not been taken into account, because it is strongly believed that these two chiral centres can not significantly contribute to the total rotation power of the molecule. On the other hand, optical antipodes were not isolated yet from one single plant species.

\*\*Our X-ray crystallographic analysis<sup>12</sup> confirmed the absolute configuration of the khellactone ester 2 (Fig. 1) of a melting point 180°,  $[\alpha]_D^{25} + 78.3^\circ$ , as 3'(R), 4'(R), ( $\beta,\beta$ ), such being in accordance with the statement of Yamada *et al*<sup>11</sup> based on CD studies. Unfortunately, the crystals of the two other lactones 1 and 3 were not suitable for X-ray crystallographic studies, so the whole problem could not be definitively solved by this exact method.



in this compound the C-3' position of the pyrane moiety is also esterified with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid, like in the naturally occurring khellactone esters 1, 2 and 3.

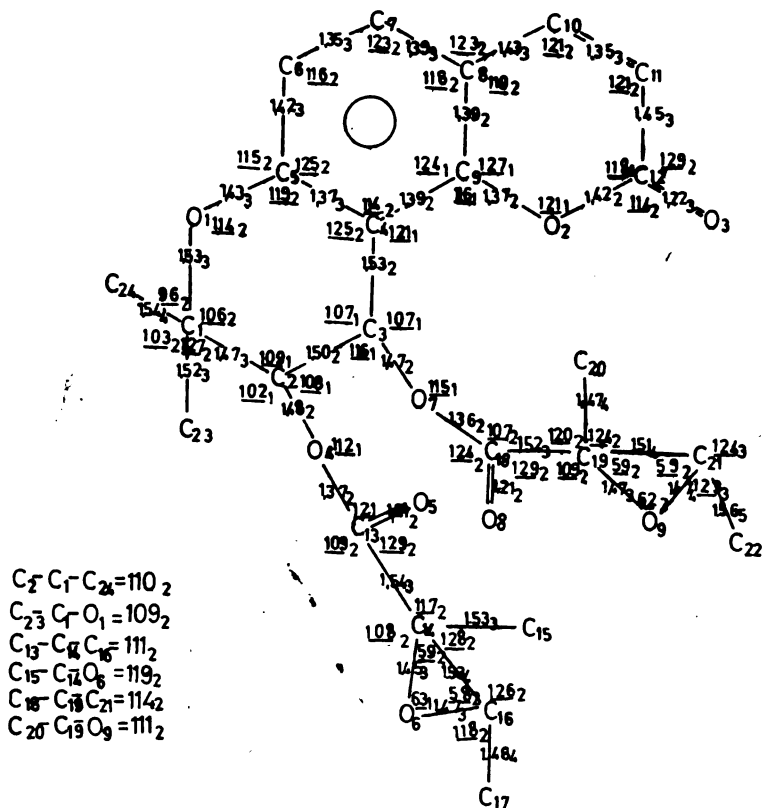


Fig. 1. Crystal structure, bond distances and angles of pyranocoumarin 2. The compound crystallized from ethanol in space group  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1.0602$  nm,  $b = 1.5033$  nm,  $c = 1.4754$  nm,  $Z = 4$ . The intensities of 2287 independent reflexions were collected on a SYNTEX PI automatic diffractometer (MoK $\alpha$ )  $\Omega$ -scan,  $2\theta = 60^\circ$ . The structure was solved by direct methods using the program SHELX<sup>18</sup> and refined (only nonhydrogen atoms) to a final  $R$  value of 12.4% for 1123 reflexions with  $J > 2.5 \sigma(I)$ .

Finally, by elution with acetone, a crystalline product melting at  $112^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{26} + 78^\circ$  was obtained. For this compound the following spectral evidence was collected: UV spectrum  $\lambda_{max}^{MeOH}$  210 nm (16,595), 255 nm (14,790), 301 nm (14,450); IR spectrum: 1670 ( $\gamma$ -pyrone), 1630, 1590 (C=C), 1175 and 1105 (C—O)  $cm^{-1}$ ; Mass spectrum: 306 [ $M^+$  (100)], 291 (10), 277 (8), 273 (12), 247 (63), 229 (61); NMR spectrum  $\delta$  (ppm): 6.21 (1H, s, C-3), 6.38 (1H, s, C-8), 3.25 (2H, m, C-4'), 4.71 (1H, t,  $J = 9$  Hz, C-5'), 3.90 [3H, s, C-5 (OCH<sub>3</sub>)], 1.25 and 1.36 [6H, s, *gem.* CH<sub>3</sub> (A)], 4.46 [2H, m, -CH<sub>2</sub> (B)]. Molecular formula was C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (mass spectrum and elemental analysis).

The signals assigned to primary and tertiary hydroxyl groups, located at 3.20 and 3.33 ppm, disappeared after shaking the NMR sample with D<sub>2</sub>O.

As expected, acetylation of this compound with Py/Ac<sub>2</sub>O afforded the mono-acetate, which failed to crystallize and gave the NMR signals  $\delta$  (ppm) at: 6.21 (1H, s, C-3), 6.58 (1H, s, C-8), 3.30 (2H, d,  $J = 9$ Hz, C-4'), 4.80 (1H, t,  $J = 9$ Hz, C-5'), 3.96 [3H, s, C-5 (OCH<sub>3</sub>)], 1.25 and 1.35 [6H, s, *gem.* CH<sub>3</sub>(A)], and 2.16 (3H, s, OAc). Based on this evidence, this compound was identified as a dihydrochromone derivative depicted by formula 5 in Scheme I. The chromone derivatives 4 and 5 have not been described in the literature<sup>9</sup>.

## EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer Model 337 (in KBr pellets or in CCl<sub>4</sub> solutions) and UV spectra in MeOH on a Perkin-Elmer instrument Model 137. NMR spectra were taken on a Varian A60A spectrometer in CDCl<sub>3</sub>, using tetramethylsilane (TMS) as internal standard (chemical shifts are given in  $\delta$  values and coupling constants in Hz, symbols *s*, *d*, *q* and *m* indicating singlet, doublet, quartet, multiplet, respectively). Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Thin-layer chromatography was performed on silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and heating the plates to 100°. Column chromatography was performed on the silica gel (0.05–0.20 mm) and elution was effected with petroleum ether, benzene, ether, their mixtures and acetone. Specific rotations were determined in CHCl<sub>3</sub> solutions.

The plant species *Peucedanum austriaca* (Jacq), (collected on Stolovi Mountain, W. Serbia on 6 Aug. 1976, voucher No. 60878, was air-dried and milled. 4.25 kg of the aerial parts of the plant were dipped into CHCl<sub>3</sub> and left to stand at room temperature for 48 h. After filtration, the CHCl<sub>3</sub> extract was evaporated under reduced pressure, the extraction was repeated once again, and CHCl<sub>3</sub> extracts were combined. 750 ml of water were added to 163 g of crude extract previously dissolved in 750 ml of hot EtOH. The conc. solution of lead diacetate (35 g of Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> in 35 ml of H<sub>2</sub>O) was added, the solution heated to boiling, left at room temperature for 3 h, and finally filtered through Celite. By a distillation under diminished pressure, the solution was reduced to one half of its original volume and was afterwards extracted with chloroform. After elimination of CHCl<sub>3</sub>, a brown oil remained (30 g) which was chromatographed on a silica gel column (750 g) and the substances 1 to 5 were finally obtained, after repeated chromatography, and crystallization from ethanol.

Substances	Melting points °C	Specific rotations [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Elemental analysis
1	210	+20.5	Found: C, 62.28; H, 5.61 Calc. for: C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> (458.46): C, 62.88; H, 5.72
2	180	+78.3	Found: C, 62.89; H, 5.62 Calc. for: C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> (458.46): C, 62.88; H, 5.72
3	163	-70	Found: C, 62.32; H, 5.61 Calc. for: C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> (458.46): C, 62.88; H, 5.72
4	122	-33.5	Found: C, 64.43; H, 6.43 Calc. for: C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> (388.42): C, 64.94; H, 6.23
5	112	+79	Found: C, 62.93; H, 6.06 Calc. for: C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> (306.31): C, 62.74; H, 5.92

*Alkaline hydrolysis of the khellactone ester 2 to the stereoisomeric khellactones 6 and 7*

0.65 g of ester 2 was hydrolyzed with 15 ml of 5% of aq. KOH by heating on a water bath for 2 h, and the brown solution after cooling, was acidified with dil.  $H_2SO_4$ , and extracted with chloroform. After evaporation of the solvent, 0.12 g of oil was obtained with the specific rotation of  $+23.6^\circ$  ( $c = 0.06$ ,  $CHCl_3$ ), which represent about 50—50 of khellactones 6 and 7. The oil, insoluble in benzene, was dissolved in  $CHCl_3$ , and chromatographed on a  $SiO_2$  column (0.063—0.2 mm), formed in benzene. By elution with benzene, benzene : ether (9 : 1 and 9 : 2), two crystalline substances were obtained, first, recrystallized from benzene, melted at  $173—174^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} + 88.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ) and was identified as the (+)-*cis* khellactone 6. The second crystalline substance melted at  $185^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} - 22.3^\circ$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ) and was identified as the (–)-*trans* khellactone 7. (lit. <sup>7</sup>  $174—175^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 80.9^\circ$  for 6, and  $185—186^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ$  for 7).

*Acetylation of khellactones 6 and 7 obtained from the ester 2*

Glycol, khellactone 6, melting at  $173^\circ$  (10 mg) was acetylated with acetic anhydride and pyridine by heating on a water bath for 3 h. After adding few drops of water, the solvents were removed with heptane under reduced pressure, and the crystalline diacetate obtained, melting at  $133^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 17.6^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ). (lit. <sup>7</sup>  $132—134^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} - 17.4^\circ$ ).

The second khellactone 7, melting at  $185^\circ$ , gave under the same experimental conditions the diacetate, melting at  $160^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18.5} - 9.2^\circ$  (lit.<sup>7</sup>  $162—163^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} - 8.4^\circ$ ).

*Alkaline hydrolysis of khellactone ester 3*

0.32 g of crystalline glycol ester 3 were heated with 10 ml of 5% aqueous KOH for 2 h. Dark colourless solution was cooled and acidified with 10%  $H_2SO_4$ , and extracted with chloroform. The  $CHCl_3$  solution was dried, the solvent evaporated under reduced pressure, and 140 mg of a dark oil was obtained, which was chromatographed on a  $SiO_2$  column. The elution with the mixture benzene-ether (9 : 1 and 8 : 2) gave colourless crystalline substances, the first melting at  $180^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 90.6$  ( $c = 1$ ,  $CHCl_3$ ), and the second, melting at  $192^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 29.3^\circ$  ( $c = 1$ ,  $CHCl_3$ ). These substances were identified a stereoisomeric 6 and 7 (lit.<sup>7</sup>  $174—175^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 80.9^\circ$ , 6 and  $185—186^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} - 18^\circ$  for 7).

*Acetylation of khellactones 6 and 7 obtained from the ester 3*

The crystalline product 6, melting at  $180^\circ$ , was dissolved in pyridine and acetic anhydride and heated on a water bath for 3 h. Few drops of water were added and by adding *n*-heptane several times, the liquid was removed under reduced pressure. The residue was filtered through  $SiO_2$ , and washed with the mixture of benzene-ether (8 : 2). On evaporation of solvents the crystalline diacetate was obtained, melting at  $128^\circ$   $[\alpha]_D^{18} - 15.4^\circ$  ( $c = 1$ ,  $CHCl_3$ ) which was identified as diacetate of khellactone 6 (lit.<sup>7</sup> mp.  $132—134^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} - 17.4^\circ$ ).

The second khellactone 7, gave under the same experimental conditions a diacetate, melting at  $160^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18.5} - 9.2^\circ$  (lit.<sup>7</sup> mp.  $162—163^\circ$   $[\alpha]_D^{21} - 8.4^\circ$ ).

\*

*Acknowledgments.* The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Fund for financial support. They thank also Mrs. R. Tasovac for the analyses and the botanist Ž. Joksimović for selecting the species of *Peucedanum austriaca* (Jacq).

## ИЗВОД

## СТЕРЕОИЗОМЕРНИ ПИРАНОКУМАРИНИ (КЕЛЛАКТОНСКИ ЕСТРИ) ПИРАНО-И ФУРАНОХРОМОНИ ИЗ PEUCEDANUM AUSTRIACA (JACQ)

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ,  
 СЛАВИША МАТИЋ\*, ИЛИЈА КРСТАНОВИЋ\*\* и ЉИЉАНА КАРАНОВИЋ\*\*

Хемijski институт Природно-математичког факултета, Београд, \*Капедра за органску хемију Фармацеутског факултета, Београд и \*\*Лабораторија за кристалологију Рударско-геолошког факултета, Београд

Из пречишћеног хлороформског екстракта биљне врсте *Peucedanum austriaca* (Jacq) (Umbelliferae), изоловани су хроматографијом на стубу силикагела, пет кристалних безбојних супстанци 1 — 5. Супстанце 1, 2 и 3 идентификоване су на основу спектроскопских података (UV, IR, NMR, MS) и неких хемијских трансформација, као деривати дихидропиранокумарина, и то као естри гликола келлактона (6, 7) и 2,3-епокси-2-метил-бутерне киселине (епоксидоване ангеличне киселине). Супстанце 4 и 5 нису до сада биле описане у литератури.

(Примљено 16. септембра 1983)

## REFERENCES

1. R. Hegnauer, „*Chemotaxonomie der Pflanzen*”, Band VI. pp. 554—627, Birkhäuser Verlag, Basel & Stuttgart 1973; „*Flora SR Srbije*”, ed. M. Josifović, Knjiga V, SANU Beograd 1973; D. Simonović, „*Botanički rečnik*”, pp. 344—347, SANU, Beograd 1959
2. R. K. Crowden, J. B. Harborne, V. H. Heywood, *Phytochemistry* 8, 1963 (1969)
3. V. Kozowska, A. Zheleva, T. Pungarova, *Symp. Pap. 1st Inter. Conf. on Chem. and Biochem. of Biol. Active Natural Products*, Varna, 1981, p. 114
4. M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, D. Jeremić, *Glasnik Hem. društva, Beograd* 42, 639 (1977)
5. T. A. Geissman, R. Turley, *J. Org. Chem.* 29 2555 (1965)
6. F. Bohlmann, W. Thefeld, *Tetrahedron Letters* 3577 (1970)
7. H. D. Schroeder, W. Benzene, O. Halpern, H. Schmid, *Chem. Ber.* 92, 2338 (1959)
8. J. Lemmich, P. A. Pedersen, R. E. Nielsen, *Tetrahedron Letters* 3365 (1969); J. Lemmich, E. Lemmich and B. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 20, 2497 (1966)
9. A. Zheleva, L. B. Ivanova, S. L. Spassov, *Z. Naturforsch.* 26b, 113 (1971); A. Zheleva, M. M. Mahandru and L. B. Ivanova, *Phytochemistry* 15, 209 (1976); J. Reisch, S. A. Khaled, K. Szendrei, I. Novak, *Ibid.* 14, 1889 (1975)
10. K. Nata, M. Kosawa, Y. Ikeshiro, K. Yen, *J. Pharm. Soc. Japan* 88, 513 (1968); [*Chem. Abstr.* 68, 10231u (1968); *Ibid.* 69, 96521u (1968)]
11. Y. Yamada, Chau-Shin-Hsu, R. Igushi, M. Sutuki, Hong-Yen Esu, Yuh-Pan Chen, *Tetrahedron Letters* 2513 (1974)
12. I. Krstanović, Lj. Karanović, M. Stefanović, M. Đermanović, *XVIII Conference of the Yugoslav Center for Crystallography*, Plitvice, 1983, abstracts p. 40
13. G. Sheldrick, „*SHELX*” *System of Computer Programs*, University of Cambridge, Cambridge 1975.



## RELATIONSHIP BETWEEN ENTHALPIES OF SOLUTION AND THE EMPIRICAL POLARITY PARAMETER $E_T(30)$ OF THE SOLUTE AND OF THE SOLVENT

ZOJA ILIĆ, ZORAN MAKSIMOVIĆ and CHRISTIAN REICHARDT\*

*Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia and \*Fachbereich Chemie der Philipps — Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Germany*

(Received 4 October 1983)

The enthalpies of solution at infinite dilution of several homologous aliphatic series of compounds in different nonaqueous solvents are correlated with the empirical parameter of solvent polarity,  $E_T(30)$ . This correlation is generally linear for tri-*n*-alkyl phosphates, di-*n*-alkyl ketones, *n*-alkyl-methyl ketones, di-*n*-alkyl ethers, and *n*-alcohols as solutes. The slopes of these lines indicate that the interaction between the functional groups of solutes and solvents are a consequence of the electron-donor ability of the solute and the types of the solvents.

When thermodynamic data for alkyl compounds are considered, it is assumed that simple additivity rules can be applied to the component groups. The enthalpies of solution at infinite dilution,  $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ , are one of the most interesting variables to correlate, since they reflect the solute-solvent interactions for associated and nonassociated solvents. It is well known that enthalpies of solution are a combination of endothermic effects (molecular separation of the solute and cavity formation) and exothermic effects (solute-solvent interactions and structural changes in the solvent).

The use of solution enthalpies data is usually more straightforward than that of heats of mixing, since the accuracy of the  $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$  results is unlikely to be seriously hampered by the fact that not all of the contributing factors could be evaluated satisfactorily.

Attempts are usually being made to understand solvent effects in terms of the polarity of the solvent. This property is not easy to define, and involves physical solvent properties such as the dielectric constant, the dipole moment, or the refractive index. Hence, from a more practical point of view, it seems reasonable to treat solvent polarity in terms of the overall solvation capability of a solvent which is, in turn, being determined by the sum of all its molecular properties responsible for the solute-solvent interaction.

The determination of more than thirty different empirical parameters of solvent polarity, based on an equal number of different solvent-dependent reference processes, gave the same number of different solvent polarity scales. The spectrophotometrically determined parameter that was chosen in this paper are the  $E_T(30)$ -values<sup>7,15</sup>.  $E_T(30)$ -values are the transition energies derived from

the longest-wavelength solvatochromic absorption band of 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate („diphenyl betaine”) in solvents of different polarity. It is believed that the use of this betaine dye as solvent polarity indicator results from some peculiar properties of this dye<sup>7</sup>:

— it exhibits a large permanent dipole moment of about 15 D, suitable for the registration of dipole-dipole and dipole-induced dipole interactions,

— it possesses a large polarizable  $\pi$ -electron system, consisting of 44  $\pi$ -electrons, suitable for the registration of dispersion interactions,

— and with the phenolic oxygen atom it exhibits a highly basic electron-pair donor centre suitable for hydrogen bond interactions with protic solvents.

The application of solvent polarity parameters is based on the assumption that the nature of the solute-solvent interactions in the reference process used to establish a solvent scale is similar to those influencing the reaction under study.

A high  $E_T(30)$ -value corresponds to high solvent polarity, i.e. the solvent has a high solvating ability.

The  $E_T(30)$ -values are known for more than 200 organic solvents and for many binary solvent mixtures<sup>7</sup>.

The introduction of empirical parameters of solvent polarity makes only use of the simple, qualitative empirical rule that similar compounds react in similar ways, and that similar changes in the reaction medium produce similar changes in the reactivity of the compounds.

While correlations of polarity parameters with other properties of the pure solvent such as refractive index, polarizability parameters, etc., have been thoroughly investigated, the correlation of polarity parameters with enthalpies of solution is mostly unknown.

The discussions in this paper are based primarily on the results from a series of calorimetric measurements reported earlier from these authors, but results from other recent calorimetric studies have also been included. All  $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$ -values used refer to 298.15 K.

## RESULTS AND DISCUSSION

The enthalpies of solution at infinite dilution and empirical parameters of polarity for the investigated systems are summarized in Tables I and II.

The solutes used are: as *tri-alkyl phosphates* (TAP) trimethyl (TMP), triethyl (TEP), tri-*n*-propyl (TPP), and tri-*n*-butyl phosphate (TBP); as *di-alkyl ketones* (DAK) dimethyl (DMK), diethyl (DEK), di-*n*-propyl (DPK), and di-*n*-butyl ketone (DBK); as *di-alkyl ethers* (DAE) diethyl (DEE); di-*n*-propyl (DPE), di-*n*-butyl (DBE), and di-*n*-amyl ether (DAmE); as *alkyl methyl ketones* (AMK) dimethyl (DMK), ethylmethyl (EMK), *n*-propylmethyl (PMK), *n*-butylmethyl (BMK), and *n*-pentylmethyl ketone (PenMK); as *n-alcohols* methanol (CH<sub>3</sub>OH), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), *n*-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), *n*-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), *n*-pentanol (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH), and *n*-hexanol (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH). Our measurements of the enthalpies of solution were carried out in such a way that no concentration de-

pendence was observed, therefore, the measured enthalpies were regarded as those at infinite dilution,  $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$

TABLE I. Infinite dilution enthalpies of solution in several solvents,  $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$  [kJ mol<sup>-1</sup>] and empirical parameters of solvent polarity,  $E_T(30)$  [kJ mol<sup>-1</sup>]<sup>7</sup>.

Solute	Solvent	<i>n</i> -Hexane	Tetrachloromethane	Benzene	Chloroform	Dimethylformamide	Cyclohexane
	$E_T(30)$	129.3	136.0	144.4	163.6	189.3	130.5
TMP	182.4	18.11 <sup>1</sup>	4.40 <sup>1</sup>	3.43 <sup>1</sup>	-15.61 <sup>8</sup>	0.17 <sup>3</sup>	
TEP	174.5	11.50	0.80	-0.46	-20.79	0.40	
TPP	169.4	8.34	-1.42	-1.88	-23.14	1.52	
TBP	165.7	6.70	-3.72	-3.30	-26.15	3.32	
DMK	176.6	7.53 <sup>1</sup>	1.67 <sup>1</sup>	1.00 <sup>1</sup>	-8.74 <sup>2</sup>		
DEK	166.1	5.10	0.88	-0.12	-9.16		
DPK	162.8	2.52	0.46	-0.25	-9.37		
DBK	156.9	2.39	0.12	-0.96	-9.96		
DEE	144.8	1.19 <sup>4</sup>	-1.92 <sup>4</sup>	0.34 <sup>4</sup>	-8.91 <sup>2</sup>		
DPE	142.2	0.88	-1.80	0.96	-7.61		
DBE	139.7	0.69	-1.68	2.15	-5.52		
DAmE	137.2	0.57	-1.57	3.48	-4.19		
DMK	176.6						9.74 <sup>5</sup>
EMK	172.9						8.20
PMK	172.0						7.11
BMK	167.8						6.75
PenMK	172.0						6.80

TABLE II. Infinite dilution enthalpies of solution in several solvents,  $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$  [kJ mol<sup>-1</sup>] and empirical parameters of solvent polarity,  $E_T(30)$  [kJ mol<sup>-1</sup>]

Solute	Solvent	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Dimethylsulphoxide	Acetonitrile	Nitromethane	Propylencarbonate	3-Methylsulpholane
	$E_T(30)$	182.9	183.3	188.4	192.6	193.8	195.1	210.0
CH <sub>3</sub> OH	232.3	-2.34	-0.59	-1.42	5.94	9.50	6.28	5.69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	217.2	-0.46	1.26	1.21	7.99	11.89	8.46	7.78
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	212.2	0.42	2.09	2.55	9.50	13.73	9.50	9.04
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	210.1	1.05	2.93	3.98	10.55	15.32	10.59	9.96
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	205.5	1.88	3.77	5.40	11.59	16.99	11.60	10.72
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	204.3	2.59	4.60	6.78	12.56	18.04	12.64	11.64

Lindenbaum *et al.*<sup>3</sup> have presented sets of enthalpies of solution of tri-*n*-alkyl phosphates in *N,N*-dimethylformamide (DMF). They have calorimetrically measured the enthalpies of solution of TAP in DMF, when the final concentration of phosphates was about 0.03 mol kg<sup>-1</sup>, and assumed that their data at the single phosphate concentration required no correction in respect to infinite dilution.

Della Gatta *et al.*<sup>5</sup> have determined the enthalpies of solution for homologous aliphatic ketones in cyclohexane at solution concentrations of about  $5 \times 10^{-4}$



mol kg<sup>-1</sup>, a concentration range in which the measured enthalpies can probably be assumed to be „infinite dilution enthalpies”.

Krishnan and Friedman<sup>6</sup> reported data for the heats of solution of *n*-alcohols in several solvents. The solute concentrations were below 10<sup>-2</sup> mol kg<sup>-1</sup>, so that the solute-solute interaction can be neglected. Rouw and Somsen<sup>8</sup> reported the enthalpies of solution of several alcohols in *N,N*-dimethylformamide, the final concentrations ranged from 5 × 10<sup>-3</sup> to 15 × 10<sup>-3</sup> mol kg<sup>-1</sup>; they are in reasonable agreement with the values reported by Krishnan and Friedman<sup>6</sup>.

The standard enthalpies of solvation are defined as

$$\Delta H_{\text{solv}}^0 = \Delta H_{\text{soln}}^{\infty} - \Delta H_{\text{vap}}^0 \quad (1)$$

where  $\Delta H_{\text{vap}}^0$  is the enthalpy of vaporization of the solvent.

The plots of  $\Delta H_{\text{solv}}^0$  as a function of the number of carbon atoms in the alkyl chain are linear for various alkyl compounds: e.g. alcohols<sup>9</sup>, carboxylic acids<sup>10</sup>, amines<sup>11</sup>, amides<sup>12</sup>, dialkyl sulfoxides<sup>13</sup>, and ethylene glycol derivatives.

The fact that the enthalpies of solution at infinite dilution are not a linear function of the number of carbon atoms for all investigated systems, can be taken as an indication that nonspecific contributions to the nonideal behaviour must be only of minor importance.

We have found that the enthalpies of solution of all investigated homologous aliphatic series change linearly with the empirical parameter of solvent polarity,  $E_T(30)$ . These linearities are most easily understood if it is assumed that in all of those solvents, the solute alkyl chains are extended so that in the most probable conformation they do not overlap. In that case, the effect of adding one more CH<sub>2</sub> group to the chain is additive, and, therefore, the slope of the line for the solvent represents the contribution of this methylene group.

Using least squares analysis, a straight line may be formulated as

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\infty} = \text{slope} \cdot E_T(30) + \text{intercept} \quad (2)$$

The slopes, intercepts, and correlation coefficients for all studied systems are reported in Tables III and IV.

TABLE III. Slopes, intercepts, and correlation coefficients,  $r$ , for the systems under study.

Solvents	$E_T(30)$ [kJ/mol]	Solutes								
		TAP			DAK			DAE		
		slope	intercept	$r$	slope	intercept	$r$	slope	intercept	$r$
<i>n</i> -Hexane	129.3	0.692	-108.56	0.993	0.281	-42.14	0.951	0.081	-10.61	0.981
Tetrachloro- methane	136.0	0.457	-79.02	0.957	0.080	-12.54	0.995	-0.046	4.78	0.999
Benzene	144.4	0.398	-69.38	0.993	0.098	-16.25	0.995	-0.418	60.70	0.987
Chloroform	163.7	0.614	-127.61	0.997	0.059	-19.22	0.967	-0.642	83.94	0.995
<i>N,N</i> -Dimethyl- formamide	183.3	-0.175	31.69	0.882						

TABLE IV. Slopes, intercepts, and correlation coefficients,  $r$ , for the systems under study.

Solvents	$E_T(30)$ [kJ/mol]	Solutes					
		AMK			<i>n</i> -Alcohols		
		slope	intercept	$r$	slope	intercept	$r$
Cyclohexane	130.5	0.344	-51.41	0.927			
<i>N,N</i> -Dimethyl- acetamide	182.9				-0.226	48.58	0.989
<i>N,N</i> -Dimethyl- formamide	183.3				-0.249	55.08	0.983
Dimethylsulphoxide	188.4				-0.416	91.20	0.982
Acetonitrile	192.6				-0.338	81.38	0.991
Nitromethane	193.8				-0.469	113.66	0.993
Propylene carbonate	195.1				-0.311	75.79	0.982
3-Methylsulpholane	210.0				-0.282	68.96	0.987

For the *n*-alcohol - solvent system, better values of the correlation coefficients could be obtained by eliminating the result obtained for methanol, and for the system alkylmethyl ketone - cyclohexane by eliminating the result obtained for *n*-pentylmethyl ketone.

The small deviation of methanol from the *n*-alcohol line is an example of the commonly observed „end effect” which may reflect a variation in the intrinsic hydrogen-bond donor strength in the beginning of a homologous series.

The results in Tables III and IV show that various correlation coefficients were obtained. To ascertain the precision of the above-mentioned values, we have adopted the following Reichardt's<sup>15</sup> criteria, which are based on the magnitude of the correlation coefficient  $r$ :  $r = 0.99 - 1.00$  excellent correlation,  $r = 0.95 - 0.99$ , satisfactory;  $r = 0.90 - 0.95$ , fair;  $r < 0.90$ , poor correlation. On the basis of these criteria, it can be seen that the linearity is poor, in the series TAP with *N,N*-dimethylformamide, it is excellent for nine systems, satisfactory for ten systems, and fair only for the system AMK - cyclohexane. In the case of poor linearity it is hard to say more because the discrepancy is scarcely larger than what might be expected from the errors in the calorimetric measurements.

Consideration of the reaction series (i.e. a group of reactions in each of which one of the reaction partners has its molecular structure slightly changed) of TAP, with different solvents, shows that the slope is positive except for the system TAP in *N,N*-dimethylformamide. The slope decreases with increase of the  $E_T(30)$ -values of the solvents, except for chloroform, which is considered as a protic solvent. The  $E_T(30)$ -value of chloroform is, in fact, a combined measure of solvent polarity and solvent hydrogen-bond donor ability.

For the systems DAK and AMK with different solvents, the slopes are positive and very similar for the solvents tetrachloromethane, benzene, and chloroform.

For the system DAE with different solvents, the slopes are negative except for the system DAE-*n*-hexane. The absolute value of the slopes increases with increasing  $E_T(30)$ -values of the solvents.

The differences between these three series of compounds cannot be regarded as significant owing to the small number of points from which the slopes are calculated.

As shown in Figure 1, the correlation between the enthalpies of solution of *n*-alcohols in various solvents at infinite dilution and the empirical parameter of solvent polarity,  $E_T(30)$ , is very good. The negative slopes increase with the increasing  $E_T(30)$ -value of the solvent, except for the systems with propylene

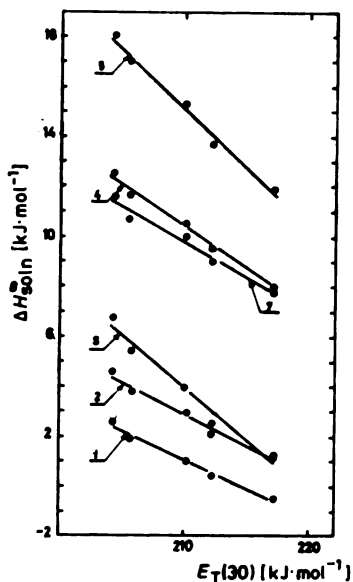


Fig. 1. Correlation between the enthalpies of solution of *n*-alcohols in six solvents at infinite dilution and the empirical parameter of solvent polarity,  $E_T(30)$ <sup>7</sup>. (1 — *N,N*-dimethylacetamide; 2 — *N,N*-dimethylformamide; 3 — dimethylsulphoxide; 4 — acetonitrile; 5 — nitromethane; 7 — 3-methyl sulpholane).

carbonate and 3-methyl sulpholane as solvents. In connection with this observation, it is important to note that these solvents have large dipole moments of 4.94 D and 4.30 D, respectively, as opposed to the others the dipole moments of which range from 3.46 to 3.97 D.

The linear correlation between the solvent polarity parameter  $E_T(30)$  and the enthalpies of solution at infinite dilution is so good, that this correlation can be used for the calculation of  $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$ -values.

*Acknowledgement.* The authors are grateful to Miss Marina Vilotijević, Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, for her careful correction of the English text.

## ИЗВОД,

ВЕЗА ИЗМЕЂУ ЕНТАЛПИЈА РАСТВАРАЊА И ЕМПИРИЈСКОГ ПАРАМЕТРА ПОЛАРНОСТИ  $E_T(30)$  РАСТВОРКА И РАСТВАРАЧА

ЗОЈА ИЛИЋ, ЗОРАН МАКСИМОВИЋ И ХРИСТИЈАН РАЈКАРТ

*Лабораторија за хемијску динамику и њроцеску шехнику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, ѓ. ѓр. 522, 11001 Београд и**\*Fachbereich Chemie der Filippis — Universitat, D-3550 Marburg/Lahn, BR Deutschland*

Енталпија растварања на бесконачном разблажењу неколико хомологих алифатичних серија у различитим неводеним растворима корелисане су са емпиријским параметром поларности,  $E_T(30)$ . Ова корелација је линеарна за триалкилфосфате, диалкилкетоне, алкилметилкетоне, диалкилетре и алкоhole као растворке. Нагиб ових правих линија указује да је интеракција између функционалне групе растворка и растварача последица електрон-донорске способности растворка и типа растварача.

(Примљено 4. октобро 1983)

## REFERENCES

1. Z. Ilić, Z. Maksimović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 23 (1981)
2. Z. Ilić, Z. Maksimović, *Thermochim. Acta* **53**, 251 (1982)
3. S. Lindenbaum, D. Stivensen, J. H. Rytting, *J. Solution Chem.* **4**, 893 (1975)
4. Z. Ilić, Z. Maksimović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 551 (1981)
5. G. Della Gatta, L. Stradella, P. Venturello, *J. Solution Chem.* **10**, 209 (1981)
6. C. V. Krishnan, H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.* **75**, 3598 (1971)
7. C. Reichardt in „*Molecular Interactions*“, H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas (eds.), Wiley, Chichester 1982, Vol. 3, pp. 241—282
8. A. C. Rouw, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 67 (1981)
9. D. M. Alexander, D. J. T. Hill, *Australian J. Chem.* **22**, 347 (1969)
10. J. Konicek, I. Wadso, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1541 (1971).
11. I. Wadso, *Ibid.* **16**, 479 (1962)
12. E. M. Arnett and D. R. McKelvey, „*Solute-Solvent Interactions*“, J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Eds., Marcel Dekker, New York 1969, Vol. 1, pp. 344—398
13. K. Kusano, J. Suurkuusk, I. Wadso, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 757 (1973)
14. J. M. Corkill, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1742 (1969)
15. C. Reichardt, „*Solvent Effects in Organic Chemistry*“, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.



## USE OF THE KINETIC FUNCTION IN EXTRACTION OF SOLIDS

ANDREI D. MINTCHEV and STOIMIR R. MINKOV

*Higher Institute of Chemical Technology, 1156 Sofia, Bulgaria*

(Received 10 October 1983)

A way is proposed to use the kinetic function in an extraction process, based on the relationships between the concentration in the liquid phase and time, with various parameters of carrying out the process. The invariance with respect to these parameters enables the calculation and governing of the process of extraction of solids. The method is illustrated by a particular extraction process.

To be able to calculate parameters of a particular extraction process, it is necessary to describe the kinetics of that process. It is possible to do the description using the standard and the characteristic functions<sup>1-3</sup>. The latter concern concrete parameters, employed when carrying out the process, such as the moisture content of the material and temperature, which have considerable effects. When the characteristic function is used, the hydromodulus also remains constant. To be able to calculate and govern a particular extraction process with alteration of these parameters, it is convenient to employ the kinetic function. It finds application in the dissolution of solid material because it is easily possible to determine the time for complete dissolution or the time for attaining saturation<sup>4</sup>. Its invariance with respect to a series of parameters has been established theoretically and confirmed experimentally as described in a number of papers<sup>5-8</sup>. The use of the kinetic function in the extraction of solids is hampered in finding the time for complete extraction which is infinite theoretically. Up to now, there are no data in the literature reporting on its application.

The purpose of the present paper is to furnish a way to the application of the kinetic function in the extraction of a solid material.

Conventionally, on experimenting one obtains data which show the alteration of the concentration in the liquid phase with time while the remaining parameters of the process are kept constant. These data are usually described with sufficient accuracy for practical use by equations of the type:

$$C_1 = A - B \exp(-H\tau) \quad (1)$$

where  $C_1$  is the concentration in the liquid phase,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $\tau$  — designates time, s, and  $A$ ,  $B$  and  $H$  are coefficients, obtained in the numerical determination of the relationship (1).

It is evident from the above equation that with  $\tau = \infty$ ,  $C_1 = A$ , if  $C_{1e}$  is the equilibrium concentration then  $C_1 \equiv C_{1e}$  could be written. For practical use, one should take finite time  $\tau = \tau_e$  at which equilibrium is practically established  $C_1 \approx \text{const.} \approx C_{1e}$ . To find this equilibrium time, it is necessary that

one assumes some value of  $B \exp(-H\tau)$  which is negligibly small as compared to  $A$ . If we express  $B \exp(-H\tau) = aA$ , it is necessary that  $aA \ll A$ . Then it is possible, with the value of  $aA$  thus assumed, to determine the conditional equilibrium time:

$$\tau_e = \frac{1}{H} \ln \frac{B}{aA}. \quad (2)$$

The equilibrium time thus defined enables the determination of the kinetic function:

$$\gamma = f(\bar{\tau}) \quad (3)$$

$$\gamma = 1 - \frac{C_1 G}{C_0} \quad (4)$$

$$\bar{\tau} = \tau / \tau_e \quad (5)$$

where  $\gamma$  is the kinetic function;  $\bar{\tau}$  designates the relative time;  $G$  is the hydromodulus,  $\text{m}^3/\text{kg}$ , and  $C_0$  signifies the initial concentration of the extractable component in the solid phase,  $\text{kg}/\text{kg}$ .

Using eqs (1), (2), (4) and (5), it is possible on the basis of a series of experimental curves  $C_1 = f(\tau)$  to determine the kinetic function (3). If for various values of some constant parameters the latter is a smooth curve, then it is invariant with respect to those parameters. The kinetic function obtained is referred to a constant hydromodulus. With confirmed invariance, it is possible to determine from the kinetic function the kinetic curves for arbitrary values of the invariant parameters which enables the governing of the process.

When it is desirable to operate with another hydromodulus, it is possible to determine the standard functions from the curves described by eq. (1). Then for the new hydromodulus one finds new curves of the same type by means of the standard functions deduced. A similar transition has been made by us<sup>9</sup>.

The way of using the kinetic function shown here may be illustrated by the extraction of processed pine needles (*Pinus silvestris* L) after their steam distillation, with the purpose of obtaining pine concrete. The processed pine needles had maximum moisture contents ( $w$ ) of about 60%.

Experiments were carried out with three initial moisture contents of 60, 40 and 20%; the temperature of the process was  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  the hydromodulus  $G = 0.017 \text{ m}^3/\text{kg}$ , petroleum ether was used as extracting agent, and the mixer had 7.5 revolutions per second. It has been confirmed that at this rate of stirring, the process is determined by inner diffusion. The experimental points  $C_1 = f(\tau)$  thus obtained are shown in Fig. 1. Equations of type (1) were deduced for these points:

$$C_1 = 1.70 - 1.68 \exp(-8.5 \times 10^{-4}\tau) \quad (w = 60\%) \quad (6)$$

$$C_1 = 2.00 - 1.69 \exp(-9.2 \times 10^{-4}\tau) \quad (w = 40\%) \quad (7)$$

$$C_1 = 2.30 - 2.00 \exp(-1.6 \times 10^{-3}\tau) \quad (w = 20\%) \quad (8)$$

The equations (6), (7) and (8) have mean arithmetic and maximal errors of  $\pm 3.0\%$ ,  $\pm 4.0\%$ ;  $\pm 5.6\%$ ,  $\pm 9.6\%$ ;  $\pm 3.9\%$ ,  $\pm 9.3\%$  respectively. The initial concen-

trations of  $C_0$  in eqs (6), (7) and (8), established experimentally are: 0.0495, 0.0553 and 0.0624 kg/kg.

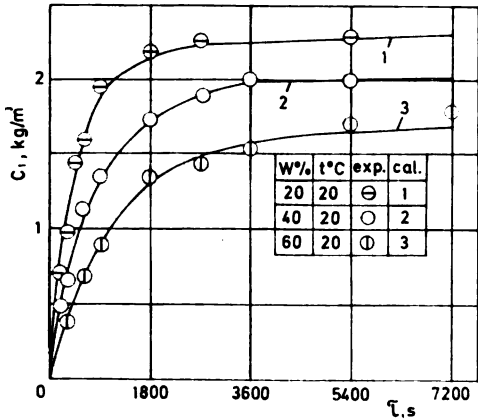


Fig. 1. Relationship between the concentration in the liquid phase and time, with various initial moisture contents of the material.

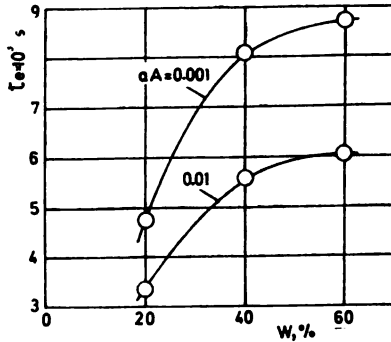


Fig. 2. Dependence of the conditional equilibrium time on the initial moisture content.

The equilibrium times, shown in Fig. 2 as a function of moisture content were calculated from the above equations according to expression (2). Using eqs (4)–(8) we determined the kinetic functions for values of  $aA = 0.01$  and  $aA = 0.001$ , shown by the points in Fig. 3 and Fig. 4, respectively. The following equations were numerically found for these relationships:

$$\gamma_1 = 0.390 + 0.610 \exp(-5.80 \bar{\tau}) \quad (aA = 0.01) \tag{9}$$

$$\gamma_2 = 0.391 + 0.609 \exp(-7.91 \bar{\tau}) \quad (aA = 0.001) \tag{10}$$

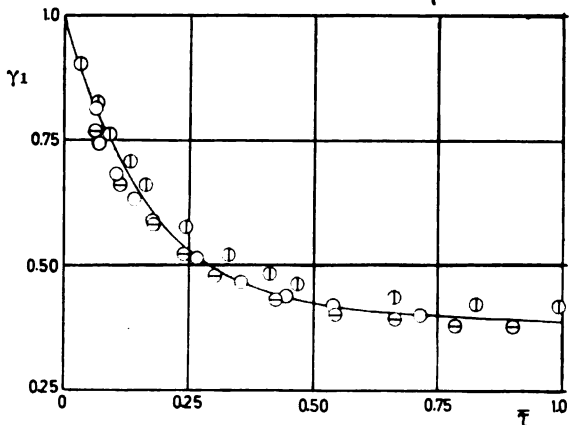


Fig. 3. The kinetic function calculated for  $aA = 0.01$ .

Equations (9) and (10) are presented by the curves in Fig. 3 and Fig. 4. From the shapes of these curves one can judge about their invariance with respect to the initial moisture of the material. Some preliminary experiments confirmed



the relatively smaller influence of the temperature of extraction within the range of  $20^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ . Consequently, we made an attempt to prove the invariance of temperature within this interval, employing relationships (9) and (10). According

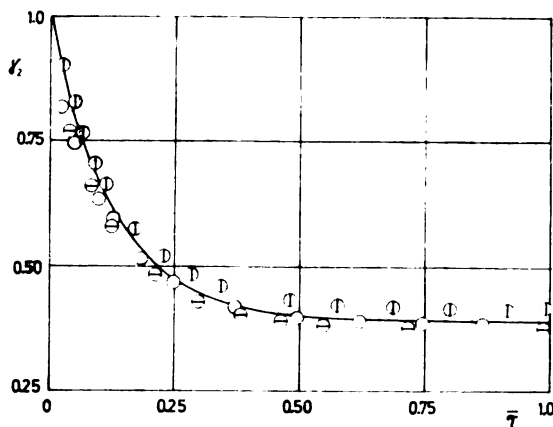


Fig. 4. The kinetic function calculated for  $aA = 0.001$ .

to the latter, we calculated  $\gamma = f(\bar{\tau})$  for  $w = 60\%$ ,  $t = 40^{\circ}\text{C}$  and  $w = 20\%$ ,  $t = 40^{\circ}\text{C}$ , determining experimentally the initial concentrations of  $C_0 = 0.0563$  kg/kg and  $C_0 = 0.0682$  kg/kg, respectively. In these calculations the equilibrium times were taken from Fig. 2 for  $aA = 0.01$ :  $\tau_e = 3400$  s,  $\tau_e = 6000$  s and  $aA = 0.001$ :  $\tau_e = 4840$  s,  $\tau_e = 8740$  s, respectively. Relationships  $C_1 = f(\tau)$  were calculated with these values. Experiments were carried out for the above conditions and the results obtained are shown by the points in Fig. 5. The same figure presents the calculated curves for both values for  $aA$ .

One can draw the conclusion from the results obtained that there exists invariance with respect to temperature. Furthermore, it is possible to describe the kinetics by a conditional time  $\tau_e$  which will serve to calculate and govern the process with various values of the invariant parameters (i.e. moisture content and temperature in the example shown).

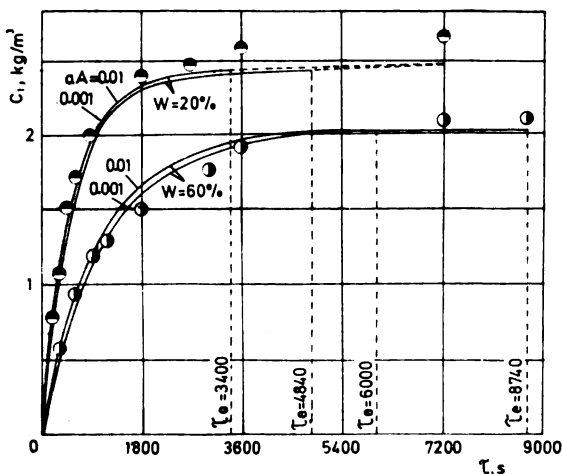


Fig. 5. A comparison between the calculated concentration in the liquid phase as a function of time and its experimentally obtained values.

## CONCLUSION

A way has been proposed, to use the kinetic function in the description and governing of extraction processes when some variable technological parameters are available (temperature, initial moisture content of the material), after their invariance has been established. On the basis of obtained experimental data on the alteration of the concentration in the liquid phase with time for different values of the varied technological parameters, an expression is given to determine the equilibrium (conditional) extraction time.

The kinetic function was found for the extraction of pine needles after their steam distillation, their initial moisture contents being 60, 40 and 20% while the temperature was 20° and 40°C. The results obtained proved the invariance with respect to these parameters, which is illustrated by Figs 3, 4 and 5. Using these experiments, a possibility is shown to describe the extraction process, employing the kinetic function, after the conditional time has been established.

## ИЗВОД

## КОРИШЋЕЊЕ КИНЕТИЧКЕ ФУНКЦИЈЕ У ЕКСТРАКЦИЈИ ЧВРСТОГ МАТЕРИЈАЛА

АНДРЕЈ Д. МИНЧЕВ и СТОИМИР Р. МИНКОВ

*Виши хемијско-технолошки институт, 1156 Софија, Бугарска*

У раду је предложен приступ за коришћење кинетичке функције у екстракционим процесима који се заснивају на функционалној зависности концентрације у течној фази и времена. Потврђена је инваријантност параметара кинетичке функције пружајући на тај начин могућност за коришћење кинетичке функције за прорачун процеса екстракције чврстог материјала. Примена предложеног приступа илустрована је у раду на једном одабраном примеру екстракције.

(Примљено 10. октобра 1983)

## REFERENCES

1. G. A. Axel'rud, V. M. Lysyanskii, „*Ekstragirovanie. Sistema tverdoe telo — zhidkost*”, Khimiya, Leningrad 1974, p. 100
2. A. Mintshev, G. Boyadjiev, I. Totev, S. Minkov, *Pharmazie* **37**, 803 (1982)
3. A. Minchev, D. Panova, S. Minkov, S. Nikolov, U. Manovska, *Farmatsiya (Sofia)* **32**, 33 (1982)
4. E. M. Vigdorichik, A. B. Sheinin, „*Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnykh protsessov rastvorenija*”, Khimiya, Leningrad 1971, p. 60
5. H. G. Schwartzberg, R. E. Treybal, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **7**, 1 (1968)
6. Y. V. Zundelevich, E. M. Vigdorichik, *Trudy Instituta Gipromikel'* **47**, 111 (1970)
7. J. J. Barker, R. E. Treybal, *A. I. Ch. E. J.* **6**, 289 (1960)
8. S. W. Middleman, *Ibid.* **11**, 750 (1965)
9. A. Minchev, S. Minkov, *Farmatsiya (Sofia)* **32**, 28 (1982).



REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA.  
VI. REACTION OF HYDROXYBENZENES AND NITRIC ACID (SODIUM  
NITRATE) IN PERCHLORIC ACID SOLUTION

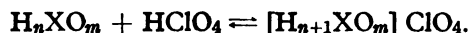
DRAGAN MARKOVIĆ, DRAGAN VESELINOVIĆ and MARINA KOSANIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 23 September 1983)

From density, viscosity and electric conductivity values as a function of 1,4-dihydroxybenzene concentration in 70% perchloric acid in a temperature range from 20° — 40°C, it was concluded that no reaction between the solute and solvent affects measured parameters. The same conclusion was drawn by investigation of phenol solutions. No interaction (except protonation) was found either by spectrophotometric investigation or other performed measurements. Spectrophotometry of the system phenol — nitric acid (sodium nitrate) in 70% perchloric acid, at 20°C, has shown formation of an *o*- and *p*-nitrophenol mixture at the nitric acid to phenol concentration ratio lower than 2. However, at higher nitrate concentrations 2,4-dinitrophenol was obtained.

Investigation of such media as pure strong acids and their concentrated water solutions have been attracting attention in the last two or three decades. In spite of this, literature data on perchloric acid, the strongest inorganic acid, are not so copious. Comprehensive data on its physico-chemical characteristics were published in 1949<sup>1</sup> and on its chemical behaviour in 1966<sup>2</sup>. The small complexing ability of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions has also been pointed out and, most often, ascribed to their perfect symmetry i.e. stability<sup>3</sup>. Considered as one of the strongest proton donors this acid was investigated from the point of view of protonation of many hydroxy- and alkoxybenzenes<sup>4-9</sup>. The prominent proton-donor ability of perchloric acid is evident from the fact that it can protonate many different molecules behaving as acids in aqueous solution:



In some cases, one water molecule is eliminated immediately after protonation, before solvation of protonated molecules:



It has also been shown that nitric acid is protonated by perchloric acid but the H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup> ion is unstable and decomposes to the nitronium ion and water<sup>10</sup>:



This means that nitric acid is ionized in the same way in both perchloric and sulphuric acids<sup>11</sup> and it follows, therefore, that NO<sub>2</sub><sup>+</sup> is an active nitrating agent in perchloric acid too. According to the literature<sup>12</sup> nitric acid — perchloric acid — water mixtures, containing up to 75 mole percent of water, readily nitrate

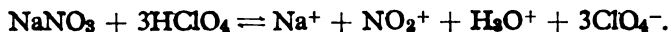
water-soluble aromatic compounds, and the nitric acidium ion,  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ , was claimed to be responsible for the nitration<sup>12</sup>. However, Bunton *et al.*<sup>13</sup> proved the nitronium ion as the sole nitrating agent. Similar results are obtained for nitration in aqueous perchloric acid — nitric acid mixtures.

A solid crystal phase, which appears in non-aqueous systems of these two acids, consists, according to some authors<sup>14-15</sup>, of nitronium perchlorate,  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ , and oxonium perchlorate,  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ , a mixture of unknown composition, whereas according to other opinions<sup>2</sup> it is the nitronium perchlorate hydrate,  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in which case:



excluding the presence of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{NO}_2^+$  ions.

Besides nitric acid, sodium nitrate was used in this work because it reacts in perchloric acid in the same way as all other metal salts and gives nitronium ions:



## EXPERIMENTAL

Densities of solutions were measured using a pycnometer with a long capillary neck and a ground glass stopper. The relative viscosity was determined by an Ostwald viscosimeter, and the electric conductivity in a cell according to Jones and Bollinger. All other details of measurements were the same as in our previous work<sup>16</sup>. The temperatures were controlled to  $\pm 0.05^\circ$  using a thermostat VEB Prüfgeräte Medingen. Spectrophotometric measurements were performed on a Cary 17D spectrophotometer. All the reagents used were of analytical grade, Merck or Kemika, Zagreb.

## RESULTS AND DISCUSSION

### a) Density, viscosity and electric conductivity measurements

Many different types of reactions between pure mineral acids or their aqueous solutions, and benzene derivatives are known<sup>8,9,17-19</sup>. It was interesting to see to what extent the interaction between perchloric acid and hydroxybenzenes affects the nitration in this medium. To this end measurements were carried out in the system 1,4-dihydroxybenzene — 70% perchloric acid and phenol — 70% perchloric acid. It was expected, by analogy with similar investigation in sulphuric acid<sup>16</sup>, that measurements could prove the existence of interaction between the acid and hydroxybenzenes.

The densities of 1,4-dihydroxybenzene solutions (0.1—0.5 mol dm<sup>-3</sup>) in 70% perchloric acid were determined at 20, 30 and 40°C. The density decrease is linearly dependent on the increase of hydroxybenzene concentration and temperature, due to the specific volume increase i.e. density additivity. Relative viscosities of these solutions were also determined under the same conditions. By using the logarithmic form of the Andrade equation,  $\ln \eta = \ln A + Q_\eta/RT$ , the graph of  $\ln \eta$  versus  $1/T$  was plotted and found linear. The activation energy

of viscosity,  $Q_\eta$ , calculated from the slopes of the obtained straight lines can be considered constant in the given temperature range, and very close to the value of 20 kJ for all solutions. This is opposite to the behaviour in phenol and 1,4-dihydroxybenzene solutions in sulphuric acid<sup>16</sup> and it has been concluded that no bonds between the solute and solvent are formed in the investigated solutions.

The electric conductivity was measured in 1,4-dihydroxybenzene solutions ( $0.05\text{--}0.6\text{ mol dm}^{-3}$ ) in 70% perchloric acid at 20°. In all the investigated cases the specific conductivity was  $0.2656 \times 10^2\text{ S m}^{-1}$ , i.e. the same as that of pure acid. This behaviour, also different from that in sulphuric acid<sup>16</sup>, confirms the above conclusion about the nonexistence of a new type of bond which would change the existing structure of reactants. Comparative investigations of  $0.25\text{ mol dm}^{-3}$  phenol solution have given similar results. The viscosity is constant in the observed temperature range and the specific conductivity is also  $0.2656 \times 10^2\text{ S m}^{-1}$ .

The spectra of phenol in both water and perchloric acid were recorded in the region from 200 to 430 nm. The phenol aqueous solution has two absorption bands<sup>20</sup>, primary ( ${}^1B_{1u}\text{--}{}^1A_{1g}$ ) with a maximum at 210 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 6200$ ) and a secondary band ( ${}^1B_{2u}\text{--}{}^1A_{1g}$ ) at 270 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 1570$ ). In 70% perchloric acid both bands are shifted to shorter wavelengths, the primary band to 206 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 6500$ ) and the secondary band to 265, whereby the absorption is decreased by about 30%, Fig. 1. A similar behaviour has been found for phenol solution in sulphuric acid<sup>21</sup>. Such a behaviour can be explained by a decrease of the electron donor effect of the hydroxyl group due to protonation of oxygen, i.e. displacement

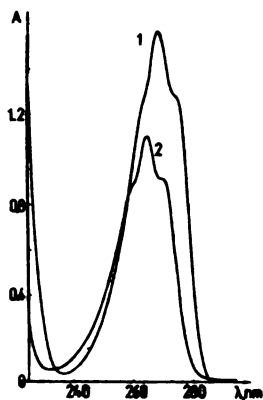


Fig. 1. The spectra of phenol: 1 — in water, 2 — in 70% perchloric acid.  $C_{\text{ph}} = 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$

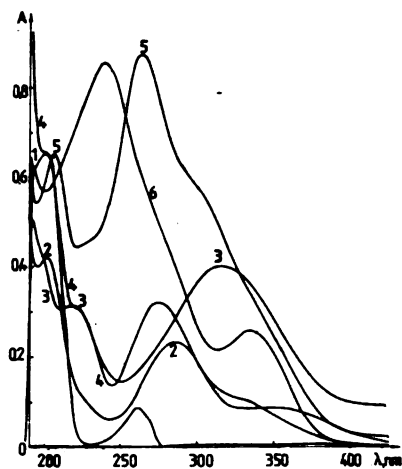


Fig. 2. The UV spectra of: 1 — phenol  $C = 1 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ , 2 — *o*-nitrophenol; 3 — *p*-nitrophenol, 4 — *m*-nitrophenol, 5 — 2,4-dinitrophenol, 6 — 2,4,6-trinitrophenol.  $C$  of all nitrophenols =  $5 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$

of the benzene bands can be ascribed to electron effects of the substituent groups<sup>20</sup> Arnett and Wu<sup>22</sup> suggest that light absorption in the secondary band region

should considerably decrease upon protonation of phenolic compounds. Opposite to this there is also an opinion that the protonation does not occur with phenols in 70% perchloric acid<sup>4</sup>, and the observed spectral changes are ascribed to the attracting effect of the electron deficient acidic environment on the  $\pi$ -electron system of benzene<sup>23</sup>. On the basis of our investigation<sup>24</sup> we firmly assert that phenol is protonated on the oxygen, as has been shown recently by use of <sup>13</sup>C NMR spectroscopy<sup>21</sup>.

Repeated recording of the phenol spectrum in 70% perchloric acid (recorded several hours after the first one) has not shown any change, thus proving the stability of the system.

b) *Spectrophotometric investigation of the system 70% HClO<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-HNO<sub>3</sub> (NaNO<sub>3</sub>)*

Since the above results of our investigation do not show reactions that could considerably affect the phenol nitration in perchloric acid (protonation on oxygen does not disrupt the  $\pi$ -electron system of the benzene ring), further investigations are performed with the aim to see the effect of the nitric acid or sodium nitrate addition, on the investigated system.

The spectra in 70% perchloric acid were recorded for those nitrophenols the formation of which was considered possible. The reagents used were: *o*-, *p*-, and *m*-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol and 2,4,6-trinitrophenol.

The stability of these spectra, tested for several hours, was found to be satisfactory. In Fig. 2 curves 2—6 represent the spectra recorded in the region from 200—430 nm, 2 hours after preparation of the solutions, at room temperature. Characteristics of these spectra are given in Table I.

TABLE I. Ultraviolet absorption characteristics of some nitrophenols

Compound	Primary band I		Primary band II		Secondary band	
	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$
Phenol	206	6500	—	—	265	900
<i>o</i> -Nitrophenol	285	6400	202	8400	352	1800
<i>p</i> -Nitrophenol	317	8000	220	6200	—	—
<i>m</i> -Nitrophenol	274	6400	220*	—	334*	—
2,4-Dinitrophenol	265	17500	206	13000	302*	—
2,4,6-Trinitrophenol	238	17100	—	—	334	5100

\*Wavelengths at which shoulders appear instead of absorption maxima.

Solutions were prepared with different nitric acid or sodium nitrate to phenol concentration ratios in 70% perchloric acid, and their spectra recorded under the same condition as for nitrophenols spectra. Since the results are almost the same for both nitric acid and sodium nitrate, only the latter are shown in Fig. 3.

The spectrum 1 in Fig. 3 shows a formation of 2,4-dinitrophenol at the sodium nitrate to phenol concentration ratio 2 : 1 (the corresponding curve in Fig. 2 is curve 5). Taking into account the positions of the absorption maxima of the spectra 2 and 3 in Fig. 3, and positions of the corresponding maxima in Fig. 2, it was concluded that a mixture of 2,4-dinitrophenol, *o*- and *p*-nitrophenol

is formed at a concentration ratio of 10 : 7, and a mixture of *o*- and *p*-nitrophenol only at a ratio 1 : 1. A maximum is observed at 297 nm in the spectrum 3 in Fig. 3 which could not be ascribed to any of the compounds listed in Table I. Its position being between *o*- and *p*-nitrophenol bands (285 and 317 nm respectively), this maximum is ascribed to the *o*- and *p*-nitrophenol mixture. This conclusion is proved by recording a spectrum for an equimolar mixture of *o*- and *p*-nitrophenol dissolved in 70% perchloric acid which has a maximum at nearly 300 nm, Characteristic absorption of phenol appears at a ratios lower than 1 : 1, Fig. 3

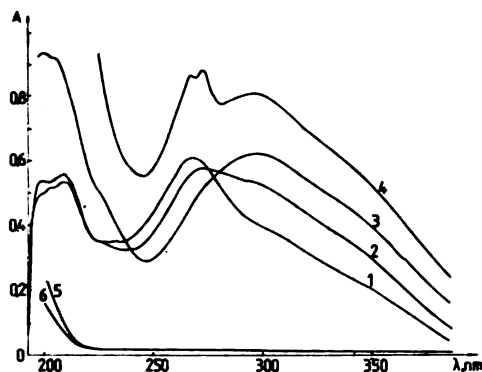


Fig. 3. The UV spectra of the  $\text{NaNO}_3$  ( $C_1$ ) :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $C_2$ ) mixture in 70% perchloric acid;  $C_1 : C_2$  concentration ratios are: 1 — 2 : 1, 2 — 10 : 7, 3 — 1 : 1, 4 — 1 : 4. Sodium nitrate concentration in all cases was  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

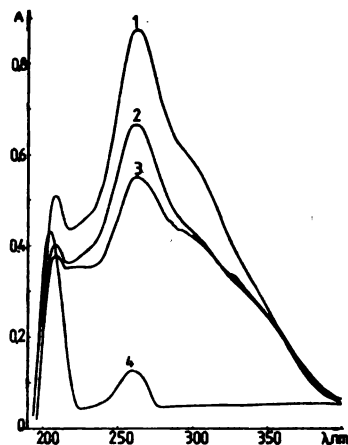


Fig. 4. The UV spectra of: 1 — 2,4-dinitrophenol solution  $C = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  in 70% perchloric acid. Phenol solution  $C = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  with 2 — nitric acid and 3 — sodium nitrate,  $C = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , 4 — phenol solution  $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

curve 4. As could be expected, there is no formation of 2,4,6-trinitrophenol under the given experimental conditions, even at a large excess of  $\text{HNO}_3$ . Yields of 2,4-dinitrophenol obtained by using nitric acid and sodium nitrate are approximately 76 and 63%, respectively. These values are results of absorbance measurements of the formed and commercial 2,4-dinitrophenol; the concentration of the latter was the same as that of phenol used for nitration, Fig. 4 curves 1, 2 and 3.

According to the results obtained by Deno *et al.*<sup>25</sup>, when added to 65–82% sulphuric acid ( $-H_o = 5.18$ – $7.84$ ) nitric acid has a molecular form while determinable quantities of  $\text{NO}_2^+$  ions are observed only at  $\text{H}_2\text{SO}_4 > 85\%$  ( $-H_o > 8.29$ ). The same authors point out that in 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $-H_o = 9.03$ ) the  $\text{NO}_2^+$  concentration increases to 60% of added nitric acid, which is in agreement with the fact that the maximum nitration rate of benzene derivatives is achieved in 90% sulphuric acid. They have also shown that the acidity of the medium (defined by Hammett's  $H_o$  function), but not the concentration of sulphuric acid, is the determining factor of nitration. Since the acidity of 70% perchloric acid ( $-H_o = 7.75$ ) corresponds to that of 80–82% sulphuric acid,  $\text{NO}_2^+$  ions should not normally be present in the  $\text{HNO}_3$ – $\text{HClO}_4$  (70%) mixture. Therefore, the presence of a small quantity of  $\text{NO}_2^+$  ions, proved as the sole nitrating agents



in this solution<sup>13</sup>, may be explained by the same ion production sufficiently fast to account for the observed nitration rate, as in aqueous nitric acid (40—60 mol% HNO<sub>3</sub>)<sup>26</sup>.

Having in mind that HNO<sub>3</sub> is ionized in the same way in both perchloric and sulphuric acids<sup>11</sup>, that acidity of the medium is a determining factor in nitration<sup>25</sup> and that 70% HClO<sub>4</sub> has no sufficient acidity to produce a detectable quantity of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ions, but, as demonstrated in the present work, is a suitable medium for nitration of aromatic compounds, the kinetics of the formation of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ions during the nitration reaction should unavoidably be taken into account in searching for a complete explanation of the observed processes. Investigation of the kinetics of nitration is under way.

## ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. VI. РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА И АЗОТНЕ КИСЕЛИНЕ (НАТРИЈУМ-НИТРАТА) У РАСТВОРИМА ПЕРХЛОРНЕ КИСЕЛИНЕ

ДРАГАН МАРКОВИЋ, ДРАГАН ВЕСЕЛИНОВИЋ и МАРИНА КОСАНИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету, Универзитет у Београду, 11000 Београд*

Из вредности за густину, вискозност и електричну проводљивост добијених у за висности од концентрације 1,4-дихидроксибензена у 70% перхлорној киселини, закључено је да у раствору нема реакција које су од утицаја на мерене величине. На исти закључак упућују и резултати добијени испитивањем раствора фенола у перхлорној киселини. Упоредно изведена спектрофотометријска мерења такође показују да изузев протонизације у раствору, не долази до других реакција између супстрата и растварача. Спектрофотометријска испитивања система фенол-азотна киселина (натријум нитрат) у 70% перхлорној киселини на 20°, указују на формирање смеше *o*- и *p*-нитрофенола, при односу концентрација азотне киселине и фенола мањим од 2:1. Међутим, при већим концентрацијама нитрата добија се 2,4-динитрофенол.

(Примљено 23. септембра 1983)

## REFERENCES

1. L. H. Brickwedde, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **42**, 309 (1949)
2. V. Ya. Rosolovski, „*Khimiya bezvodnoi khlornoi kisloti*”, Nauka, Moscow 1966
3. F. A. Cotton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*”, 3rd ed., Interscience, New York 1962, p. 479
4. K. Yates, H. Wai, *Can. J. Chem.* **43**, 2131 (1965)
5. A. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6167 (1971)
6. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka, *Ibid.* **93**, 6174 (1971)
7. A. J. Kresge, S. G. Mylonakis, Y. Sato, V. P. Vitullo, *Ibid.* **93**, 6181 (1971)
8. M. Liler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11**, 267 (1975)
9. D. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 843 (1978)
10. R. J. Gillespie, *Can. Chem. Educ.* **4**, 9 (1969)

11. F. H. Westheimer, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1871 (1946)
12. E. S. Halberstadt, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 2441 (1950)
13. C. A. Bunton, E. A. Halevi, D. R. Llewellyn, *Ibid.* 4913 (1952)
14. D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Nature* **158**, 470 (1946)
15. D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 2559 (1950)
16. D. Veselinović, D. Marković, M. Mirjanić, *J. Electroanal. Chem.* **53**, 468 (1974)
17. M. Liler, „*Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*”, Academic Press, London 1970
18. C. H. Rochester, „*Acidity Function*”, Academic Press, London 1970
19. „*The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*”, Ed. J. J. Lagowski, Academic Press, New York 1967 .
20. L. Doub, J. M. Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2714 (1947)
21. H. J. A. Lambrechts, H. Cerfontain, *Rec. Trav. Chim.* **102** 299 (1983)
22. E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5660 (1960)
23. M. Kilpatrick, H. H. Hyman, *Ibid.* **80**, 77 (1958)
24. D. Veselinović, D. Marković, D. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 225 (1978)
25. N. C. Deno, H. J. Peterson, E. Sacher, *J. Phys. Chem.* **65**, 199 (1961)
26. C. A. Bunton, E. A. Halevi, *J. Chem. Soc.* 4917 (1952).



## HYDROLYSIS OF THE IRON(II) ION IN SODIUM CHLORIDE MEDIUM

NIKOLA B. MILIĆ\* and PREDRAG ĐURĐEVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, The Svetozar Marković University, YU-34000  
Kragujevac, Yugoslavia*

(Received 22 September 1983)

The hydrolysis of the iron(II) ion in sodium chloride medium was studied by the emf method at 25°C. The data show that iron(II) hydrolyses between pH 2.0 and 3.5 depending on its concentration. Thus, as the iron(II) concentration increases, the beginning of the hydrolysis is shifted to lower pH values. The determination of the composition of the hydrolytic complexes indicates formation of  $\text{FeOH}^+$  and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  complexes with stability constants  $\log \beta_{1,1} = -4.89 \pm 0.29$  and  $\log \beta_{2,2} = -5.89 \pm 0.39$ . Increasing concentration of the iron(II) ion concentration of the complex  $\text{FeOH}^+$  decreases, while under the same conditions the concentration of the complex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  increases.

Hydrolysis of the iron(II) ion has been studied by several authors<sup>1-5</sup>. Hedström<sup>1</sup> used the emf method with the conventional titration procedure and the constant ionic medium (1.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)ClO<sub>4</sub>)\*\*. Mesmer<sup>2</sup> also applied the emf method, but without a constant ionic medium. Sweeton and Baes<sup>3</sup> studied hydrolysis of the iron(II) ion at elevated temperatures by the solubility method. Morozumi and Posey<sup>4</sup>, as well as Johnson and Bauman<sup>5</sup>, generated the ferrous ion coulometrically. These studies indicate formation of a mononuclear hydrolytic complex  $\text{FeOH}^+$  with a stability constant which extends from  $\log \beta_{1,1} = -6.8$  to  $-9.5$ . Besides that complex, the solubility measurements<sup>3</sup> also indicate formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  complexes.

Since other metal ions form mostly polynuclear complexes<sup>6,7</sup>, it is unexpected that the iron(II) ion forms only mononuclear complexes. To check up that outstanding hydrolytic behaviour of the iron(II) ion, it is necessary to have additional data concerning a broad range of the iron(II) concentration and various ionic media. Therefore, in this work hydrolysis of the iron(II) ion has been studied by the emf method with the conventional titration procedure and constant sodium chloride medium (3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl). Owing to a low extent of the hydrolysis an attention was given to protolytic impurities and oxidation of the iron(II) ion with molecular oxygen.

### EXPERIMENTAL

All chemicals were of reagent grade, except hydrochloric acid which was superpure (Merck). Since concentration of the sodium chloride in the test solution was much higher than the concentration of the iron(II) ion, it was purified by recrystallization.

\* To whom correspondence should be addressed.

\*\* Notation is in accordance with ref. 6.

Iron(II) chloride stock solution was prepared by dissolution of Fe wire (Riedel) in hydrochloric acid (1 : 1). In order to prevent oxidation of iron(II) by molecular oxygen, the dissolution was carried out in a nitrogen atmosphere. A spot test reaction on iron(III) in stock solution of iron(II) (0.8 mol/dm<sup>3</sup>) with KCNS gave a very weak reaction, while spectrophotometric determination of iron(III) in the same solution with 1,10-phenanthroline gave a negative result, thus indicating that the amount of the iron(III) ion was negligible.

In order to prevent initial hydrolysis of the iron(II) ion, in the stock solution an excess of hydrochloric acid was added, which corresponded to double concentration of the iron(II) ion. The excess of the acid also prevents oxidation of iron(II) by molecular oxygen. According to Johnson and Bauman<sup>5</sup>, uncatalysed pseudo-first order half-lives of the iron(II) solution saturated with air corresponds to  $1 \times 10^9$  years at pH 1 and 45 s at pH 8.

Sodium chloride stock solution was prepared by dissolving solid NaCl. Its content was determined by evaporating a known volume to dryness at 350°C and constant weight.

Sodium hydroxide stock solution was prepared as a 50% solution from solid NaOH. After a few days a known volume of the stock solution was diluted and standardized against potassium acid phthalate, which was dried at 120° to constant weight.

Hydrochloric acid solution was made by dilution of superpure HCl and standardized by coulometric titration and against standardized sodium hydroxide. Both methods gave the same results within  $\pm 0.2\%$ .

Nitrogen gas for stirring and providing the inert atmosphere was purified by passing through 10% NaOH, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% pyrogallol, and saturated with water vapour by bubbling through water and the ionic medium.

All emf measurements were carried out as potentiometric titrations using a Wilhelm bridge and the constant ionic medium (3.0 mol/dm<sup>3</sup>) (Na)Cl. During the measurements the titration vessel and the Wilhelm bridge were inserted in a paraffin oil thermostat at  $25.0 \pm 0.1^\circ$ , which was placed in a room thermostated to  $25.0 \pm 0.5^\circ$ . The cell contained a glass electrode/iron(II) solution, HCl, 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl/RE + , where RE = Ag, AgCl/ionic medium saturated with AgCl. The glass electrode was commercial (Beckman), while Ag,AgCl was prepared according to Brown<sup>8</sup>.

Titration of 1.25, 5.0, 10 and 40 mmol/dm<sup>3</sup> Fe<sup>2+</sup> ion were carried out by adding the sodium hydroxide solution from one buret and the iron(II) solution of a twice higher concentration in the same portions from the other buret. In this way, the total concentration of the iron(II) ion (denoted as *B*) was kept constant. Since all solutions were prepared in corresponding concentrations of sodium chloride, the total concentration of chloride ions was also constant (3.0 mol/dm<sup>3</sup>). Adding the sodium hydroxide to the test solution the analytical excess of H<sup>+</sup> (denoted as *H*) was decreased, so that it became negative during the course of the titration. The concentration of the free H<sup>+</sup> (denoted as *h*) at each point was calculated by the Nernst formula

$$E = E_0 + E_j + 59.16 \log h$$

where *E* is the measured potential, *E*<sub>0</sub> a constant which includes the standard potential of the glass electrode, and *E*<sub>*j*</sub> the liquid junction potential. Determination of *E*<sub>0</sub> and *E*<sub>*j*</sub> has already been described<sup>9</sup>. The potential was measured after each new addition of the solutions from burets, until a constant value was reached. In the pH range where the iron(II) ion hydrolyses, establishment of the equilibrium was very slow. For instance, at the end of titration it was necessary to wait more than ten hours to reach the constant value of  $\pm 0.5$  mV. Therefore, each titration lasted approximately ten days. As a consequence, at the end of titrations 1 to 3% of iron(III) ions was detected.

The emf was measured with a Beckman Digital pH meter, Model 4500, sensitivity of  $\pm 0.1$  mV.

## RESULTS AND DISCUSSION

The emf data of the hydrolysis of 1.25, 5.0, 10 and 40 millimolar Fe<sup>2+</sup> in 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl medium are presented in Fig. 1, as the dependence of the hydroxide number of iron on the concentration of the free hydrogen ions, *h*. The hydroxide number of iron, *Z*<sub>Fe(II)</sub> (the average number of OH<sup>-</sup> ions bonded

per the iron(II) ion) was calculated from the analytical excess of hydrogen ions,  $H$ , the measured concentration of the free hydrogen ions,  $h$ , and the total concentration of the iron(II) ion,  $B$ , according to the expression  $Z_{Fe(II)} = (h-H)/B$ . The data obtained show that the iron(II) ion hydrolyses between pH 2.0 and 3.5 depending upon its concentration. Thus, as the iron concentration increases the

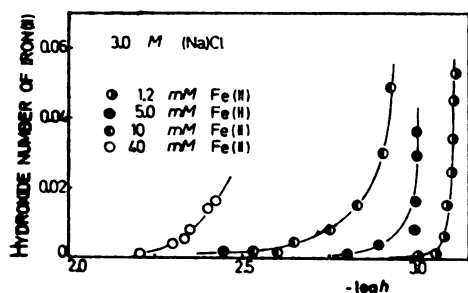


Fig. 1. Hydrolysis of the iron(II) ion in 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (NaCl) medium.

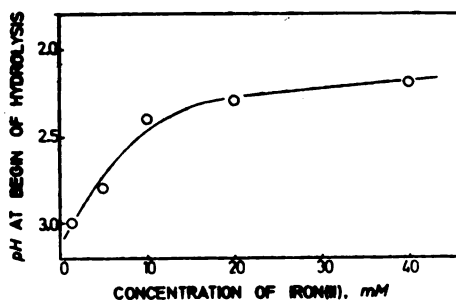
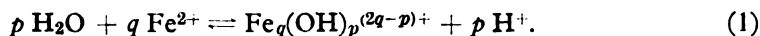


Fig. 2. Dependence of the pH of the beginning of the hydrolysis on concentration of the iron(II) ions.

beginning of the hydrolysis is shifted to lower pH values (Fig. 2). The obtained separate curves for each concentration of the iron(II) ion indicate formation of polynuclear hydrolytic complexes. Their composition and stability constants were determined using the generalized least-squares program Letagrop<sup>10</sup>.

Supposing that the iron(II) ion, on interaction with water molecules, forms one or more hydrolytic complexes of general formula  $Fe_q(OH)_p^{(2q-p)+}$ , formation constants  $\beta_{pq}$  for each  $(p, q)$  complex can be defined as the equilibrium constant of the reaction



Although the hydrolytic complex might contain a certain number of chloride ions and water molecules, in reaction (1) the hydration of the individual ions and complex formation of iron(II) with chloride ions are omitted. The concentration of both chloride ions and water molecules is much higher than the concentration of iron, therefore, it is difficult to determine the changes in concentration of chloride ions and water molecules. In order to avoid the effect of the chloride ion, its concentration was kept constant. Thus the complex formation appears as a constant effect and does not affect the number of  $OH^-$  ions in the hydrolytic complexes.

Denoting by  $b$  and  $h$  the concentrations of the free iron(II) and hydrogen ions respectively, the concentration of the  $(p, q)$  complexes is given by

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad (2)$$

If the total concentration of the iron(II) ions,  $B$ , is given by the sum of the free ions and the ions bonded in complexes

$$B = b + \sum q c_{pq} = b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad (3)$$

then the hydroxide number of iron(II) or the amount of  $\text{OH}^-$  bonded to  $B$  or, in equivalent, the amount of  $\text{H}^+$  ions set free by reaction (1) can be represented by

$$Z = \frac{\sum p c_{p,q}}{B} = \frac{(\sum p \beta_{p,q} h^{-e} b^q)}{(b + \sum q \beta_{p,q} h^{-p} b^q)} \quad (4)$$

The composition of the hydrolytic complexes and their stability constants was determined by minimization of the error square sum  $U = \sum (Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})^2$  using the Letagrop program<sup>10</sup> and the procedure described in ref. 9. The hydrolysis data of 1.2 — 40 millimolar  $\text{Fe}^{2+}$  in  $3.0 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{Na})\text{Cl}$  medium indicate formation of the mononuclear complex  $\text{FeOH}^+$  and polynuclear complex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  with stability constants  $\log \beta_{1,1} = -4.89 \pm 0.29$  and  $\log \beta_{2,2} = -5.89 \pm 0.39$  respectively. There was also some evidence of formation of the polynuclear complex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^+$  ( $\log \beta_{2,2} = -8.61 \pm 0.14$ ) which gave a similar value of the minimum of the error square sum. However, as the concentration of the iron(II) ion did not exceed  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ , it is more real to expect formation of the complexes  $\text{FeOH}^+$  and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , than of the complex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^+$ . Determination of the distribution of complexes  $\text{FeOH}^+$  and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  using the Hatafall program<sup>11</sup>, shows that the concentration of the mononuclear complex decreases with increasing concentration of the iron(II) ion, while at the same conditions the concentration of the dimer increases (Figs 3 and 4). This might be an explanation for the obser-

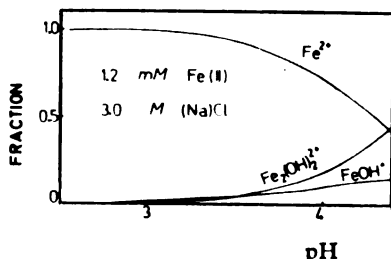


Fig. 3. Distribution of the hydrolytic complexes formed at hydrolysis of  $1.2 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$  in  $3.0 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{Na})\text{Cl}$  medium.

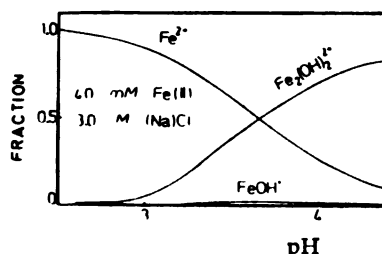


Fig. 4. Distribution of the hydrolytic complexes formed at hydrolysis of  $40 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$  in  $3.0 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{Na})\text{Cl}$  medium.

vation of only mononuclear complexes in the previous works<sup>2-5</sup>, in which hydrolysis of low-concentration iron was studied.

#### ИЗВОД

#### ХИДРОЛИЗА ЈОНА ГВОЖЂА(II) У НАТРИЈУМ-ХЛОРИДНОЈ СРЕДИНИ

НИКОЛА Б. МИЛИЋ и ПРЕДРАГ ЂУРЂЕВИЋ

*Природно-математички факултет, Крагујевац*

Изучавана је хидролиза јона гвожђа(II) у натријум-хлоридној средини методом потенциометријских титрација на  $25^\circ$ . Резултати показују да гвожђе(II) хидролизује између pH 2,0 и 3,5 зависно од његове концентрације. Са порастом концентрације гвожђа(II) почетак његове хидролизе помера се у област нижих pH вредности. Одређивање састава хидролитичких комплекса указује на грађење комплекса  $\text{FeOH}^+$  и  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  са константама стабилности  $\log \beta_{1,1} = -4,89 \pm 0,29$  и  $\log \beta_{2,2} = -5,89 \pm 0,39$ . Са порастом концентрације гвожђа(II) концентрација комплекса  $\text{FeOH}^+$  опада, док при истим условима концентрација комплекса  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$  расте.

(Примљено 22. септембра 1983)

## REFERENCES

1. B. O. A. Hedström, *Arkiv Kemi* **5**, 457 (1953)
2. R. E. Mesmer, *Inorg. Chem.* **10**, 857 (1971)
3. F. H. Sweeton, C. F. Baes, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 479 (1970)
4. T. Morozumi, F. A. Posey, *Denki Kagaku* **35**, 633 (1967)
5. G. K. Johnson, J. E. Bauman, Jr., *Inorg. Chem.* **17**, 2774 (1978)
6. L. G. Sillén, A. E. Martell, „*Stability Constants of Metal-ion Complexes*”, The Chemical Society, London, No. 17, 1964; No. 25, 1971
7. C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*”, Wiley-Interscience, New York 1976
8. A. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 646 (1934)
9. N. B. Milić, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2487 (1971)
10. P. Brauner, L. G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi* **31**, 365 (1968)
11. N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, B. Warnquist, *Talanta* **14**, 1261 (1967).





POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF *CIS*- AND *TRANS*-DICARBOXYLIC  
ACIDS IN PHOSPHATE BUFFER

ILINKA SPIREVSKA and VLADIMIR REKALIĆ\*

Faculty of Chemistry, Cyril and Methodius University, YU-91000 Skopje, and \*Faculty of  
Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,  
Yugoslavia

(Received 1 July 1983)

The polarographic behaviour of maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids in phosphate buffer of different pH-values and concentrations was investigated. On the basis of these investigations methods for the analysis of maleic and fumaric, or citraconic and mesaconic acids, one in the presence of the other are presented. The phenomenon of the appearance of several waves is explained and the equation of electrode reactions is formulated.

The presence of a double bond, conjugated with acid carbonyl groups makes the *cis*-isomers, maleic and citraconic acids, and the corresponding *trans*-isomers, fumaric and mesaconic acids, polarographically active. The reduction of maleic and fumaric acids at the dropping mercury electrode has been investigated in the strongly acidic medium (HCl), strongly alkaline medium (LiOH) and in buffered media (acetate, ammoniacal, borate and phosphate) at different pH-values<sup>1-17</sup>. The polarographic behaviour of citraconic and mesaconic acids has been investigated to a lesser extent<sup>1,7,15,18,19</sup> mostly in acidic media as well as in acetate phosphate-citrate and borate buffers. All the investigations have shown that the thermodynamically more labile *cis*-configurations of maleic and citraconic acids are being reduced at more positive potentials with respect to the more stable *trans*-configurations of fumaric and mesaconic acids. The purpose of polarographic investigations of these acids has been to find out conditions under which waves of the *cis*- and *trans*-isomers can be sufficiently well separated, so that both isomers can be determined from the same sample, if possible.

Out of several proposition for the simultaneous determination of maleic and fumaric acids<sup>2,13,14,16,17</sup>, the best ones proved to be the Warshowsky and Elving procedure<sup>13</sup>, which determines maleic and fumaric acids one in the presence of the other, in the ammoniacal buffer at a pH of 8.2. There are only scarce informations about the simultaneous determination of citraconic and mesaconic acids<sup>15,19,20</sup>. In ammoniacal buffer (1 mol dm<sup>-3</sup>) at pH of 8.1, citraconic acid can be determined with a precision below 3% for concentrations from 0.13 to 0.78 mg cm<sup>-3</sup><sup>20</sup>, since at pH above 6.5 mesaconic acid does not produce a wave. With respect to the polarographic behaviour of unsaturated acids in the phosphate buffer there are records<sup>16,17</sup> that both maleic and fumaric acids can be determined in this buffer. However, detailed investigations of their polarographic behaviour have not been performed so far. Citraconic acid has been not studied<sup>7</sup>, and there are no informations about the polarographic behaviour of mesaconic acid in the

phosphate buffer. Hence, we have studied in this paper the polarographic behaviour of maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids in phosphate buffer, with the purpose to ascertain how the pH-value and the buffer concentration influences the formation of the waves. During the investigations we tried to find out in which ratio of concentrations *cis*- and *trans*-isomers can be determined one in the presence of the other.

## EXPERIMENTAL

The polarographic curves were recorded on a Radiometer Polariter PO4 polarograph. The chart speed was  $4 \text{ cm min}^{-1}$  (1 mm corresponds to 0.01 V) The sensitivity range from 5 to 200  $\mu\text{A}$ , with damping of oscillation was used.

As indicator electrode the dropping mercury electrode was used. Capillary characteristics were determined in distilled water at a potential of 0 V (with respect to saturated calomel electrode) and with a height of mercury column of 35 cm. Mercury drop time was 4.0 s, while the rate of flow was  $2.29 \text{ mg s}^{-1}$ . As the reference electrode the saturated calomel electrode was used. The contact between the electrodes was realized by a potassium chloride bridge. The oxygen was being removed from the investigated solution by bubbling purified nitrogen for 8 to 10 min. An inert atmosphere above the solutions during measurements was maintained by flushing with nitrogen. All the measurements were done at  $25 \pm 0.5^\circ$ . The height of the recorded waves was measured by means of Müller's graphic method.

Maleic and fumaric acids were of *p.a.* purity, while citraconic and mesaconic were of *purum* grade (Fluka). The purification of the citraconic acid was effected by recrystallization from a mixture of ether and ligroin and of mesaconic acid by recrystallization from water.

The concentration of stock solutions of the investigated acids was  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  for maleic and citraconic or  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$  for fumaric acid, and mesaconic as well. Standardization of the solution was performed by potentiometric titration with the standard solution of sodium hydroxide by using a glass electrode. The acid concentrations in the investigated solutions were from 0.1 to  $8.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

Phosphate buffers of the desired pH-values which were used as supporting electrolytes were obtained by neutralization of phosphoric acid of a corresponding concentration by means of a concentrated solution of potassium hydroxide (at least  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Thus considerable changes of volume and ionic strength of the solution were avoided. When it was dealt with buffers of concentrations 0.1 and  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , a constant ionic strength was being maintained by adding of potassium chloride ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

For maximum suppression freshly prepared 1% gelatine solution was used. Its concentration in the investigated solution was 0.005%.

## RESULTS

### a. Maleic acid

Maleic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  for example) gives in a solution which contains  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer and  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl, in the pH-range 1.0—3.0 one well developed cathodic polarographic wave whose height does not vary within the above pH-values, while the half-wave potential shifts from 0.62 to 0.75 V with the increase of pH. The investigation of the type of the limiting current has shown that it is governed by the slow process of diffusion and that the electrode process is irreversible. At a pH of 3.1 there appears another poorly defined, more negative wave ( $E_{1/2} = -1.0$ ). By further increase of pH a height increase of

a more negative wave is obtained on account of the more positive wave (Fig. 1). The total height of both waves is slightly lower (about 2.5%) compared to the height of the waves in the acidic medium. At pH of 4.2 prevails the other, more negative wave, which is diffusion controlled.

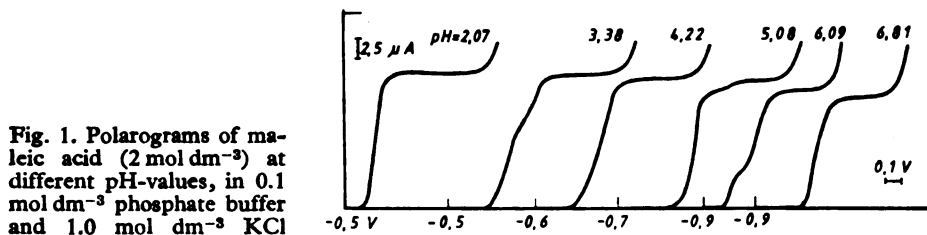


Fig. 1. Polarograms of malic acid ( $2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) at different pH-values, in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer and  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl

At pH 3.9 another even more negative wave appears ( $E_{1/2} = -1.23\text{V}$ ). This doubling of waves is more distinct compared to the doubling at lower pH-values. The second wave gradually disappears. The investigation at pH 6.09 showed that the wave height does not change by changing the height of the Hg-column, which means that the limiting current is of a kinetic type. Above pH 6.8 only the third wave can be observed whose height is approximately 13% lower than the height of the wave at pH 2.0. This wave is irreversible and meets the criterion for the diffusion current.

If the concentration of phosphate buffer is increased to  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , both doublings of the waves become somewhat less distinct. Already with a concentration of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  of the buffer, the first doubling of the wave can no longer be perceived, while in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  buffer even the second doubling of the wave at pH 5 is hardly noticeable. By increasing the buffer concentration from  $0.1$  to  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ , the pH at which the second doubling of waves appears is increased from 3.1 to 4.5.

On plotting the heights of the waves recorded at constant pH against the acid concentrations, straight line graphs passing through the origin were obtained in all mentioned cases.

#### b. Fumaric acid

Fumaric acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ , for example) gives in the solution which contains  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer and  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl in the pH-range 1.6 to 3.0 one well defined polarographic wave of an approximately equal height within the mentioned pH limits, while the half-wave potential shifts towards more negative values (from  $-0.72 \text{ V}$  at pH 1.6 to  $0.85 \text{ V}$  at pH 3.03). The electrode process is irreversible and the limiting current is governed by diffusion. Above pH 3.2 another poorly defined wave can be observed whose height is increased by the increase of the pH value, while the height of the first wave decreases. The total height of both the waves is somewhat lower than the height of the first wave. The limiting current of the second wave is controlled by diffusion, until its height suddenly decreases, after which the limiting current is governed by the rate of the chemical reaction. The electrode process is irreversible. Above pH 3.7 the second more visible doubling of waves can be observed. With the increase of pH values the height of the third wave increases,

while of the second one decreases. Differently from the maleic acid, the third wave of fumaric acid is not so well defined and at pH above 6.5 it coincides with the supporting electrolyte wave.

In case when the phosphate buffer concentration is  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , the first doubling of the fumaric acid cannot be observed while the second doubling appears only at pH 4.5 (Fig. 2). The second more negative wave is less visible and at pH over 6.65 it coincides with the supporting electrolyte wave. With the increase of pH-values the first wave gradually decreases, especially above pH 4.5, and practically disappears above pH 6.3. The half-wave potential of the wave is considerably shifted towards more negative values with the increase of pH-values: at pH 2.39 it is  $-0.75 \text{ V}$ , while at pH 5.97 even  $-1.185 \text{ V}$ . At pH 5.8 the limiting current of the wave has a kinetic character.

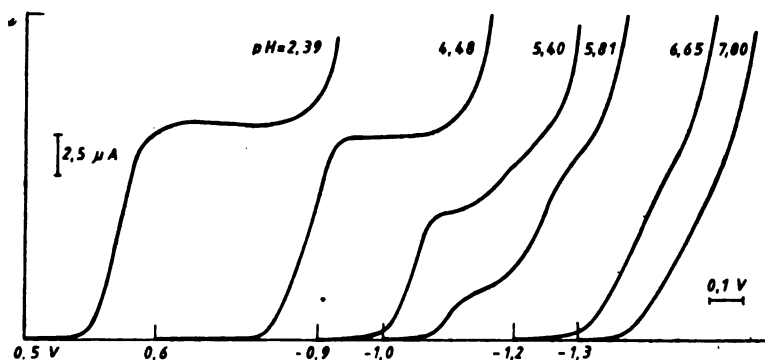


Fig. 2. Polarograms of fumaric acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) at different pH-values, in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer

As with maleic acid, with fumaric acid there exists at constant pH-values a linear dependence of the concentration on the wave height also.

The behaviour of maleic and fumaric acids in the presence of sodium or potassium salts of phosphoric acid was studied by using of primary, or secondary sodium or potassium phosphate as supporting electrolytes. With a salt concentration of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  it was observed that the acids wave height is lower by 2–4% in the presence of sodium salts than in the presence of potassium salts.

### c. Mixture of maleic and fumaric acids

The conditions of performing the polarographic analysis of the mixture of maleic and fumaric acids are much more favourable in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer, since only one wave of each acid appears at a pH 3.5. In this case the obtained composite wave of both acids is better formed and more suitable for analysis. At pH 3.0 the rate of diffusion governs the height of the limiting current which is of primary interest for analytical purposes. In addition to that, at pH from 2.0 to 3.5 the wave height remains constant. The maleic acid wave at pH 6.6 is diffusion controlled and the height is constant within the pH-range 6–7.

Based on these conclusions we have ascertained the following procedure for polarographic determination of maleic and fumaric acids. The solution which

contains both the acids is recorded in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer at pH 6.6 and by means of a calibration curve (Fig. 3, curve 2) the concentration of maleic acid is read. Since the height of the maleic acid wave is lower at pH 6.6 than at 3.0, the concentration obtained at pH 6.6 can be used to find the height of the acid at pH 3.0 by using the calibration curve (Fig. 3, curve 1). The obtained value

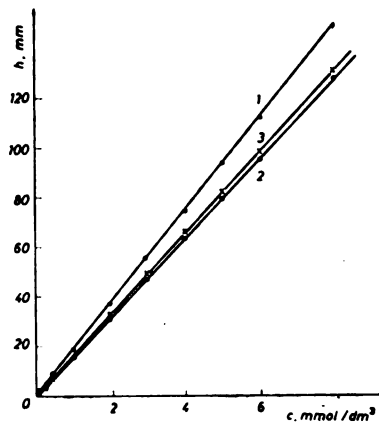


Fig. 3. Dependence of wave height on the concentration of maleic acid at pH 3.0 (1) and pH 6.6 (2) and fumaric acid at pH 3.0 (3), in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer,  $1 \text{ mm} = 0.4 \mu\text{A}$

is subtracted from the total height value of acid waves measured at pH 3.0 and thus we obtain the wave height of fumaric acid at pH 3.0. Then we read from the calibration curve the concentration of fumaric acid which corresponds to this wave height. The relative error for maleic acid is less than 3.7% for concentrations from  $0.025$  to  $0.70 \text{ mg cm}^{-3}$ , while for fumaric acid it is below 5% for concentrations from  $0.058$  to  $0.46 \text{ mg sm}^{-3}$ , provided the ratio of acid concentrations is not above 1 : 10.

#### d. Citraconic acid

Citraconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ , for example) gives in a solution which contains  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer and  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl up to pH 2.6 one well defined wave whose half-wave potential shifts from  $-0.71$  to  $-0.79 \text{ V}$  at pH from 1.27 to 2.6. Above pH 2.6 another wave appears, while above pH 3.5 the third one appears as well. The first wave disappears at pH 4.3, while the second at pH 6.5. The third wave height is constant at pH-values from 6.5 to 7.0 (Fig. 4).

In order to investigate the influence of the buffer concentration on the polarographic behaviour of citraconic acids, measurements were also done in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer (Fig. 5). In the pH-range from 2.2 to 4.45 another hardly visible wave appears, consisting of two waves. Above pH 4.45 another more negative wave appears, whose height is gradually increased on account of the height of the first more positive wave. The total height of waves in the pH-range where the second wave predominates, is lower for about 10% with respect to the height of wave in the area where the first wave predominates.

In all mentioned cases the process at the electrode is irreversible and the limiting current is governed by diffusion, except in case when the limiting current

of the second wave in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  buffer or the first wave in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  buffer begins to reduce. In this case it is governed by the rate of the chemical reaction.

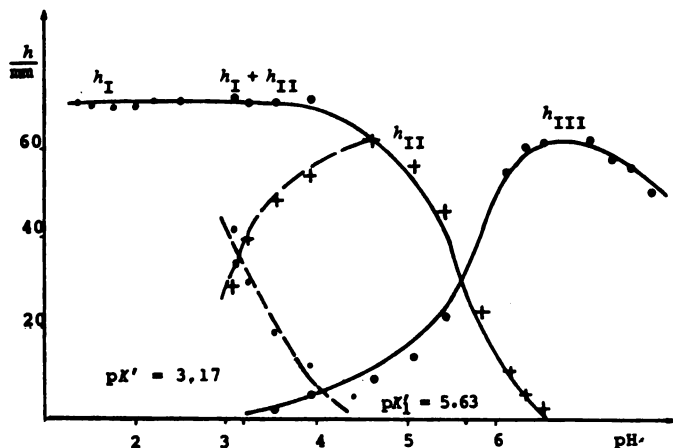


Fig. 4. Dependence of wave heights of citraconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) on pH-value of buffered solution ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer,  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl)  $1 \text{ mm} = 0.2 \mu\text{A}$

The investigations have proved that for all the waves there exists a linear dependence of the wave height on the concentration of the acid at constant pH.

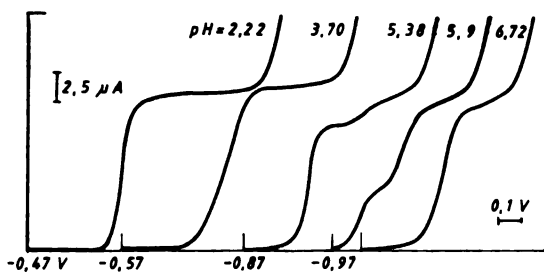


Fig. 5. Polarograms of citraconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) at different pH-values in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer

#### e. Mesaconic acid.

Mesaconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ , for example) gives one wave in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer and  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl up to pH 3.1. By increasing the pH-value, another wave can be noticed (Fig. 6). The total height of both the waves is being reduced above pH 3.3 while above pH 4.7 only the second wave remains which practically disappears at pH 6.5. In all the investigated cases it was found that the electrode process is irreversible. The limiting current is governed by diffusion except in the pH-range where the wave height is considerably reduced, and where it is governed by the rate of the chemical reaction.

By increasing the concentration of phosphate buffer to  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  polarograms are obtained as shown in Fig. 7. In the whole investigated pH-range only one polarographic wave appears having an almost permanent height up to pH

4.5. The process at the electrode is irreversible and the limiting current is controlled by the diffusion process. Above pH 4.5 the wave height is reduced and the wave practically disappears at pH 6.8. The investigations of the limiting current

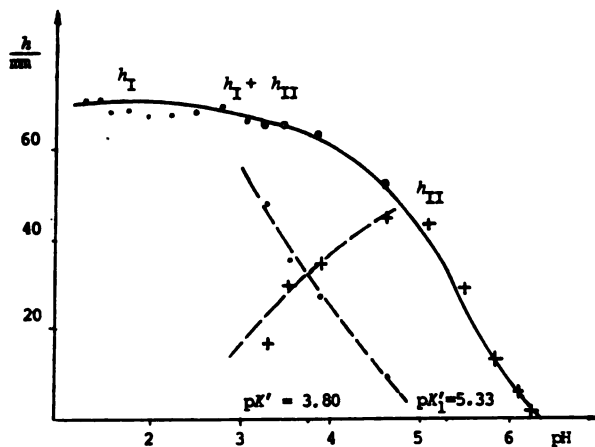


Fig. 6. Dependence of wave heights of mesaconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) on pH-values of buffered solutions ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer,  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl)  $1 \text{ mm} = 0.2 \mu\text{A}$

type at pH 5.8 have shown that this is a kinetically controlled process. By reducing the solution acidity, the half-wave potential shifts towards more negative values.

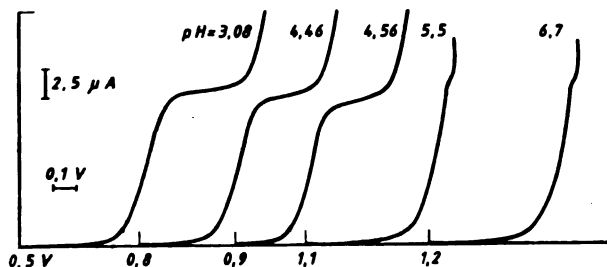


Fig. 7. Polarograms of mesaconic acid ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) at different pH-values in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer

At constant pH it was found that in all the investigated cases there exists a linear dependence of the wave height on the acid concentration.

#### f. Mixture of citraconic and mesaconic acids

The investigations of the dependence of half-wave potentials of citraconic and mesaconic acid waves on pH have shown that in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  buffer in the presence of  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  an overlapping of at least one wave of both acids occurs due to an insufficient difference of half-wave potentials.

Much more favourable conditions for the performance of polarographic analysis of both stereoisomers are achieved in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer, where the first doubling of citraconic acid waves is hardly visible and where in a wide range of pH-values, mesaconic acid gives only one wave. If for the purpose of determination the waves at pH 3.0 and 6.7 are taken we will be sure that they



are diffusion controlled and that wave heights of citraconic and mesaconic acids do not change with the change of pH per  $\pm 0.5$  units.

On the basis of the above discussion we have come to the following sequence for determination of citraconic and mesaconic acids in the solution containing  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer. First of all, the wave height of the citraconic acid is measured at pH 6.7 and from the calibration curve (Fig. 8, curve 2) the corre-

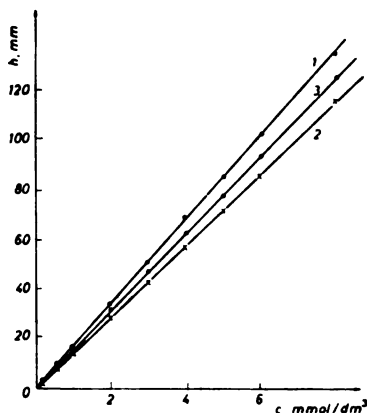


Fig. 8. Dependence of wave height on concentration of citraconic acid at pH 3.0 (1) and pH 6.7 (2) and mesaconic acid at pH 3.0 (3) in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer)  $1 \text{ mm} = 0.4 \mu\text{A}$

sponding concentration) of citraconic acid is read. Further on from the calibration curve (Fig. 8, curve 1) the height of wave which relates to the concentration of citraconic acid at pH 3.0 is determined. After that, from the height of the wave recorded at pH 3.0 the value is subtracted and as a result we obtain the wave height which corresponds to the reduction of mesaconic acid. Finally, we read from the calibration curve the concentration of mesaconic acid which corresponds to this height (Fig. 8, curve 3). The relative error for citraconic acid is less than 2.6%, while for mesaconic less than 5% within the range of acid concentrations from  $0.025$  to  $1.0 \text{ mg cm}^{-1}$  and with a ratio 1 : 3 and vice versa. Deviations are greater (above 10%) if the ratio of acid concentrations is higher than 1 : 10.

## DISCUSSION

The appearance of several waves in properly buffered medium in the case of maleic and fumaric acids has been explained by Hanuš and Brdička<sup>7</sup>, Pospišil and Kuta<sup>9</sup>, Koutecký<sup>8</sup> and others, to be the result of reduction of various types of acids on the electrode at various pH-values. Such phenomenon has been found with other organic acids as well<sup>22,23</sup>. It is also well known that due to the fast reaction of recombination with protons of acids present in the solution at certain pH-values, acids which are not present in the solution can also be reduced at the electrode. The mentioned possibility is more pronounced the larger the difference between apparent polarographic dissociation constants and acid dissociation constants. Since the apparent polarographic dissociation constants represent the pH-values with which the height of the more negative wave is equal to the height of the more positive wave<sup>21</sup>:

$$\text{pH} = \text{p}K' + \log(I_{\text{neg}}/I_{\text{pos}})$$

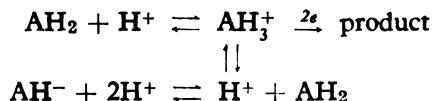
they were graphically determined for the investigated acids from the overlapping of curves which represent the dependence of the height of polarographic waves on pH (Figs 4 and 6). The values for the first apparent polarographic dissociation constants (Table I) should be considered as approximate ones being that the first two waves are hardly separated and their heights cannot be always measured with necessary precision. Nevertheless, data from Table I show that there are

TABLE I. Apparent polarographic dissociation constants,  $pK'$ , obtained in buffered solutions and dissociation constants,  $pK$  (0.1 mol dm<sup>-3</sup> phosphate buffer, 1.0 mol dm<sup>-3</sup> KCl)

Acid	$pK(AH_3^+)$	$pK'$	$pK(AH_2)$	$pK'_1$	$pK(AH^-)$	$pK_2^3$
Maleic	-0.88	3.80	1.945	5.87	6.128	9.00
Fumaric	-1.30	3.90	3.137	5.22	4.619	—
Citraconic	-1	3.17	2.95	5.63	5.98	8.65
Mesaconic	-1	3.80	3.32	5.33	4.73	—

considerable differences between dissociation constants and the apparent polarographic dissociation constants. We have assumed that the dissociation constants of protonized molecules of citraconic and mesaconic acids are of the order of magnitude of the corresponding constants for protonized molecules of maleic and fumaric acids, since the values of the first and second dissociation constants of acids have similar values.

In the pH-range from 2 to 3 only one wave appears for all mentioned acids, except for citraconic acid, whose second wave appears already at pH 2.6. This wave results from the diffusion current. Based on the data on apparent polarographic dissociation constants (Table I) and in accordance with the Pospíšil's and Kuta's conclusion<sup>9</sup>, we have supposed that the wave obtained in the mentioned pH-range results from reduction of protonized molecules of acids. Since the values of the first dissociation constant of acids are within limits of  $pK$  1.9 to 3.3 (Table I), at the mentioned conditions, the undissociated molecules and monovalent acid ions are present in solution. The processes which are taking place at electrode can be expressed by the following scheme:



Since it has already been found that reduction at the electrode is irreversible and that the current is controlled by diffusion, the following equation can be applied<sup>24</sup>:

$$dE_{1/2}/dpH = 2.3(n - q)RT/2\alpha F \quad (2)$$

where  $n$  is the average number of hydrogen atoms of the type which is found in the solution,  $q$  — number of hydrogen atoms of the type which is being reduced at the electrode,  $\alpha$  the transfer coefficient,  $R$  — the universal gas constant (in J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),  $T$  — temperature in K and  $F$  — the Faraday constant (in C mol<sup>-1</sup>).

The change of half-wave potentials per unit change which was calculated by means of the mentioned equation and experimentally obtained from the curve slope which represents the dependence  $E_{1/2} = f(pH)$  are in good agreement

(Table II). The values of  $n$  were calculated at pH 2.5 by means of the dissociation constants of corresponding acids, while  $\alpha$  was determined from the slope of the line  $\log [(i_q - i)/i] = f(E)$  at pH 2.0. Good agreement between the experimentally ascertained and theoretically calculated slopes  $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$  is achieved within the pH-range from 1.0 to 2.0 (Table II). Hence we consider that the reduction

TABLE II. Calculated and experimental by obtained values of slope of curves  $E_{1/2} = f(\text{pH})$  within a selected pH-range in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> phosphate buffer (in the presence of 1 mol dm<sup>-3</sup> KCl)

Acid	pH range	$n$	$\alpha$	$\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$	
				Theoretical	Experimental
Maleic	1—2	1.76	0.66	55	55
	2—3	1.22	0.74	71	80
	7—8	0	0.40	74	75
Fumaric	1—2	2	0.35	84	75
	2—3	1.81	0.37	95	100
Citraconic	1—2	2	0.59	50	55
	2—3	1.74	0.61	61	75
	7—8	0.3	0.37	80	75
Mesaconic	1—2	2.3	0.30	98	85
	2—3	1.86	0.31	108	100

at the electrode is effected in the same manner as in the pH-range 2.0 — 3.0. We have come to the conclusion from the mentioned results that the wave of investigated unsaturated acids in the pH-range 1.0 — 3.0 is the result of reduction of protonized acid molecules.

The second wave which appears at the pH of approximately 3 has a more negative half-wave potential, and it dominates at pH about 4, namely when in solution mostly monovalent acids ions are present. Hence we are of the opinion that the electrode process can be expressed by the scheme



Since in this pH-range there appear two, or even three waves, it would be too intricate to make calculations for proving that the second wave is the result of reduction of undissociated acid molecules. In addition to that, the second wave has at higher pH-values a kinetic character, which is probably a consequence of the slow rate of reaction of recombination of monovalent ions in molecules of acids.

At pH 3.5 to 3.9, depending on acid which is being reduced (except for mesaconic), the third wave appears. In the pH-range from 7.0 to 8.0 there are mostly bivalent acid ions present, so the electrode reaction can be expressed by the scheme:



The supposition that the third wave of maleic and citraconic acids originates from two-electron reduction of monovalent ions, is being confirmed by the data from Table II, proving that the theoretically calculated values from eq. (1) of the half-wave potential change in pH dependence are in proper agreement with the ex-

perimentally obtained results from the slope of the graphically presented dependences  $E_{1/2} = f(\text{pH})$ .

The fact that the pH-values at which the first and second waves appear are influenced by the buffer concentration, as in the case of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  buffer, can be explained by the fact that the rate of ion recombination with protons is affected not only by the pH, but by the other Brønsted acids present.

## ИЗВОД

## ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ ЦИС- и ТРАНС-ДИКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА У ФОСФАТНОМ ПУФЕРУ

ИЛИНКА СПИРЕВСКА и ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ\*

*Хемиски факултет на универзитету „Кирил и Методиј“, Скопје и \*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду*

Малеинска, фумарна, цитраконска и мезаконска киселина дају у фосфатном пуферу, зависно од pH-вредности и концентрације пуфера, један до три таласа. Испитивања су показала да су електродни процеси иреверсибилни, а да је гранична струја ограничена дифузијом, изузев у једној ужој области pH, где има кинетички карактер. На основу ових испитивања постављени су поступци за поларографско одређивање оба пара цис- и транс-изомера једног поред другог. Помоћу података о привидним поларографским дисоциационим константама, а сагласно закључцима Роспишил-а и Kuta-е и других учињен је покушај да се објасне електродни процеси.

(Примљено 1. јула 1983)

## REFERENCES

1. L. Schwaer, *Collection Czech. Chem. Commun.* **7**, 326 (1935)
2. E. Vopička, *Ibid.* **8**, 349 (1936)
3. P. Herasymenko, *Ibid.* **9**, 104 (1937)
4. P. J. Elving, C. Teitelbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3916 (1949)
5. I. Rosenthal, P. J. Elving, *Ibid.* **73**, 1880 (1951)
6. P. J. Elving, I. Rosenthal, *Anal. Chem.* **26**, 1494 (1954)
7. V. Hanuš, R. Brdička, *Chem. Listy* **44**, 291 (1950)
8. J. Koutecky, *Collection Czech. Chem. Commun.* **10**, 1093 (1954)
9. L. Pospíšil, J. Kuta, *Ibid.* **34**, 742 (1969)
10. F. Mižutani, N. Sato, T. Sekine, *Denki Kagaku* **46**, 247 (1978)
11. J. J. Ruiz, J. L. Avila, *An. Quim. Ser. A* **76**, 188 (1980); [*C.A.* **93**, 212331 d (1981)]
12. J. J. Ruiz, J. L. Avila, *Ibid.* **76**, 192 (1980); [*C.A.* **93**, 175984 w (1981)]
13. B. Warshowsky, P. J. Elving, J. Mandel, *Anal. Chem.* **19**, 161 (1974)

14. E. A. Navyazheskaya, *Khim. Prom.* **6**, 466 (1960)
15. V. Novak, *Plaste Kautschuk* **12**, 202 (1965)
16. V. S. Sporykhina, L. A. Mirkind, *Lakokras. Mater. Ikh Primen.* **5**, 48 (1974)
17. V. Rekalić, M. Jovanović, T. Janković, *VI Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji*, Dubrovnik 1979, Sinopsisi, str. 210
18. L. A. Markman, E. B. Zinkova, *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 1438 (1957)
19. V. Rekalić, I. Spirevska, *Godišen Zbornik Hem. fak. na Univerzitetot „Kiril i Metodij“*, Skopje **30**, 127 (1980)
20. I. Spirevska, *Doctoral Thesis*, University of Belgrade, 1982
21. Ya. Geirovskii, Ya. Kuta, „*Osnovy Polarografii*“, Mir, Moscow 1965
22. R. Brdička, K. Wiesner, *Collection Czech. Chem. Commun.* **12**, 138 (1947)
23. C. P. Buck, *Anal. Chem.* **35**, 1853 (1963)
24. J. Koryta, *Electrochim. Acta* **1**, 26 (1959).

## POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF UNSATURATED ACIDS IN DIOXANE — WATER MIXTURES

ILINKA SPIREVSKA and VLADIMIR REKALIĆ\*

*Faculty of Chemistry, Cyril and Methodius University, YU-91000 Skopje, and \*Faculty of  
Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,  
Yugoslavia*

(Received 12 September 1983)

Maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids give each one well-formed cathodic wave in the mixture of dioxane and water of different ratios (1 : 3, 1 : 1, 3 : 1) and acidity (pH 2—4) containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> tetrapropyl ammonium iodide, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> citric acid and 0.01% gelatin. The separation of waves of *cis* and *trans* isomers is the best in 75% dioxane at pH 1.8. Under these conditions simultaneously the pairs of *cis* and *trans* acids can be determined by measuring the height of waves and finding out the corresponding concentration value in the calibration curve. An explanation is proposed of the influence of relative permittivity, viscosity, solvation, etc. on the intensity of the diffusion current and half-wave potential value. The processes on the electrode from the data on acid dissociation constants and dependence of half-wave potential on pH were explained.

While there are approximately twenty studies<sup>1</sup> about the polarographic behaviour of maleic and fumaric acids and their methyl-derivatives in water solution, there is only one study<sup>2</sup> dedicated to the polarographic behaviour in organic solvents dealing with the investigation in ethanol. Dioxane has been recommended as a preferable solvent for certain organic<sup>3,4</sup> and inorganic<sup>5,6</sup> compounds. Therefore we have tried to apply this solvent for the purpose of investigating the influence of the solvent nature on the polarographic behaviour of maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids.

The conditions of this investigation has been similar as during investigations in the water solvent<sup>1</sup>. Because of the presence of peroxide in dioxane, it had to be distilled just prior to application. Tetrapropyl ammonium iodide (conc. 0.1 mol dm<sup>-3</sup>) and citric acid (0.05 mol dm<sup>-3</sup>) has been used as a supporting electrolyte. The acidity of the solution has been changed from pH 2 to 4 by adding HCl or KOH of 0.7 mol dm<sup>-3</sup> concentration. Above pH 4 the investigations could not be performed due to precipitation, which prevented work also in pure dioxane. As a maximum suppressor 0.01% gelatin solution has been used. The maxima which despite addition of gelatin have appeared at acid concentrations above 1.5 mmol dm<sup>-3</sup>, could not be eliminated neither by increasing of gelatin concentration (to 0.05%) nor by adding of other depressors: 0.1% Triton X-100, 0.01% methyl hydroxyethyl cellulose, 0.001% methylene blue etc.

## RESULTS

a) *Maleic and fumaric acids*

Both in water and mixtures of dioxane and water of different ratios (1 : 3, 1 : 1 and 3 : 1) and acidities (pH 2 to 4) containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  of tetrapropyl ammonium iodide,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid and  $0.01\%$  gelatin, maleic and fumaric acids give each a well defined cathodic wave.

The wave heights of maleic and fumaric acids ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) in water and in 25%, 50% and 75% dioxane at various pH values in the mentioned supporting electrolyte are shown in Fig. 1a. It is evident from the figure that in water so-

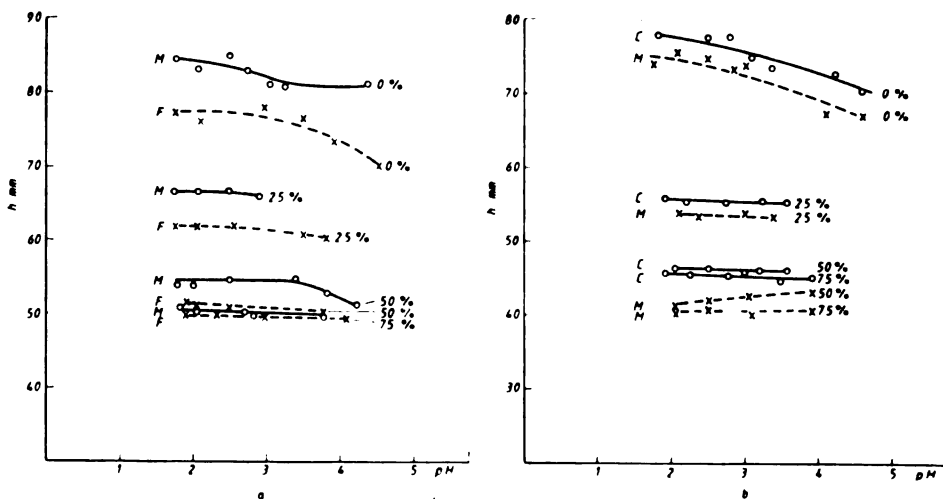


Fig. 1. Dependence of wave heights of a) maleic (M) and fumaric (F) and b) citraconic (C) and mesaconic (M) acids on pH values, in water, 25, 50 and 75% dioxane supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NI}$  and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid

lution the wave height of fumaric acid is about 8% lower than the maleic acid wave and this difference decreases by the increase of the dioxane fraction in the solvent, so that the wave heights of both the acids in 75% dioxane are almost the same. The wave heights of both the acids considerably decrease in case the solvent contains larger quantity of dioxane. The reduction of wave heights with respect to water is with maleic acid 20, 35.7 or 38% in 25, 50 and 75% dioxane respectively, while fumaric acid it is 18, 34 or 35% in the same solvents. These data relate to pH 1.8—2.0 in acid concentration  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Wave heights of both the isomeric forms of acids slightly differ at pH change from 2 to 4.

As regards half-wave potentials, it is evident from Fig. 2 that fumaric acid appears at more negative potentials than maleic acid, where differences are greater in case the solvent contains more dioxane (about 0.2 V in 75% dioxane at pH 2.2). While the maleic acid wave both in water and dioxane moves towards more negative values with pH increase, the half-wave potential of fumaric acid remains almost the same in solutions of dioxane, by the change of pH value (Fig. 2).

The change of tetrapropyl ammonium iodide concentration from 0.1 to 0.2 mol dm<sup>-3</sup> and citric acid from 0.03 to 0.09 mol dm<sup>-3</sup> does not essentially influence the position change and wave height change. Good separation of maleic

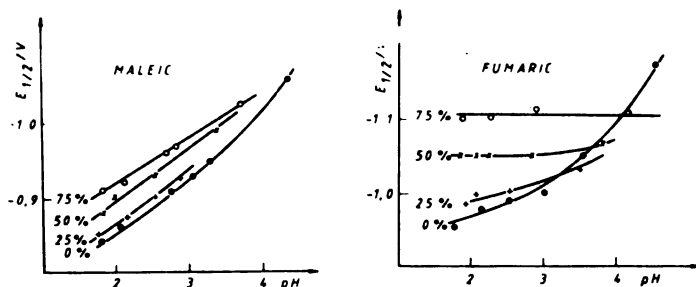


Fig. 2. Dependence of half-wave potential of maleic and fumaric acids on pH values, in water and 25, 50 and 75% dioxane (supporting electrolyte 0.1 mol dm<sup>-3</sup> (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NI and 0.05 mol dm<sup>-3</sup> citric acid)

and fumaric acid waves can be achieved in 75% dioxane in the presence of 0.2 mol dm<sup>-3</sup> tetrapropyl ammonium iodide at pH 2.6 without application of a buffer (citric acid). However, the wave heights considerably change in case pH is not maintained within limits of  $\pm 0.02$  pH. This makes difficult the determination and provokes a great relative error.

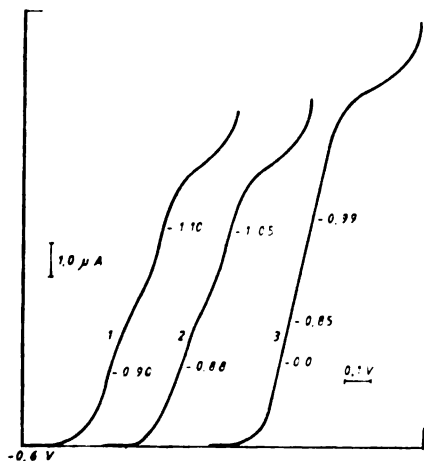


Fig. 3. Polarograms of a mixture of maleic (1 mmol dm<sup>-3</sup>) and fumaric (1 mmol dm<sup>-3</sup>) acids in 75% (1), 50% (2) and 25% (3) dioxane (supporting electrolyte 0.1 mol dm<sup>-3</sup> (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NI, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> citric acid, pH = 1.9)

The maleic and fumaric acid waves in 75% dioxane result from the diffusion current and the reduction process on the electrode is irreversible. There exists a linear dependence of the wave height on the acid concentration. The possibility of separating maleic and fumaric acids in solutions containing different quantities of dioxane are shown in Fig. 3, and at various pH values in 75% dioxane in Fig. 4. These polarograms as well as results of polarographic behaviour of both the isomeric acids in dioxane solution show that the separation of maleic and fumaric



acids are best in 75% dioxane in the presence of  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  tetrapropyl ammonium iodide as supporting electrolyte,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid and 0.01% gelatin, at pH below 2.2. These are the optimal conditions for quantitative determination of maleic and fumaric acids one in the presence of the other in dioxane

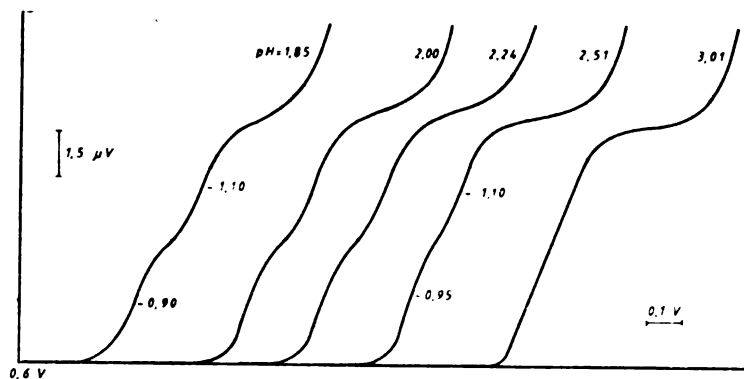


Fig. 4. Polarograms of a mixture of maleic ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) and fumaric ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) acids in 75% dioxane at different pH values (supporting electrolyte  $0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$   $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NI}$ ,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid)

solution. Since under the mentioned conditions the separation of both the acid waves is good, the values of the concentrations for each acid separately can be read from the measured wave heights by means of corresponding calibration curves. The relative error at determination of maleic acid at concentrations from  $0.0232$  to  $0.1741 \text{ mg cm}^{-3}$  is below 4.5%, while for determination of fumaric acids at concentrations of  $0.0464$  to  $0.150 \text{ mg cm}^{-3}$ , is below 5%. In the course of these investigations the ratio of acid concentrations has been between 1 : 3 and 3 : 1.

#### b) Citraconic and mesaconic acids

Citraconic and mesaconic acids give each one well-formed cathodic wave in water as in mixture of dioxane and water of different ratios (1 : 3, 1 : 1 and 3 : 1) and acidity (pH 2 to 4), containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  of tetrapropyl ammonium iodide,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid and 0.01% gelatin.

Wave heights of both the isomeric acids are highest in water and then they decrease in case solution contains increasing quantities of dioxane. Figure 1b clearly shows that in water solution the wave height of mesaconic acid is approximately 5% lower than that of citraconic acid and that reduction of the wave height with respect to water as solvent, amounts with citraconic acid to 28, 39.8 or 40.9% in 25, 50 and 75% dioxane respectively, while with mesaconic acid 27, 44 and 44.2% in the same solvents. These data are valid for pH 1.8—2.0 and acid concentration  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Wave heights of both the isomeric acids remain almost constant in the pH range 1.8—4.0 for a solution having defined contents of dioxane.

The half-wave potential changes by changing pH values only with citraconic acid, while with mesaconic acid the slope of the curve  $E_{1/2} = f(\text{pH})$  is zero in dioxane solutions (Fig. 5). As we could expect<sup>1</sup>, citraconic acid is being reduced at a more positive potential than mesaconic acid. The differences in

half-wave potential values are larger at higher dioxane percentages and lower pH values.

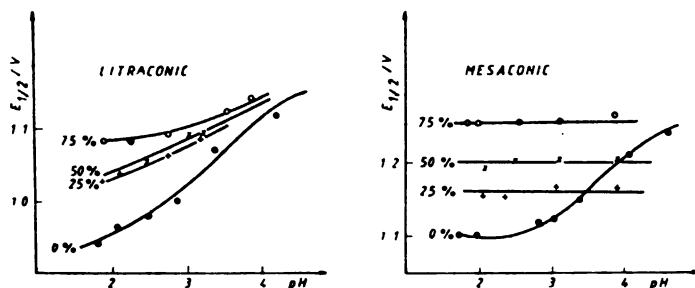


Fig. 5. Dependence of half-wave potential of citraconic and mesaconic acids on pH in water and 25, 50 and 75% dioxane (supporting electrolyte  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NI}$  and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid)

In order to find the most favourable conditions for the separation of citraconic and mesaconic acid waves, we have recorded polarograms of acid mixtures at pH 1.8 and various contents of dioxane (Fig. 6) and at constant contents of dioxane (75%) and different pH values. From the results obtained it can be concluded that the most favourable conditions for the separation of isomeric acid

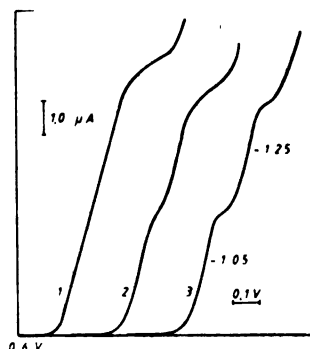


Fig. 6. Polarograms of a mixture of citraconic ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) and mesaconic ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) acids in 25% (1), 50% (2) and 75% (3) dioxane (supporting electrolyte  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NI}$  and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid, pH = 1.8)

waves in mixture are in 75% dioxane at pH 1.8. Under these conditions, the wave heights of both the acids are proportional to the square root of the height of the mercury column, which means that the current is controlled by diffusion. The transfer coefficient calculated from the slope of the straight line  $\log [(i_q - i)/i] = f(E)$  shows that the reduction on electrode is irreversible. There exists a linear dependence of the wave height on the concentration.

On the basis of all the previous investigations, we have reached the conclusion that the optimal conditions for simultaneous quantitative determination of citraconic and mesaconic acids in dioxane solution are as follows: Solvent: 75% dioxane; Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  tetrapropyl ammonium iodide and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  citric acid, pH = 1.8; Maximum-suppressor: 0.01% gelatin.

Since under the mentioned conditions the separation of both the acid waves is good, the concentration values for each acid separately can be read from the measured wave heights by means of corresponding calibration curves. Due to occurrence of a maximum on the polarographic curve, despite the addition of a maximum-suppressor, the highest acid concentration measurable under the conditions is  $1.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . According to our investigations, citraconic acid can be determined within the concentration range from  $0.078$  to  $0.156 \text{ mg cm}^{-3}$  with a relative error below  $3.3\%$ , while mesaconic in the interval from  $0.052$  to  $0.156 \text{ mg cm}^{-3}$  with an error below  $4\%$ . The acid concentration ratio was between  $1 : 3$  and  $3 : 1$ .

The separation of citraconic and mesaconic acid waves is good when the determination is performed in  $75\%$  dioxane in the supporting electrolyte of  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  tetrapropyl ammonium iodide at pH 3.2 but without adding of citric acid. At the constant pH value which must not vary more than  $\pm 0.02 \text{ pH}$  a linear dependence of the wave height on the acid concentration exists. Nevertheless, the relative error is considerably larger and reaches  $8\%$ .

#### DISCUSSION

The polarographic waves recorded in non-aqueous solutions differ frequently in height, in half-wave potential values or in shapes compared to the waves recorded in aqueous solutions. These changes are the result of the influence of various factors: diffusion coefficient of the depolarizer, solvation, ion pair formation, complexing etc. Between dioxane and water great differences exist in relative permittivities (water  $78.54$ , dioxane  $2.21$  at  $298 \text{ K}$ ), dipole moments (water  $6.24 \times 10^{-28} \text{ C cm}$ , dioxane  $1.50 \times 10^{-28} \text{ C cm}$ ), electric conductivities (water  $8 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ , dioxane  $5 \times 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$  at  $298 \text{ K}$ ) and viscosities (data in Table I). The low relative permittivity of dioxane is favourable for the formation of ion pairs between the depolarizer and ions of the supporting electrolyte<sup>7</sup>, which results in the change of half-wave potential of the ion which is being reduced. A more important influence, primarily on the change of the diffusion current intensity has the viscosity and the radius of solvated particles. According to Ilkovič's equation and under supposition that it is a reduction of same species on the electrode in question, namely the transfer of the same number of electrons, the difference in wave heights is conditioned by the change of coefficient of diffusion value  $D$  of the species which is being reduced. This change depends, according to the Stokes-Einstein equation ( $D = kT/6\pi\eta r$ ) on the viscosity of the medium  $\eta$  and the radius of solvated particles  $r$ .

In order to find the dependence of viscosity and the size of solvated particles on the intensity of the diffusion current, a product  $i_d r^{1/2}$  has been calculated for investigated acids in water and dioxane solution (Table I). The deviation of the product  $i_d r^{1/2}$  in water and dioxane solutions is the smallest with fumaric and highest with mesaconic acid. Hence we have supposed that the solvation effect of solvents has an influence on the intensity of the diffusion current with mesaconic acid in addition to viscosity. This effect has influence on both the maleic and citraconic acids in  $75\%$  dioxane. This is in accordance with Grunwald's standpoint<sup>8</sup> that acid molecules are solvated with a greater number of molecules of dioxane than with water.

TABLE I. Viscosity of mixtures of different ratios of dioxane and water, and the values of the product  $i_d \mu_{1/2}$  for some unsaturated acids

Mass fraction of dioxane in %	$\eta \times 10^{-3}$ Pa s	$\eta^{1/2}$	$i_d \eta^{1/2}$			
			maleic	fumaric	citraconic	mesaconic
0	0.88	0.94	6.22	5.71	5.62	5.47
25	1.35	1.96	6.19	5.75	5.44	4.97
50	1.85	1.36	5.83	5.50	5.02	4.59
75	1.95	1.40	5.64	4.60	5.10	4.59

The change of the half-wave potential of maleic and fumaric acids in the pH function in the dioxane-water mixture was investigated with different contents of dioxane. The curves which represent the dependence  $E_{1/2} = f(\text{pH})$  (Fig. 2) in 25% dioxane have in the pH range from 2 to 3 very close values of the curve slopes as the ones in water. Since the dissociation constant of fumaric and especially maleic acids in 25% dioxane is very close to the dissociation constant of the acid in water<sup>8</sup>, then  $n$ , namely the average number of hydrogen ion species to be found in the solution is approximately the same in both cases. Since the slopes  $E_{1/2}/\text{pH}$  are close, from the equation<sup>9</sup>: it follows that  $q$  is the same, namely

$$dE_{1/2}/d\text{pH} = 2.3(n - q) RT/2\alpha F,$$

the number of hydrogen atoms of the species, which is being reduced on the electrode. This means that on the electrode in 25% dioxane the acid molecules are being reduced.

By increasing the contents of dioxane, the pK value of the acid<sup>8</sup> increases while simultaneously the slope of curves decreases which represent a dependence  $E_{1/2} = f(\text{pH})$ . The difference in values of the dissociation constants is more expressed with fumaric acid. In 50% dioxane the slope  $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$  with this acid is zero (Fig. 2), namely the acid molecules are reduced on the electrode in the form in which they are to be found in the solution. The electrode process is performed without participation of the hydrogen ion.

Analogously to maleic and fumaric acids behave also citraconic and mesaconic acids. The pK values of these acids are very close in water to the values of maleic and fumaric acids, so we have supposed that their pK values in dioxane are also close. With mesaconic acid  $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$  is already zero in 25% dioxane (Fig. 5), which shows that acid molecules are reduced on the electrode in the form in which they are to be found in the solution.

## ИЗВОД

ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ НЕЗАСИЋЕНИХ КИСЕЛИНА У СМЕШИ  
ДИОКСАН-ВОДА

ИЛИНКА СПИРЕВСКА и ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ\*

*Хемиски факултет на Универзитету „Кирил и Методиј“, Скопје и \*Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду*

Малеинска, фумарна, цитраконска и мезаконска киселина дају по један добро формиран катодни талас у смеши диоксана и воде различитих односа (1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1) и киселости (pH 2 до 4), који садрже 0,1 mol dm<sup>-3</sup> тетрапропиламонијум-јодид, 0,05 mol dm<sup>-3</sup> лимунску киселину и 0,01% желатина. Раздвајање таласа *цис* и *транс*-изомера је најбоље у 75% диоксану и при pH 1,8. Под овим условима могу се истовремено одредити парови *цис* и *транс* киселина мерењем висине таласа и налажењем одговарајуће вредности за концентрацију са калибрационе криве. У раду је покушано да се објасни утицај релативне пермитивности, вискозитета, солватације итд. на јачину дифузионе струје и вредност полуталасног потенцијала. Из података о константи дисоцијације киселина и зависности полуталасног потенцијала од pH вредности, протумачени су процеси на електроди.

(Примљено 12. септембра 1983)

## REFERENCES

1. I. Spirevska, V. J. Rekalić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **40**, 45 (1984)
2. A. L. Markman, E. V. Zinkova, *Zh. Obsch. Khim.* **27**, 1438 (1957)
3. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1765, 2365 (1942)
4. S. Wawzonek, J. Wang, *Ibid.* **68**, 2541 (1946)
5. J. L. Walter, M. Rosalie, *Anal. Chem.* **37**, 45 (1965)
6. E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5801 (1960)
7. W. E. Schaap, *Ibid.* **82**, 1837 (1960)
8. C. B. Monk, M. F. Amira, *J. Chem. Soc. Faraday I* **74**, 1170 (1978)
9. J. Koryta, *Electrochim. Acta* **1**, 26 (1959).

ПРИЛОГ ИЗУЧАВАЊУ ПРИМЕНЕ „СЕДЕЋЕ” ЖИВИНЕ ЕЛЕКТРОДЕ  
КОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЈСКИХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИХ ТИ-  
ТРАЦИЈА. I. ОДРЕЂИВАЊЕ ЈЕДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМА

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МИРЈАНА Д. СТОЈАНОВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001  
Београд*

(Примљено 26. маја 1983; ревидирано 27. децембра 1983)

Приказани су резултати добијени директном комплекснометријском титрацијом јона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . При томе, испитан је утицај додатка жива(II)-комплексоната, рН вредности и концентрације на облик титрационих кривих и тачност добијених резултата. Осим тога, ради упоређивања, поједина одређивања су вршена и уз електродни систем  $\text{Pt}/\text{ЗКЕ}$ . На основу добијених резултата закључено је да електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$  може успешно да се примени код директног комплексометријског одређивања анализирањих јонских врсти, осим алуминијума, а посебно хрома, где се на овој начин нису добили поуздани резултати. Додатак жива(II)-комплексоната, вредност рН и концентрација показују већи или мањи утицај на облик титрационих кривих, као и на резултате одређивања.

Комплексометријска титрација налази широку примену у савременој аналитичкој пракси, посебно у индустријским лабораторијама, где брзина и једноставност представљају један од највећих квалитета. Потенциометријска варијанта комплексометријске титрације самим тим добија још већи значај, а посебно примена „седеће” живине електроде, као индикаторске, која због својих особина омогућава одређивање великог броја елемената. На успостављање потенцијала на „седећој” живиној електроди битан утицај показује додаток жива(II)-комплексоната у анализирани раствор<sup>1</sup>, мада скок потенцијала у завршној тачки комплексометријске титрације не зависи искључиво од његовог присуства. Величина скока потенцијала, такође, у функцији је рН вредности, присуства комплексирајућих или таложних агенаса, константи стабилности комплекса, концентрације, присуства халогенида, кисеоника и других<sup>1-5</sup>.

Циљ овога рада је да се испита могућност директне комплексометријске титрације јона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . При томе, изучаван је утицај додатка жива(II)-комплексоната, рН вредности, које су посебно одабране за сваку јонску врсту, као и концентрације, на облик титрационих кривих и резултате одређивања. Такође, ради упоређивања, наведени су резултати одређивања неких јонских врста уз електродни систем  $\text{Pt}/\text{ЗКЕ}$ , где долази до успостављања добро дефинисаног потенцијала на платинској електроди<sup>1</sup>.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За одређивање завршне тачке потенциометријске комплексометријске титрације као индикаторска електрода употребљена је „седећа” живина електрода сопствене израде. То је уска стаклена цев, унутрашњег пречника 3,5 mm, повијена у облику слова „J” и која на крајем делу има проширење у облику чашице испуњене живом. Остваривање електричне везе врши се преко бакарног проводника који је провучен кроз дужи стаклени део и зарођен у живу. Као референтна електрода употребљена је zasiћена каломелова електрода, тип К 100, производње Radiometer, Копенхаген. За праћење тока титрације коришћен је дигитални рН-метар, тип М 62, производње Radiometer, Копенхаген, који је подешен да ради као милivolтметар.

За сва испитивања коришћене су следеће соли анализираних металних јонских врсти: бакар(II)-сулфат ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), „Зорка”, Шабац; цинк-сулфат ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), „Зорка”, Шабац; олово(II)-нитрат ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), „Зорка”, Шабац; бизмут(III)-нитрат ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), „Кемика”, Загреб; манган(II)-хлорид ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), „Larhoma”, Скопље; кобалт(II)-сулфат ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), „Reanal”, Будимпешта; алуминијум-хлорид ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), „Кемика”, Загреб и калијум-хромат ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), „Кемика”, Загреб. Раствори испитиваних јонских врсти направљени су у концентрацијама  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> и стандардизовани на следећи начин: бакар(II)-сулфат и цинк-сулфат су стандардизовани електрогравиметријски; олово(II)-нитрат није стандардизован; бизмут(III)-нитрат, манган(II)-хлорид, кобалт(II)-сулфат и алуминијум-хлорид су стандардизовани гравиметријски; калијум-хромат није стандардизован и непосредно пре титрације вршена је редукција  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  јона. Раствори динатријумове соли EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , „Кемика”, Загреб), употребљени као титранти, прављени су такође у одговарајућим концентрацијама и нису стандардизовани будући да задовољавају услове примарног стандарда.

Подешавање рН вредности раствора вршено је пре почетка титрације и то: раствором азотне киселине, сирћетне киселине, мешом сирћетне киселине и натријумацетата као и мешом амонијум-хидроксида и амонијум-ацетата, што је зависило од рН вредности коју је требало добити. Сви раствори били су концентрације  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>. Осим тога, при титрацији раствора олова и мангана, на вишим рН вредностима, додаван је тартарат да би се спречила појава хидроксида.

Раствор жива(II)-комплексоната, концентрације  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> направљен је на уобичајени начин<sup>6</sup> и додаван је у анализирани раствор пре почетка титрације у количини 1—2 капи.

Све употребљене хемикалије биле су чистеће р.а.

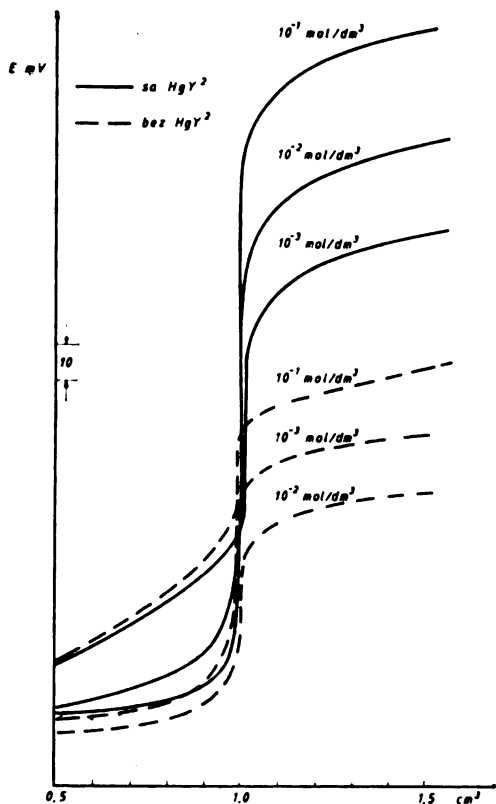
## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Одређивање јона бакра у све три припремљене концентрације раствора одговарајуће соли вршено је при рН вредностима: 5,0, 7,0 и 8,0 и то у присуству и одсуству жива(II)-комплексоната.

Добијени резултати показују да се бакар лако одређује директном титрацијом са  $\text{K}_{\text{III}}$  уз електродни систем „седећа” Hg/ЗКЕ у свим испитиваним условима. Релативна грешка средње вредности за сва испитивања креће се у опсегу 0,83—2,40% у присуству жива(II)-комплексоната, а 1,50—6,50% у његовом одсуству. (Средње вредности код свих одређивања добијене су на основу десет појединачних титрација). Испитиване рН вредности нису показале неки значајнији утицај на резултате одређивања.

Ефекат концентрације и присуства жива(II)-комплексоната на облик титрационих кривих код одређивања јона бакра при вредности рН 5,0 приказан је на слици 1. Види се да и концентрација и присуство жива(II)-комплексоната показују утицај на висину скока потенцијала у завршној тачки

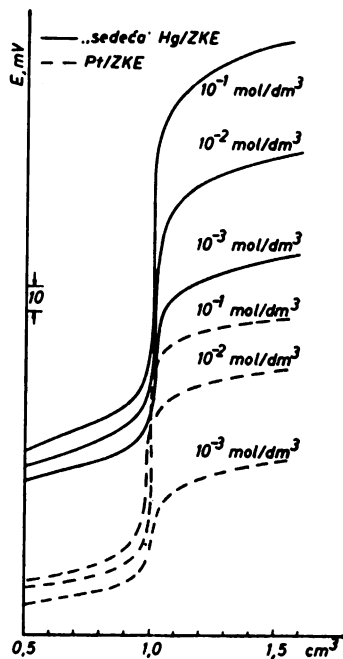
титрације. Међутим, титрационе криве у свим случајевима су такве да омогућавају јасно одређивање завршне тачке.



Слика 1 Figure

Ефекат концентрације и додатка  $\text{HgY}^{2-}$  на облик титрационих кривих код одређивања јона бакра при рН 5,0

The effects of concentration and of  $\text{HgY}^{2-}$ -addition on the shape of copper(II) titration curves at pH 5.0



Слика 2 Figure

Титрационе криве добијене одређивањем јона олова при рН 4,0 уз електродни систем „седећа“  $\text{Hg/ZKE}$  без додатка  $\text{HgY}^{2-}$  и уз електродни систем  $\text{Pt/ZKE}$

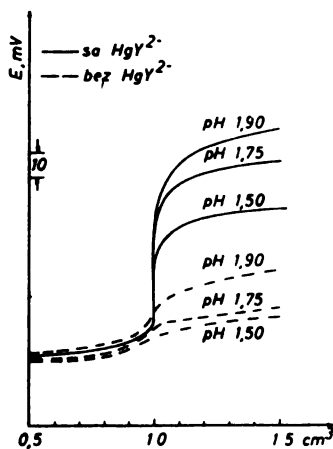
Titration curves of lead(II) determinations (pH 4.0) with „sitting“  $\text{Hg/test solution/SCE}$  system without the addition of  $\text{HgY}^{2-}$  and with  $\text{Pt/test solution/SCE}$  system

Примена електродног система  $\text{Pt/ZKE}$  за одређивање јона бакра при наведеним рН вредностима и концентрацијама показала је да вредности рН немају већег утицаја на облик титрационих кривих, који углавном зависи од концентрације. Тако, при одређивању јона бакра из раствора концентрације  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  добијене титрационе криве нису могле да се уопште за одређивање завршне тачке титрације.



Одређивање јона цинка вршено је на исти начин као и бакра, само су одабране рН вредности износиле 5,0, 7,5 и 9,0. Добијене титрационе криве уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$  имале су облик сличан ономе код бакра, а релативна грешка средње вредности за све три концентрације и рН вредности кретала се у опсегу 0,83—6,56% у присуству жива(II)-комплексоната и 0,82—7,47% у његовом одсуству.

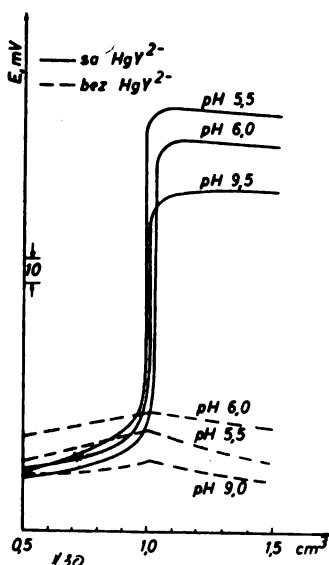
Електродни систем  $\text{Pt}/\text{ЗКЕ}$  није могао да буде употребљен за одређивање цинка.



Слика 3 Figure

Ефекат рН вредности и додатка  $\text{HgY}^{2-}$  на облик титрационих кривих код одређивања јона бизмута почетне концентрације  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

The effect of pH value and the addition of  $\text{HgY}^{2-}$  on the shape of bismuth(III) titration curves of  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  initial concentration



Слика 4 Figure

Ефекат рН вредности и присуства  $\text{HgY}^{2-}$  при одређивању јона кобалта почетне концентрације  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

The effect of pH value and of the presence of  $\text{HgY}^{2-}$  on the determination of cobalt(II) initial concentration  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

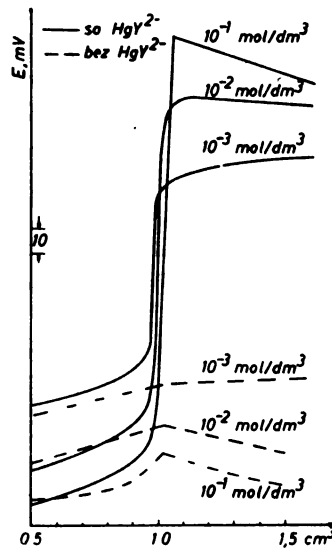
Потенциометријска титрација јона олова уз „седећу” живину електроду и при рН вредностима 4,0, 5,0 и 9,5 не представља никакву тешкоћу. Подједнако добре титрационе криве добијају се за све испитиване рН вредности и концентрације, као и са и без додатка жива(II)-комплексоната, који у извесној мери, међутим, утиче на тачност одређивања. Тако, титрацијом при вредности рН 4,0 релативна грешка средње вредности за све концентрације креће се од 0,08—5,29% у присуству жива(II)-комплексоната, а 3,12—5,64% у његовом одсуству.

Одређивање јона олова уз електродни систем  $\text{Pt}/\text{ЗКЕ}$  дало је такође добре резултате.

На слици 2 приказане су титрационе криве добијене одређивањем јона олова различитих концентрација при рН 4,0 уз електродни систем „седећа“ Hg/ЗКЕ, без додатка жива(II)-комплексоната и уз електродни систем Pt/ЗКЕ.

На основу приказаних кривих види се да је у свим случајевима могуће на задовољавајући начин одредити завршну тачку титрације.

Одређивање јона бизмута вршено је при рН вредностима 1,50 1,75 и 1,90. Додавање жива(II)-комплексоната било је ефикасно и код одређивања  $\text{Bi}^{3+}$  јона у концентрацији  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , а посебно у концентрацији  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , где се у његовом одсуству није могла одредити завршна тачка титрације. Вредност рН показује утицај на висину скока потенцијала у завршној тачки титрације.



Слика 5 Figure

Ефекат концентрације и присуства  $\text{HgY}^{2-}$  код одређивања јона кобалта при рН вредности 5,5

The effect of concentration and of  $\text{HgY}^{2-}$  presence on the determination of cobalt (II) at pH 5.5

Са слике 3 се види да вредности рН 1,75 и 1,90 утичу на добијање титрационих кривих које показују већи скок потенцијала у завршној тачки. Ово је нарочито изражено у присуству жива(II)-комплексоната. У раствору концентрације  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  није било уопште могуће одредити садржај јона бизмута како у присуству, тако и у одсуству жива(II)-комплексоната. Релативна грешка средње вредности са којом су одређени јони бизмута у свим испитиваним условима креће се у границама 2,1—5,7%.

Електродни систем Pt/ЗКЕ није могао да буде примењен при потенцијометријској титрацији раствора бизмута.

Код одређивања јона кобалта, које је вршено при рН вредностима 5,5, 6,0 и 9,5 присуство жива(II)-комплексоната дошло је до правог изражаја и то при свим рН вредностима и свим концентрацијама, што је илустровано на сликама 4 и 5.

Код свих извршених титрација без додатка жива(II)-комплексоната добијале су се криве које нису показивале скок потенцијала у завршној тачки,

или су ови скокови били веома мали. Криве добијене титрацијом уз додаток жива(II)-комплексоната су сасвим правилне, са великим скоком потенцијала у завршној тачки, што је имало одраза и на тачност добијених резултата. Тако, релативна грешка средње вредности са којом су одређени јони кобалта у присуству жива(II)-комплексоната креће се у опсегу 0,7—3,1% за све концентрације и рН вредности, а 2,4—4,8% у случају титрације без додатка жива(II)-комплексоната. Вредности рН су такође показале утицај на облик титрационих кривих, а оптимална је 5,5 за све три концентрације. Ово се може објаснити утицајем пуфера на скок потенцијала при вишим рН вредностима.

Примена електродног система Pt/ЗКЕ дала је задовољавајућу титрациону криву једино код одређивања јона кобалта у концентрацији  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  и при рН вредности 5,5.

Коришћење „седеће” живине електроде као индикаторске, код одређивања јона мангана при рН вредностима 5,0, 6,0 и 9,5 показало се ефикасним при анализи раствора концентрације  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ . При анализи раствора који је садржао јоне мангана у концентрацији  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  могуће је било одредити садржај мангана само уз додаток жива(II)-комплексоната, док одређивање  $\text{Mn}^{2+}$  јона из раствора концентрације  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  није било уопште могуће. Најмања релативна грешка средње вредности са којом је одређен манган износи 2,2% и то при титрацији јона мангана у концентрацији  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , при рН вредности 9,5 која је уједно и оптимална рН вредност, као и уз додаток жива(II)-комплексоната.

Применом електродног система Pt/ЗКЕ за одређивање јона мангана при рН вредности 9,5 из раствора концентрације  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , добија се веома изразит скок потенцијала у завршној тачки титрације. При истој концентрацији, а рН вредностима 5,0 и 6,0 добијене титрационе криве показују мали скок потенцијала у завршној тачки. Титрација јона мангана из раствора концентрације  $10^{-2}$  и  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  није дала задовољавајуће резултате.

Одређивање јона алуминијума директном титрацијом са раствором ди-натријумове соли EDTA вршено је при рН 3,0 и у загрејаној сирћетној киселини, да би се убрзала иначе веома спора реакција. Применом „седеће” живине електроде као индикаторске и уз додаток жива(II)-комплексоната било је могуће одредити алуминијум из раствора концентрације  $10^{-1}$  и  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , при чему је релативна грешка средње вредности износила 2,6% одн. 3,6%. Електродни систем Pt/ЗКЕ могао је у истим условима да буде примењен само за одређивање алуминијума из раствора концентрације  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ . Међутим, у свим испитиваним случајевима скок потенцијала у завршној тачки титрације је веома мали, тако да су резултати непоуздани, па се директна потенциометријска комплексометријска титрација показала неподесном за одређивање јона алуминијума.

Одређивање јона хрома, као и алуминијума, вршено је из загрејаних раствора при вредности рН 3,5 и у присуству жива(II)-комплексоната. Како у случају примене електродног система „седећа” Hg/ЗКЕ, тако и у случају примене електродног система Pt/ЗКЕ, није било могуће одредити хром директном комплексометријском титрацијом, при наведеној рН вредности и из раствора испитиваних концентрација.

## ЗАКЉУЧАК

На основу извршених испитивања може се закључити да је могуће успешно одредити анализирани јонске врсте, осим алуминијума и хрома, директном комплексометријском титрацијом уз електродни систем „седећа“ Hg/ЗКЕ. При томе, добијени су задовољавајући резултати у многим случајевима и у одсуству жива(II)-комплексоната, али су у његовом присуству ови бољи. Електродни систем Pt/ЗКЕ нашао је нешто мању примену у овим одређивањима.

Такође, утврђене су оптималне рН вредности и концентрације за одређивање испитиваних јонских врсти.

## SUMMARY

## CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE APPLICABILITY OF A „SITTING“ MERCURY ELECTRODE FOR COMPLEXOMETRIC POTENTIOMETRIC TITRATIONS. I. DETERMINATION OF MONO-COMPONENT SYSTEMS

BORISLAVA D. VUČUROVIĆ and MIRJANA D. STOJANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The results obtained by direct complexometric titrations of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in the presence of the electrode system „sitting“ Hg/test solution/SCE, are reported. In the course of the investigations, the influence of the addition of mercury(II)-complexonate, of the pH value and of the concentration on the shape of titration curves and the accuracy of the results, were under examination. Besides, because of comparison, some determinations were made applying a Pt/test solution/SCE system. From the results obtained one can conclude that the electrode system consisting of the „sitting“ Hg/test solution/SCE is capable of successful application by direct complexometric titrations of the ions mentioned, except when aluminium and chromium are in question. The addition of mercury(II)-complexonate, changes of pH and of concentration, express a certain influence on the shape of titration curves and the accuracy of determinations as well.

(Received 26 May 1983; revised 27 December 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarzenbach, H. Flaschka, „Complexometric Titrations“, Methuen and Co. Ltd., London 1969
2. R. Pribil, „Komplexe in der Chemischen Analyse“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961
3. C. N. Reilley, R. W. Schmid, *Anal. Chem.* **30**, 947 (1958)
4. C. N. Reilley, R. W. Schmid, D. W. Lemson, *Ibid.* **30**, 953 (1958)
5. D. A. Aikens, C. N. Reilley, *Ibid.* **34**, 1707 (1962)
6. R. W. Schmid, C. N. Reilley, *Ibid.* **78**, 5513 (1956).



## УПУТСТВА АУТОРИМА

### ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује *оригиналне научне радове, белешке, прејиходна саопштења, лијера-  
турске прејеледе и рецензије књија.*

*Оригинални научни радови* садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени. Радови се шаљу на рецензију а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту. Обим рада не би требало да пређе 3000 речи (у просеку 10 страница куцаних двоструким проредом).

*Белешке* садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и сл.). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

*Прејиходна саопштења* треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

*Лијерајурски прејеледи* се штампају на нашем језику и треба да обавесте *шири круј  
чијилаца* о најновијим достигнућима хемије и технологије. Обим чланака је ограничен на 16 штампаних страница, одн. око 30 страница куцањог текста, укључивши слике и таблице.

*Рецензије књија* од ширег интереса не би требало да пређу обим од 300 речи.

#### *Ојшће најомене*

Рад може бити писан на српскохрватском (хрватскохрватском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се прејоручује да поднесе 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 најужњи преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. Нарочиту пажњу треба посветити прецизној и јасној изношењу експерименталних података, тако да се описани експерименти могу без тешкоћа репродуковати. Познате методике и технике треба озвучити именом и литературским цитатом.

Сваки рад треба да има два извода: први на језику на којем је чланак писан, а други на српскохрватском (хрватскохрватском) 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:

#### *Ојрема рукојиса*

Рукопис треба доставити Редакцији у *два* примерка куцан машином са двоструким проредом. При куцању не треба користити косе црте уместо округлих заграда. Ако писања којом се текст куца нема посебне симболе за јединицу (1) и латинично 1, прве треба означити повлачењем косе цртице с леве горње стране симбола. Такође, ако нема разлике између нуле (0) и великог О, а постоји могућност да их не-хемијар замени, то означити на маргини рукописа. (Нпр. код 0,005 је јасно да се ради о нулама, али за С=О постоји дилема да ли представља „це равно нули“ или „угљеник везан двогубом везом за ми-сеоник“). 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 све-ске 3—4 Гласника за 1974. годину.

*Наслов рада*, ако је икако могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнији. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба дати и поштански број. Први *извод* долази пре текста, док други, који такође треба да има преведен текст наслова, долази на крају, испред литературе.

Математичке ознаке у тексту треба да су што једноставније. Треба на сваки начин избегавати комбинације са индексима индекса или експонентима експонената. Такође треба тежити да се разломци не пишу у два реда, већ у једном, нпр. не  $\frac{a}{b}$  већ  $a/b$ . Такође треба избегавати ознаке, типа  $e^x$  већ писати  $\exp x$ . Децимални *запис* употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *ишачку* користити само у енглеским текстовима.

*Цртежи* треба да буду пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око *два иућа 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 задовољавајући 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 абецеди ако то аутор сматра практичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *gri-s нумиш један и поред изнад реда*. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstract*, 55, 1j—397j (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. Mckean, J. L. Duncan/ L. Batt, *Spectrochim. Acta* 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures”, Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1969, p. 53. Цитирање радова који нису доступни широј јавности, као нпр. интерних извештаја, по правилу се не прихвата.

За радове писане на нашем језику руску литературу треба наводити у изворном облику, док за текстове на неком од западних језика наводе треба транскрибовати (ж—zh; х—kh; ц—ts; ч—ch; ш—sh; шч—shch; ы—у; ю—уу; я—уа; э—е; й—и; 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 *ишошпирени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 куцане странице. Овај извод, може садржати и краћу таблицу, 1—2 слике, као и неопходне литературске цитате. Таблице и слике не треба понављати (ако су идентичне онима у главном тексту) већ само означити које су одабране. Овде треба прикључити и списак важнијих појмова који карактеришу допринос рада, нпр. катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација и 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 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 енглјском, немцком, руском, сербско-хорватском и француском језыкa. Рукописи стaтjе просим направљaт по следуюћему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемiju, Природно-математички факултет, почт. яшик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллaров США (или в любой другој конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляеt 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

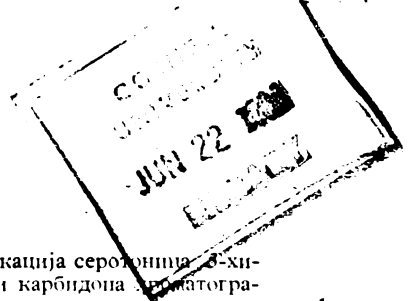
**Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ**

#### **Conseil de Rédaction**

V. CANIĆ A. DESPIĆ M. DRAGOJEVIĆ. M. MIHAILOVIĆ. P. PUTANOV. S. RADOSAVLJEVIĆ.  
S. RAŠAJSKI S. RISTIĆ. Đ. STEFANOVIĆ M. STEFANOVIĆ. D. SUNKO P. TRPINAC  
D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

#### **Comité de Rédaction**

K. ADŽIĆ, M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. DOĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MILOŠEVIĆ, A. MUKIĆ, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOILIKOVIĆ, V. ŠTEPANOVIC, M. GENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAIGAND, A. VALČIĆ et I. VELIČKOVIĆ



САДРЖАЈ

*Г. А. Миловановић и М. А. Сехећа: Одвајање и идентификација серотонина, 5-хидроксииндолпролетне киселине, L-допа, метилдопа и карбидопа танкоплахографијом на танком слоју силика-гела . . . . .	1
*М. Стефановић, С. Младеновић, М. Ђермановић, С. Мајић II, Крстановић и Љ. Карановић: Стереоизомерни пиранокумарини (келлактонски естри) пирано- и фуранохромони из <i>Peucedanum austriaca</i> (Jacq) . . . . .	5
*З. Илић, З. Максимовић и Х. Рајхардт: Веза између енталпија растварања и емпиријског параметра поларности $E_T(30)$ раствора и растварача . . . . .	17
*А. Д. Минчев и С. Р. Минков: Користићење кинетичке функције у екстракцији чврстог материјала . . . . .	25
*Д. Марковић, Д. Веселиновић и М. Косајић: Реакције хидроксibenзена у веома киселим срединама. VI. Реакција хидроксibenзена и азотне киселине (натријум-нитрата) у раствору перхлорне киселине . . . . .	31
*Н. Б. Милић и П. Ђурђевић: Хидролиза јона гвожђа(II) у натријум-хлоридној средини . . . . .	39
*И. Спиревска и В. Рекалић: Поларографско понашање <i>cis</i> - и <i>trans</i> -дикарбоксилних киселина у фосфатном пуферу . . . . .	45
*И. Спиревска и В. Рекалић: Поларографско понашање незасићених киселина у смеси диоксан — вода . . . . .	57
Б. Д. Вучуровић и М. Д. Стојановић: Прилог изучавању примене „седеће” живине електроде, код комплексометријских потенциометријских титрација. I. Одрђивање једнокомпонентних система . . . . .	65
Упутства ауторима . . . . .	73

\* На српском језику

CONTENTS

G. A. Milovanović and M. A. Sekheta: Separation and identification of serotonin, 5-hydroxyindoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa by thin-layer chromatography on silica gel . . . . .	1
M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, [S. Matić], I. Krstanović and Lj. Karanović: Stereoisomeric pyranocoumarins (khellactone esters), pyrano- and furanochromones from <i>Peucedanum austriaca</i> (Jacq) . . . . .	5
Z. Ilić, Z. Maksimović and Ch. Reichardt: Relationship between enthalpies of solution and the empirical polarity parameter $E_T(30)$ of the solute and of the solvent . . . . .	17
A. D. Mintchev and S. R. Minkov: Use of the kinetic function in extraction of solids . . . . .	25
D. Marković, D. Veselinović and M. Kosajić: Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. VI. Reactions of hydroxybenzenes and nitric acid (sodium nitrate) in perchloric acid solution . . . . .	31
N. B. Milić and P. Đurđević: Hydrolysis of the iron(II) ion in sodium chloride medium . . . . .	39
I. Spirevska and V. Rekalić: Polarographic behaviour of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -dicarboxylic acids in phosphate buffer . . . . .	45
I. Spirevska and V. Rekalić: Polarographic behaviour of unsaturated acids in dioxane — water mixtures . . . . .	57
*B. D. Vučurović and M. D. Stojanović: Contribution to the study of the applicability of a „sitting” mercury electrode for complexometric potentiometric titrations. I. Determination of mono-component systems . . . . .	65

\* In Serbo-Croatian

2D

1  
377

UDC 54:66

GHDBAX 49 (3) 75—143 (1984)  
YU-ISSN 0017—0

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК**

**ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА**

**BULLETIN БЕОГРАД**

**DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

**БЕОГРАД**

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 3 NO



БЕОГРАД

1984

PHYSICAL SCIENCE

JUL 10 1984

LIBRARY

*Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва, Хемијског 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 широкова штампана часаписа покренут 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

**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. ЛОРЕНЦИ,  
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.  
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕПАНОВИЋ

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS. IX<sup>1</sup>. CYCLIZATION OF UNSATURATED ALCOHOLS CONTAINING A BICYCLO (2.2.1) HEPTENE OR BICYCLO (2.2.2)-OCTENE SYSTEM

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ\*

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

and

SLOBODAN B. SUKDOLAK and JOVAN MILOVANOVIC

Department of Chemistry, Faculty of Science, Sostozar Marković University, YU-34000 Kragujevac

(Received 7 November 1983)

When the diastereomeric pairs of the  $\Delta^4$ -unsaturated alcohols *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2-methanol (*Ia* and *Ib*) and *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.2)-oct-5-ene-2-methanol (*Va* and *Vb*) are subjected to the oxymercuration-demercuration reaction, reaction with *N*-bromosuccinimide or oxidation with peracids, they undergo, due to neighbouring group participation, intramolecular ether ring closure in a regioselective way, affording in very good yield exclusively tricyclic ethers of the tetrahydrofuran type (II, III, IV, VI; *a* and *b*), with the adjacent hetero substituent (Br- in III, HO- in IV) in an *exo* orientation.

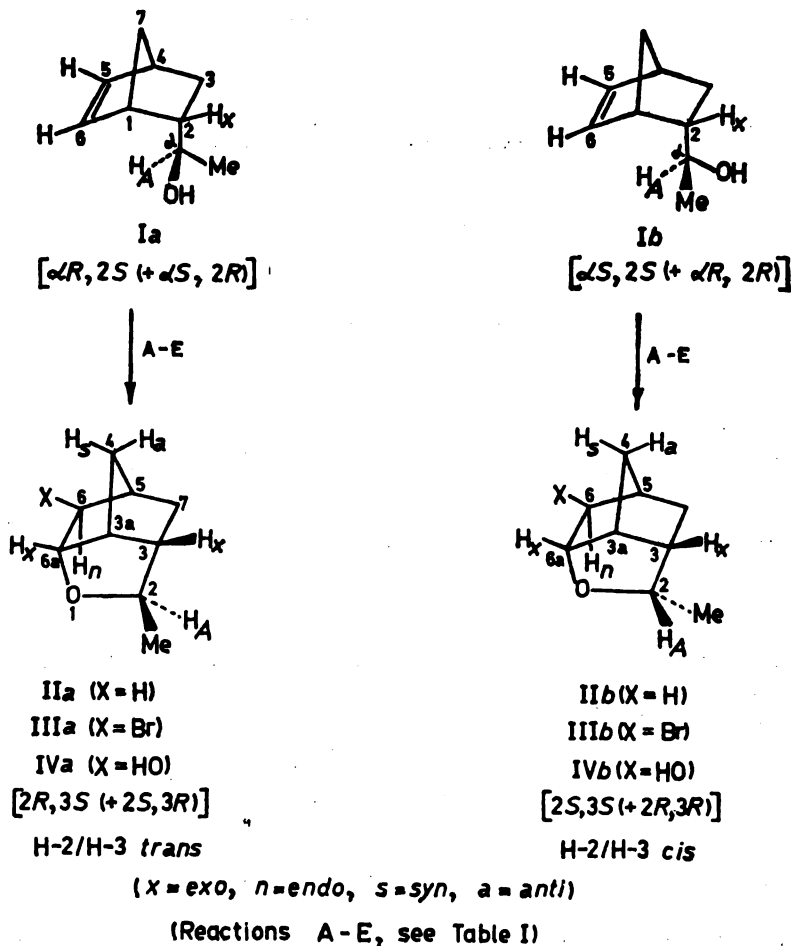
In continuation of our studies of intramolecular cyclization of olefinic alcohols<sup>1</sup>, we have now investigated the behaviour of the diastereomeric pairs of *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2-methanol (*Ia*, *Ib*)<sup>2,3</sup> and *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.2)oct-5-ene-2-methanol (*Va*, *Vb*)<sup>4</sup> (i.e. alcohols containing a  $\Delta^4$ -double bond with respect to the C—OH grouping) towards mercuric acetate (followed by sodium borohydride reduction), *N*-bromosuccinimide and monopero-phthalic acid. The cyclization products obtained in these reactions are shown in Schemes 1 and 2, and the yields are given in Table I.

*Oxymercuration-demercuration*<sup>5</sup>. When treated with mercuric acetate followed by *in situ* sodium borohydride reduction of the organomercurial intermediates, alcohols I and V (both diastereomers *a* and *b*) afforded the corresponding unsubstituted tricyclic ether products II and VI (*a* and *b*), respectively, in 78—86% yield. In this reaction tetrahydrofuran type ethers were exclusively formed, i.e. addition of the hydroxyl oxygen to the double bond was regioselective and took place at the nearer, C(6), olefinic carbon atom. The cyclic ethers II (*a* and *b*) and

\* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O.B. 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

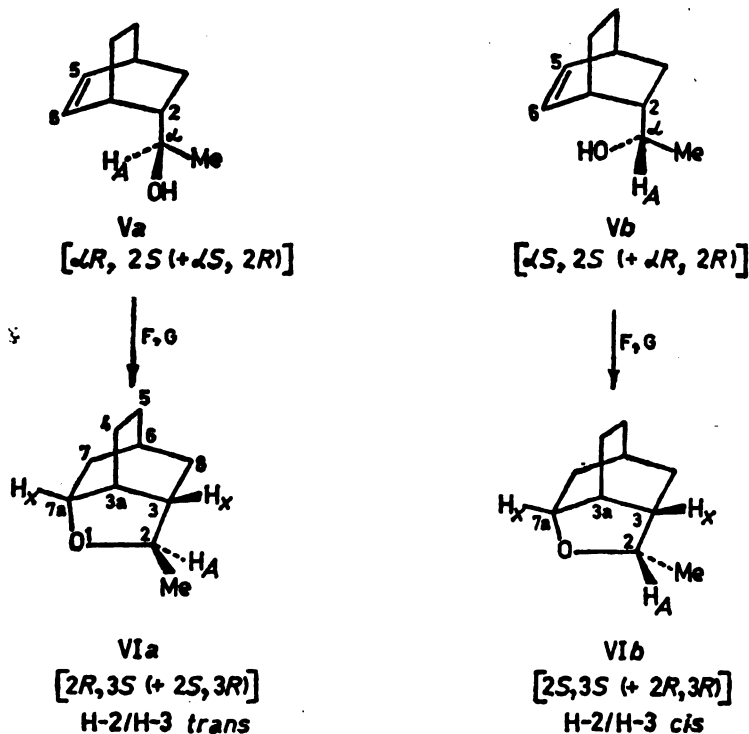
VI (*a* and *b*) were identical with those obtained previously by the acid catalyzed ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ) cyclization (Table I) of the corresponding olefinic alcohols I (*a* and *b*)<sup>2,\*</sup> and V (*a* and *b*)<sup>4</sup>, and for II, also by the lead tetraacetate oxidation of the respective 5,6-saturated alcohols<sup>2</sup>. In these publications the stereochemistry of the starting alcohols (Ia, Ib; Va, Vb) and of the corresponding unsubstituted cyclic ethers (IIa, IIb; VIa, VIb) was determined by first-order analysis of their <sup>1</sup>H-NMR spectra, using, in addition, the lanthanide induced shift technique<sup>2,4</sup>.

*Reaction with N-bromosuccinimide*<sup>1,10</sup>. When the diastereomeric alcohols Ia and Ib were treated with N-bromosuccinimide, either in a nonpolar solvent (carbon



**Scheme 1**

\* It should be noted that alcohols analogous to I, but without the  $\alpha$ -methyl group or with two such methyl substituents at C( $\alpha$ ), have also been found to undergo five-membered cyclic ether formation when subjected to acid catalyzed conditions<sup>7,8</sup>, or to the oxymercuration-demercuration reaction<sup>7b,9</sup>.



(X = *exo*)

(Reactions F and G, see Table I)

### Scheme 2

tetrachloride) or under polar conditions (in *tert*-butyl alcohol – water), they underwent regioselective intramolecular cyclization to give the tricyclic bromo-ethers of the tetrahydrofuran type (IIIa and IIIb, respectively) in very good yield, ranging from 74 to 80% (Table I), with the bromo substituent located *exo* at C-6\*.

*Oxidation with monopero-phthalic acid*<sup>11</sup>. This peracid in diethyl ether converted the epimeric alcohols Ia and Ib regioselectively and in very good yield (74–78%, see Table I) to the corresponding tricyclic hydroxy-ethers of the tetrahydrofuran type (IVa and IVb, respectively), the hydroxyl group at C-6, being *exo* oriented.\*\*

\* As shown in Schemes 1 and 2, according to the *Chem. Abstr.* nomenclature, the numbering system for the starting alcohols I and V (*a* and *b*) is different from that of the cyclic ether products II, III, IV and VI (*a* and *b*). In addition, for the sake of clarity, we have designated in the text and the Schemes the carbon atoms of alcohols I and V by the symbols C( $\alpha$ ), C(1), C(2), etc., whereas those of the cyclic ethers II, III, IV and VI are designated by C-2, C-3, C-3a, etc. Naming of the tricyclic ether products (*Chem. Abstr.* nomenclature): II is 2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan, III and IV the same but with the prefix 6-*exo*-bromo- and 6-*exo*-hydroxy-, respectively, and VI is 2-methyloctahydro-3,6-methanobenzofuran.

\*\* The alcohol analogous to I but without the  $\alpha$ -methyl substituent, underwent similar intramolecular ether ring closure when treated with perbenzoic acid<sup>12</sup>.



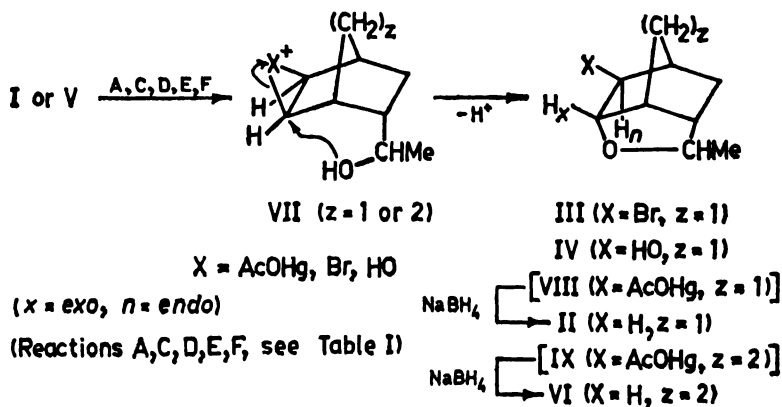
The mechanistic pathway accounting for the results obtained in these cyclization reactions probably involves the formation of bridged cationic intermediates of type VII (Scheme 3), which, upon internal nucleophilic attack of the hydrox-

TABLE I. Cyclization reactions of alcohols I (*a* and *b*) and V (*a* and *b*)

Reaction	Reagent, solvent	Yield <i>a</i> <sup>a</sup>	(in %) <i>b</i> <sup>b</sup>
A) I → II	1. Hg(OAc) <sub>2</sub> , THF—H <sub>2</sub> O; 2. NaBH <sub>4</sub> , NaOH—H <sub>2</sub> O	86	82
B) I → II	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	≈ 75	≈ 75
C) I → III	NBS <sup>c</sup> , CCl <sub>4</sub>	78	76
D) I → III	NBS <sup>c</sup> , <i>t</i> -BuOH—H <sub>2</sub> O	80	74
E) I → IV	RCO <sub>2</sub> H <sup>d</sup> , Et <sub>2</sub> O	74	78
F) V → VI	1. Hg(OAc) <sub>2</sub> , THF—H <sub>2</sub> O 2. NaBH <sub>4</sub> , NaOH—H <sub>2</sub> O	80	78
G) V → VI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	74	61

a) Diastereomeric cyclic ether products *a* obtained from the epimeric alcohols Ia and Va. b) Diastereomeric cyclic ether products *b* obtained from the epimeric alcohols Ib and Vb. c) NBS = N-bromosuccinimide. d) RCO<sub>2</sub>H = monoperphthalic acid.

ylic oxygen at the C(6), i.e. nearer, olefinic site, would afford directly the final products III and IV in the case of X=Br (NBS reaction C and D) and X=OH (peracetic acid oxidation, E), respectively, whereas when X=AcOHg (reaction with mercuric acetate, A and F), the organomercurial cyclic ether products VIII and IX (Scheme 3) had to be reduced (e.g. with sodium borohydride, A and F) in order to obtain the unsubstituted tricyclic ethers II and VI (X=H), respectively. In the case of the N-bromosuccinimide reaction in the nonpolar carbon tetrachloride solvent (C), a (less probable) radical mechanism could be alternatively envisaged, involving as first intermediate an alkoxy radical species<sup>10,13</sup>, which would also



Scheme 3

afford, upon intramolecular addition, a five-membered cyclic bromo-ether (but, perhaps, not necessarily only the *exo*-bromo isomer at C-6\*).

The exclusive formation of five-membered cyclic ethers (II, III, IV, VI) in all these reactions is due to stereoelectronic, steric and energy effects, which favour internal addition of the hydroxylic oxygen to C(6) in alcohols I and V (*a* and *b*). (However, as shown previously<sup>2</sup>, alcohols Ia and Ib (but not V<sup>4</sup>) can undergo ring closure also to six-membered cyclic ethers, involving intramolecular oxygen attack at C(5), but only when subjected to UV photolytic conditions).

The structure and stereochemistry of the bromo and hydroxy substituted cyclic ethers IIIa, IIIb and IVa, IVb, respectively (Scheme 1), were deduced from the <sup>1</sup>H-NMR spectra (by analysing the position, multiplicity and splitting constants of the relevant signals (see Experimental), by comparison with the spectra of the starting alcohols Ia and Ib<sup>2</sup> and of the unsubstituted cyclic ethers IIa and IIb<sup>2</sup>, and of norbornane derivatives similar to III and IV, i.e. containing a CH<sub>2</sub> or C=O group at position 2 and a bromo, acetoxy or tosyloxy substituent at C-6<sup>15</sup>). In ethers III and IV (*a* and *b*) the signal, in the form of a doublet ( $J \approx 2-2.5$  Hz) or broad singlet ( $W/2 \approx 3$  Hz), in the  $\delta$  3.4-3.6 ppm region is characteristic for the *endo*-H at C-6 (coupled with H-5 and H-*anti* at C-4)<sup>15</sup>, while the broad doublet ( $J \approx 5$  Hz) around  $\delta$  4-4.4 ppm corresponds to the signal of the *exo*-H at C-6a (coupled mainly with H-3a, whereas coupling with H-*endo* at C-6 is very slight and amounts to about 0-0.5 Hz)<sup>15</sup>. The stereochemical relationship at C-2 and C-3 in the diastereomers *a* and *b* of the cyclic ether products III and IV (Scheme 1) results from the (known) configuration at C( $\alpha$ ) in the starting alcohols Ia and Ib<sup>2</sup>, and was confirmed by <sup>1</sup>H-NMR data (signal position, multiplicity, coupling constants) concerning the proton at the ether oxygen bearing carbon atom (C-2). Thus, the *a* diastereomers of the cyclic ether products III and IV have the *trans* H-2/H-3 geometry and the *b* diastereomers have a *cis* arrangement of these hydrogens (Scheme 1). (As demonstrated previously, the same is true for the diastereomers *a* and *b* of the unsubstituted cyclic ethers II<sup>2</sup> and VI<sup>4</sup>).

*Acknowledgements.* The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

## EXPERIMENTAL\*\*

Instruments and techniques used for analytical and preparative gas chromatography (GC) (columns: TCEP, Carbowax 20M and XE 60 on Chromosorb P or W), and for recording spectral (IR, <sup>1</sup>H-NMR and mass) data, were the same as those described previously<sup>1,5</sup>.

### Starting alcohols

Procedures reported in the literature were applied for the preparation of the racemic olefinic alcohols used as substrates, i.e. *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2-methanol, diastereomer Ia ( $\alpha R, 2S + \alpha S, 2R$ )<sup>2</sup> and Ib ( $\alpha S, 2S + \alpha R, 2R$ )<sup>2</sup>; and *endo*- $\alpha$ -methylbicyclo(2.2.2)oct-5-ene-2-methanol, diastereomer Va ( $\alpha R, 2S + \alpha S, 2R$ )<sup>4</sup> and Vb ( $\alpha S, 2S + \alpha R, 2R$ )<sup>4</sup>.

\* See reference 14 for a discussion on the possible mechanisms of a similar cyclization of *endo*-bicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2-methanol (i.e. I minus the  $\alpha$ -methyl group) by means of lead tetraacetate.

\*\* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić) and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of the Chemistry Department in Belgrade. (All compounds analysed gave satisfactory percentage values for C and H).

### Cyclization reactions

**Oxymercuration-demercuration reactions (A, F; Table I, Schemes 1 and 2).**— These reactions were performed, as described previously<sup>6</sup>, using 0.01 mol of alcohol (I or V, *a* or *b*), 0.01 mol of mercuric acetate in 20 ml of water-tetrahydrofuran (1:1 v/v), followed by reduction with sodium borohydride in aqueous sodium hydroxide. Upon the usual work-up and preparative GC, the tricyclic ether products 2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan, diastereomer IIa (H-2/H-3 *trans*) and IIb (H-2/H-3 *cis*), and 2-methyloctahydro-3,6-methanobenzofuran, diastereomer VIa (H-2/H-3 *trans*) and VIb (H-2/H-3 *cis*) were obtained from the respective alcohols I (*a* and *b*) and V (*a* and *b*), in yields given in Table I. They were compared and found to be identical (IR, <sup>1</sup>H-NMR, mass) with the cyclic ethers (II<sup>3</sup> and VI<sup>4</sup>, *a* and *b*) formed by acid catalysed cyclization (reactions B and G) of the same alcohols I (*a* and *b*)<sup>3</sup> and V (*a* and *b*)<sup>4</sup>.

**Reactions with *N*-bromosuccinimide (NBS) (C, D; Table I, Scheme 1).**— In carbon tetrachloride (C). A mixture of 0.01 mol of starting alcohol (Ia or Ib) and 0.01 mol (+5% excess) of NBS in 12.5 ml of carbon tetrachloride, was stirred for 48 h at room temperature, and then worked up as reported earlier<sup>1</sup>.

In *tert*-butyl alcohol-water (D). NBS (0.01 mol + 5% excess) was added in small portions (temp. ~5°) to a stirred and ice-cooled solution of 0.01 mol of alcohol I (*a* or *b*) in 15 ml of *tert*-butyl alcohol and 2.5 ml of water. After stirring for 24 hours at room temperature, 100 ml of water was added and the resulting mixture was worked up as described previously<sup>1</sup>.

The cyclic bromo-ethers IIIa and IIIb formed in both reactions (C and D), were isolated in yields given in Table I.

**Oxidation with monoperphthalic acid (E; Table I, Scheme 1).**— A solution of monoperphthalic acid in 30 ml of anhydrous diethyl ether (containing 2.5 g, i.e. 0.014 mol, of peracid)<sup>16</sup> was added at 0° to 0.01 mol of alcohol I (*a* or *b*) in 60 ml of anhydrous diethyl ether. After stirring for 24 h at room temperature, the mixture was treated and worked up as reported earlier<sup>11</sup>, i.e. cooled to 0°, filtered from the precipitated phthalic acid, the filtrate washed with 10% aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and water (saturated with NaCl). After drying (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and removal of solvent *in vacuo*, the resulting products were analyzed and separated by GC. The yields of the diastereomeric cyclic hydroxy-ethers IVa and IVb, obtained in these reactions (E) from alcohols Ia and Ib, respectively, are given in Table I.

### Spectral data of the cyclic ether products

Spectral characteristics (IR, <sup>1</sup>H-NMR, mass spectra) of the unsubstituted tricyclic ethers IIa, IIb, VIa and VIb have been reported in previous papers dealing with the configurational assignment to alcohols Ia and Ib<sup>3</sup>, and Va and Vb<sup>4</sup>.

(2*R*, 3*S* + 2*S*, 3*R*)-6-*exo*-bromo-2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan (diastereomer IIIa, H-2/H-3 *trans*); IR (film):  $\nu_{\max}$  = 1450, 1378, 1150, 1040, 845, 790, 760 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.05 (3H, CH<sub>3</sub> at C-2, *d*, *J* = 7 Hz), 2.75 (H at C-3a, *m*), 3.58 (H-*endo* at C-6, *d*, *J* ≈ 2.5 Hz), 3.92 (H at C-2, *q*, *J* ≈ 6.5 Hz), 4.46 (H-*exo* at C-6a, broad *d*, *J* ≈ 5 Hz); MS: *m/z* = 218 (M<sub>I</sub>), 216 (M<sub>II</sub>), 203 (218 - CH<sub>3</sub>), 201 (216 - CH<sub>3</sub>), 137 (218 - HBr), 119 (201 - HBr), 93, 43.

(2*S*, 3*S* + 2*R*, 3*R*)-6-*exo*-bromo-2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan (diastereomer IIIb, H-2/H-3 *cis*); IR (film):  $\nu_{\max}$  = 1440, 1380, 1180, 1160, 1065, 1025, 940, 840, 790, 760 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.12 (3H, CH<sub>3</sub> at C-2, *d*, *J* = 7 Hz), 2.75 (H at C-3a, *m*), 3.52 (H-*endo* at C-6, *d*, *J* ≈ 2 Hz), 3.95 (H at C-2, *d* × *q*, *J* ≈ 3 Hz), 4.30 (H-*exo* at C-6a, broad *d*, *J* ≈ 5 Hz); MS: *m/z* = 218 (M<sub>I</sub>), 216 (M<sub>II</sub>), 203 (218 - CH<sub>3</sub>), 201 (216 - CH<sub>3</sub>), 137 (218 - HBr), 119 (201 - HBr), 93, 43.

(2*R*, 3*S* + 2*S*, 3*R*)-6-*exo*-hydroxy-2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan (diastereomer IVa, H-2/H-3 *trans*); IR (film):  $\nu_{\max}$  = 3400, 2940, 2860, 1370, 1145, 1020 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.07 (3H, CH<sub>3</sub> at C-2, *d*, *J* = 7 Hz), 2.72 (H at C-3a, *m*), 3.42 (H-*endo* at C-6, broad *s*, *W*/2 ≈ 3 Hz), 3.8—4.2 (2H, one H-*exo* at C-6a, one H at C-2, *m*); MS: *m/z* = 154 (M), 139 (M - CH<sub>3</sub>), 136 (M - H<sub>2</sub>O), 123 (M - CH<sub>3</sub>O), 83 (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O), 66, 55.

(2*S*, 3*S* + 2*R*, 3*R*)-6-*exo*-hydroxy-2-methylhexahydro-3,5-methano-2*H*-cyclopenta[*b*]furan (diastereomer IVb, H-2/H-3 *cis*); IR (film):  $\nu_{\max}$  = 3380, 2960, 2860, 1340, 1100, 1040 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.12 (3H, CH<sub>3</sub> at C-2, *d*, *J* ≈ 6.5 Hz), 2.70 (H at C-3a, *m*), 3.40 (H-*endo* at C-6, illformed *d*, *J* ≈ 2 Hz), 3.8—4.25 (2H, one H-*exo* at C-6a, one H at C-2, complex *m* containing a broad *d*, *J* ≈ 5 Hz); MS: *m/z* = 154 (M), 139 (M - CH<sub>3</sub>), 136 (M - H<sub>2</sub>O), 123 (M - CH<sub>3</sub>O), 83 (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O), 66, 55.

## ИЗВОД

## СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА. IX. ЦИКЛИЗАЦИЈА НЕЗАСИЂЕНИХ АЛКОХОЛА КОЈИ САДРЖЕ БИЦИКЛО(2.2.1)ХЕПТЕНСКИ ОДНОСНО БИЦИКЛО(2.2.2)ОКТЕНСКИ СИСТЕМ

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

СЛОБОДАН Б. СУКОЛАК и ЈОВАН МИЛОВАНОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свезисар Марковић“ у Крагујевцу*

Када се диастереоизомери  $\Delta^4$ -незасиђених алкохола *endo*- $\alpha$ -метилбицикло(2.2.1)-хепт-5-ен-2-метанола (Ia и Ib, и *endo*- $\alpha$ -метилбицикло(2.2.2)окт-5-ен-2-метанола (Va и Vb) третирају меркури-ацетатом (па натријум-борхидридом), N-бромсукцинимидом или моноперфталном киселином, врши се, услед партиципације оближње хидроксилне групе, интрамолекулско затварање старског прстена, и то на регијоселективан начин, при чему постају у врло добрим приносима искључиво трициклични етри тетрахидрофуранског типа (II, III, IV, VI; a и b), а суседни хетеро-супституент (Br- у III, HO- у IV) заузима *exo*-оријентацију.

(Примљено 7. новембра 1983)

## REFERENCES

1. Part VIII (cyclizations by means of N-bromosuccinimide): M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Konstantinović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 407 (1982)
2. M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, D. Jeremić, J. Milovanović, *Org. Magn. Reson.* **9**, 229 (1977)
3. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, M. M. Mihailović, J. Milovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 369 (1978)
4. D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović, J. Milovanović, *Ibid.* **42**, 463 (1977)
5. For the cyclization of other olefinic alcohols by means of the oxymercuration-demercuration reaction see: M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Gojković, S. Konstantinović, *Ibid.* **45**, 497 (1980)
6. For acid catalyzed cyclization of other olefinic alcohols see: M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković, S. Konstantinović, *Ibid.* **44**, 597 (1979)
7. (a) H. A. Bruson, T. W. Riener, U. S. Patent, 2,440,220 (1948); *Chem. Abstr.* **42**, 5471 (1948); (b) A. Factor, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.* **33**, 2607 (1968)
8. P. J. Kropp, H. J. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7466 (1969)
9. H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* 227 (1959)
10. M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Ž. Ćeković, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Glasnik Hem. društva Beograd* **40**, 291 (1975)
11. M. Lj. Mihailović, N. Pavlović, S. Gojković, *Ibid.* **40**, 309 (1975)
12. H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* 221 (1959)
13. E. Demole, P. Enggist, *Helv. Chim. Acta* **54**, 456 (1971)
14. R. M. Moriarty, K. Kapadia, *Tetrahedron Letters* 1165 (1964); see also: R. M. Moriarty, in „*Selective Organic Transformations*”, Vol. 2, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York—London, 1972, pp. 210—218
15. K. C. Ramey, D. C. Lini, R. M. Moriarty, H. Gopal, H. G. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2401 (1967)
16. G. B. Payne, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **5**, 805 (1973).



ELECTRONIC EFFECTS IN PYRIDINE AND PYRIDINE N-OXIDE RINGS. TRANSMISSION THROUGH THE METHYLENE GROUP\*

MILICA MIŠIĆ-VUKOVIĆ and BRATISLAV JOVANOVIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,  
P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 4 October 1983)

Transmission of electronic effects from the pyridine and pyridine N-oxide rings through the methylene group was studied in the reaction of diazodiphenylmethane (DDM) with 2- and 3-pyridineacetic acids, 4-pyridineacetic hydrochloride and 3-pyridineacetic acid N-oxide and also in the reaction of alkaline hydrolysis of methyl 2-, 3- and 4-pyridineacetates. The obtained rate constants were used for the calculation of  $\sigma^\circ$  constants, employing the corresponding  $\rho$  values for the reaction of substituted phenylacetic acids with DDM<sup>2,3</sup> and for the alkaline hydrolysis of ethyl phenyl acetates<sup>3</sup>.  $\sigma^\circ$  values calculated from the rate data of both reactions are in good agreement with those from the ionization of pyridineacetic acids<sup>4</sup>, which is also true for the other two  $\sigma^\circ$  values calculated from the hydrolysis data.

The reactivity of carboxy pyridines and -pyridine N-oxides with diazodiphenylmethane (DDM) was investigated in order to study the structure-reactivity relationships in pyridine and pyridine N-oxide rings<sup>1</sup>. Rate data were used for calculation of the Hammett  $\sigma$  constants for the pyridine aza-group and N-oxide group<sup>1a</sup>, and to demonstrate the additivity of substituent effects<sup>1b</sup> for the acids with substituents *meta* and *para* to the reaction centre and *ortho* (for pyridine), *meta* and *para* to nitrogen and N-oxide group. A specific LFER approach to the reactivity of substituted 2-carboxypyridine N-oxides has also been presented<sup>1c</sup>.

In the present study, the transmission of substituent effects from the pyridine and pyridine N-oxide nucleus through the methylene group was investigated.

RESULTS AND DISCUSSION

Rate constants for the reaction of DDM with 2- and 3-pyridineacetic acid, 4-pyridineacetic acid hydrochloride and 3-pyridineacetic acid N-oxide were determined. The kinetics of the alkaline hydrolysis of methyl 2-, 3- and 4-pyridineacetates has also been investigated. The obtained second order rate constants (Table I) were correlated with  $\sigma$  values previously determined for the pyridine aza-group and the N-oxide group<sup>1</sup>, and the corresponding plots are given in Figs 1 and 2.

\*Presented in part at the and Euchem Conference on Correlation Analysis in Organic Chemistry, Hull, England 1982

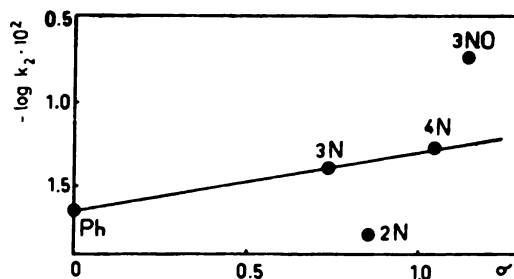


Fig. 1. Relation between  $\log k_2$  of DDM with pyridine and pyridine N-oxide acetic acids and  $\sigma$  constants

The correlation for the alkaline hydrolysis is very good, while that for the reaction with DDM is less satisfactory. The deviation of the point for 2-pyridineacetic acid could be attributed to the hydrogen bonding between the ring nitrogen and the carboxy group, a phenomenon already reported<sup>6</sup>. The deviation of the point for 3-pyridineacetic acid N-oxide is more difficult to explain.

TABLE I. (a) — Rate constants for the reaction of pyridine-acetic acids with DDM (abs. EtOH, 30°)

Acid	$k_2$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] × 10 <sup>3</sup>	− log $k_2$
2-PyCH <sub>2</sub> COOH	1.63	1.788
3-PyCH <sub>2</sub> COOH	4.01	1.397
4-PyCH <sub>2</sub> COOH · HCl*	5.20	1.284
3-PyCH <sub>2</sub> COOH N <sup>+</sup> −O <sup>-</sup>	18.67	0.729
PhCH <sub>2</sub> COOH	2.18	1.662

(b) — Rate constants for the hydrolysis of methylpyridine acetates (NaOH, 85% MeOH, 25°)

Ester	$k_2$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] × 10 <sup>3</sup>	− log $k_2$
6-Me-2-PyCH <sub>2</sub> COOMe	35.78	1.446
3-PyCH <sub>2</sub> COOMe	22.02	1.657
4-PyCH <sub>2</sub> COOMe	41.84	1.378
PhCH <sub>2</sub> COOMe	4.96	2.305

\* Determined by a modified procedure with *in situ* neutralization (See experimental section)

Although only a limited number of data was available, corresponding  $\rho$  values were calculated and used for the discussion of the transmission of substituent effects. Because of the considerable deviation of the points for 2-pyridineacetic acid and 3-pyridineacetic acid N-oxide, in the reaction with DDM, only the points for 3- and 4-pyridinecarboxylic acids and for phenylacetic acid are used in the calculation ( $\rho=0.343$ ,  $\log k_0=-1.658$ ,  $r=0.999$ ,  $n=3$ ). In the other reaction, hydrolysis of methyl pyridine acetates, data for all three positional isomers were

used, together with the  $\log k_2$  for phenylacetic acid determined under identical experimental conditions, yielding satisfactory correlation ( $\rho=0.876$ ,  $\log k_0=-2.293$ ,  $r=0.991$ ,  $n=4$ ).

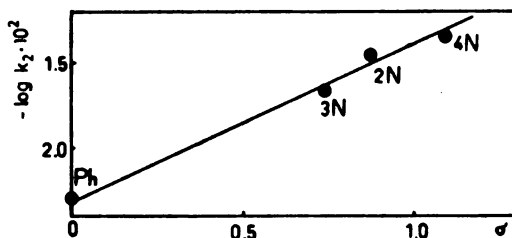


Fig. 2. Relation between  $\log k_2$  of alkaline hydrolysis of methyl pyridine acetates and  $\sigma$  constants

The attenuating effect of the methylene group

$$\pi = \frac{\text{PyCOOH}}{\text{PyCH}_2\text{COOH}} = \frac{0.818}{0.343} = 2.38$$

is lower than values reported in literature<sup>6</sup>. This is probably due to the fact that polar effects in the pyridine nucleus are more important than the resonance ones.

A decrease in reaction susceptibility to substituent effects compared with the corresponding benzene derivatives:

$$\frac{\text{PyCH}_2\text{COOH}}{\text{PhCH}_2\text{COOH}} = \frac{0.343}{0.400} = 0.858, \text{ and}$$

$$\frac{\text{PyCH}_2\text{COOMe}}{\text{PhCH}_2\text{COOEt}} = \frac{0.876}{1.029} = 0.851$$

which reflects the attenuating effect of the electronegative nitrogen<sup>1,7</sup>, is the same for both reactions. It is, however, lower than the value for the hydrolysis of methyl pyridinecarboxylates<sup>7</sup>, presumably due to the transmission through the methylene group.

Rate constants from both reaction series were also used for calculation of  $\sigma^\circ$  constants employing the  $\rho$  values, for the reaction of substituted phenylacetic acids with DDM<sup>2</sup>, and alkaline hydrolysis of ethyl phenylacetates<sup>3</sup> (Table II). The  $\sigma^\circ$  values calculated from the rate constants for ester hydrolysis are in a fairly good agreement with these obtained from the ionization of pyridineacetic acids<sup>4</sup>, but are also very close to the Hammett  $\sigma$  values for the pyridine aza-group from the same two reaction series<sup>5</sup>. This is understandable, considering the low polarizability of the pyridine nucleus. The sequence of  $\sigma^\circ$  values  $4 > 2 > 3$  indicates that the electron acceptor resonance effect of the ring nitrogen is being transmitted to the reaction centre as a polar effect *via* the methylene group.



TABLE II. Calculated  $\sigma^\circ$  values for the investigated systems

	$\sigma_1^\circ$	$\sigma_2^\circ$	$\sigma_3^\circ$
Reaction of pyridineacetic acids with DDM	-0.315	0.658	1.038
Reaction of pyridineacetic acid N-oxides with DDM	—	2.33	—
Hydrolysis of methyl pyridineacetates, NaOH/85% MeOH	0.835	0.630	0.901

## EXPERIMENTAL

*Rate measurements.* Kinetics of the reaction of pyridineacetic acids and 3-pyridineacetic acid N-oxide with DDM were determined as previously reported<sup>1</sup>, by the spectroscopic method proposed by Roberts *et al.*<sup>2</sup>. Absorbance measurements were performed at 525 nm with 1 cm cells for absolute ethanol solutions at 30°C. The concentrations of acids were 0.06 and of DDM 0.006 mol/dm<sup>3</sup>, and the second order rate constants were calculated from the observed first order rate coefficients. The spectrophotometer used was Varian Superscan 3.

The reactivity of the unstable 4-pyridineacetic acid was studied under specific conditions. The solution of hydrochloride in absolute ethanol was treated with KOH in the same solvent maintaining the same concentration as above, and immediately treated with DDM. However, separation of KCl interfered in the initial stage of the reaction and better results were obtained if the reaction was studied as a second order process, i.e. at concentration of 0.006 mol/dm<sup>3</sup> for both acid and DDM, and the results interpreted accordingly<sup>9</sup>.

Alkaline hydrolysis of methyl pyridineacetates was accomplished according to the procedure of Deady *et al.*<sup>10</sup>. Equimolar concentrations ( $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) in 85% methanol-water solution reacted at 25°, were quenched with  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> HCl and backtitrated with  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> NaOH.

*Materials.* Diazodiphenylmethane was prepared by Smith and Howard's method<sup>11</sup>. Stock solutions were stored in a refrigerator and diluted for use.

*Solvent.* Good commercial grade absolute ethanol (Merck, water content 0.2%) was further purified by a standard procedure<sup>12</sup>.

Phenylacetic acid m.p. 76—77°, 3-pyridineacetic acid m.p. 144—145°, methyl 4-pyridineacetate, b.p. 124—125°/2.3 kPa were commercial products (Fluka).

Methylphenylacetate and methyl 3-pyridineacetate were obtained from corresponding acids by a modified procedure of Burgher and Walter<sup>13</sup>.

3-Pyridineacetic acid N-oxide, m.p. 140—144° was prepared by a known method and had the melting point as stated in literature<sup>14</sup>.

6-Methyl-2-pyridine acetate was prepared from 6-methyl-2-pyridineacetic acid m.p. 98° which was obtained from the corresponding ethyl ester<sup>15</sup> by alkaline hydrolysis under mild conditions. The mixture of 6-methyl-2-pyridineacetic acid (3.5 g) absolute methanol (50 ml) and cationic ion exchange resin (20 ml, Merck) was refluxed at a water bath and stirred (4 h) by a magnetic stirrer. The resin was filtered off, methanol solution evaporated to dryness in a vacuum and the residue taken up in chloroform, dried with sodium sulphate, and solvent evaporated. Methyl 6-methyl-2-pyridineacetate was obtained b.p. 123—125°/2.4 kPa (Found: C, 65.00; H, 6.2; Calc. for C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, C, 65.44; H, 6.71).

\*

*Acknowledgement.* The authors acknowledge the financial support of the Scientific Fund of the S.R. of Serbia, Belgrade.

## ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ЕЛЕКТРОНСКИХ ЕФЕКТА У ЈЕЗГРИМА ПИРИДИНА  
И ПИРИДИН N-ОКСИДА. ПРЕНОШЕЊЕ КРОЗ МЕТИЛЕНСКУ ГРУПУ

МИЛИЦА МИШИЋ-ВУКОВИЋ и БРАТИСЛАВ ЈОВАНОВИЋ

*Катедра за Органску хемију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду,  
Карнегијева 4, 11001 Београд*

Реакција диазодифенилметана са 2- и 3-пиридинсирћетном киселином, хидрохлоридом 4-пиридинсирћетне киселине и N-оксидом 3-пиридинсирћетне киселине, и реакција алкалне хидролизе метил 2-, 3- и 4-пиридинацетата коришћене су за проучавање електронских ефеката у одговарајућим хетероцикличним језгрима, посебно преношења ових ефеката кроз метиленску групу. Одређене константе брзине реакције послужиле су за израчунавање  $\sigma^\circ$  константи, коришћењем Hammett-ових  $\rho$  вредности за одговарајуће реакције фенилсирћетних киселина.  $\sigma^\circ$  вредности добивене из података за хидролизу естера у доброј су сагласности са одговарајућим константама добивеним на основу константи јонизације пиридинсирћетних киселина. Израчунате су Hammett-ове  $\rho$  вредности за обе реакционе серије и коришћене за дискусију преношења електронских ефеката. Закључено је да је ефекат пригушења метиленске групе нижи него што је наведено у литератури, што се може тумачити већим значајем поларних ефеката у језгру пиридина у поређењу са резонанционим.

(Примљено 4. октобра 1983)

## REFERENCES

1. (a) Ђ. Dimitrijević, Ž. Tadić, M. Mišić-Vuković, M. Muškatirović, *J. Chem. Soc.* 1051 (1974); (b) M. Mišić-Vuković, Ђ. Dimitrijević, M. Muškatirović, M. Radojković-Veličković, Ž. Tadić, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 34, (1978); (c) M. Mišić-Vuković, M. Radojković—Veličković, Ђ. Dimitrijević, *Ibid.* 1160 (1979)
2. K. Bowden, N. B. Chapman, J. Shorter, *Can. J. Chem.* 42, 1979 (1964)
3. K. Bowden, *Ibid.* 41, 2783 (1963)
4. J. Blanch, *J. Chem. Soc. (B)*, 337 (1966)
5. P. Tomasik, C. Johnson, *Advan. Heterocycl. Chem.* 20, 1 (1976)
6. R. More, S. O'Ferrall, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2440 (1963)
7. A. Campbell, S. Chooi, L. Deady, R. Shanks, *J. Chem. Soc. (B)*, 1063 (1970)
8. J. D. Roberts, E. A. McElhill, R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2923 (1949)
9. R. A. More O'Ferrall, W. K. Kwok, S. I. Miller, *Ibid.* 86, 5553 (1964)
10. L. W. Deady, D. J. Foskey, R. A. Shanks, *J. Chem. Soc. (B)* 1962 (1971)
11. L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth.* 1955, Coll. Vol. III, p. 351
12. A. Vogel, „*Practical Organic Chemistry*”, Longmans, Green, London 1958, p. 144
13. A. Burger, R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1988 (1950)
14. A. R. Katritzky and A. M. Monro, *J. Chem. Soc.* 150 (1958)
15. R. B. Woodward and E. C. Kornfeld, *Org. Synth.* Coll. Vol. 3, 1955, p. 413.



## RADIOLYTIC OXIDATION OF WATER TO OXYGEN IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME METAL IONS

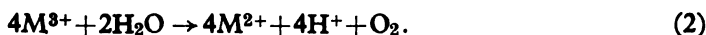
MILICA T. NENADOVIĆ, OLGA I. MIĆIĆ  
and NADA M. DIMITRIJEVIĆ\*

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade, and \*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 24 October 1983)

Radiolytic oxidation of water to oxygen in aqueous solutions of  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_6Cl]^{3+}$ ,  $[Fe(bipy)_3]^{2+}$  or  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  was studied. Oxidation of  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $[Co(NH_3)_6Cl]^{3+}$  by  $OH$  or  $Br_2^-$  was observed using pulse radiolysis technique. Oxygen can be produced in all aqueous solutions of these ions. The optimum efficiency of water oxidation was obtained in the presence of a  $RuO_2$  catalyst where the oxygen yield reaches almost stoichiometric amounts.

In recent years much effort has been done to find catalysts for the oxidation of water to oxygen. Simple metal ions such as  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  are found to be effective homogeneous catalysts in the reaction of water oxidation with one-electron oxidants<sup>1,2</sup>:



It is also well known<sup>3-8</sup> that ruthenium(II) and iron(II) complexes with bipyridine or phenanthroline in the presence of  $RuO_2$  in neutral solutions can catalyse oxygen evolution from water.

In this work a radiolytic process was used to initiate oxidation of water and catalytic reactions of metal ions according to reactions (1) and (2). Radicals  $OH$  and  $Br_2^-$ , were used as one-electron oxidants. Oxidation of metal ions and complexes was observed using the pulse radiolysis technique. In addition, some steady-state  $\gamma$ -radiolysis studies were carried out in order to get more information about the reaction in which oxygen is produced.

### EXPERIMENTAL

Solutions were prepared from analytical grade chemicals (BDH or Merck). Triply distilled water was used. The solution pH was adjusted with  $HClO_4$ ,  $NaOH$  or phosphate buffers. The complexes  $[Fe(bipy)_3]^{2+}$  were synthesized as perchlorate salts according to the literature procedure<sup>9</sup>. The  $RuO_2$  catalyst used in this study was  $RuO_2 \cdot xH_2O$  powder supplied by Alfa Inorganics.

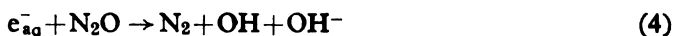
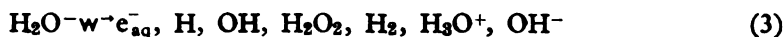
The prepared solution was stored in 20 or 50 cm<sup>3</sup> all-glass syringe and oxygen was removed by bubbling argon or N<sub>2</sub>O through the solution in the syringe for at least 1 h before irradiation. Syringes with the samples were directly irradiated and the radiation-chemical yields of oxygen were calculated from the slopes of the curves obtained by plotting the measured values of O<sub>2</sub> against the doses absorbed. The samples with RuO<sub>2</sub> catalysts were stirred 15 min after irradiation and the concentrations of O<sub>2</sub> were measured. The content of O<sub>2</sub> in blanks was obtained by measuring O<sub>2</sub> in the same nonirradiated solution at appropriate time. The solution from the syringe was transferred directly into a Van Slyke apparatus used in combination with a gas chromatograph. Oxygen was measured on a Perkin-Elmer 154 gas chromatograph with a column of a molecular sieve at 50° and a helium gas carrier was used. The calibration was done by introducing known amounts of oxygen gas by means of a Van Slyke apparatus.

For pulse radiolysis a Febetron 707 (Field Emission Corp.) electron accelerator with a pulse duration of 20 ns was used, the operating conditions being similar to those described previously<sup>10</sup>. The total light path through the cell was 5.1 cm. The absorbed doses were in the range 10–150 Gy per pulse measured using a potassium hexacyanoferrate(II) dosimeter and taking  $\epsilon_{430}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  as 1000 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup><sup>11</sup>.

Steady-state irradiations were performed with a <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -source. The total absorbed doses were in the range 50–1000 Gy and the dose rate was 60 Gy ml<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. The measurement were made at 18 ± 2°.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Oxidation by Br<sub>2</sub><sup>-</sup>.* An aqueous solution of KBr is expected to undergo the following reaction after the pulse in the presence of N<sub>2</sub>O:



Oxidation of different bivalent metal ions, M<sup>2+</sup>, with Br<sub>2</sub><sup>-</sup> can take place:



Oxidation of various metal ions by Br<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals was observed by the pulse radiolysis technique. Since the equilibrium constant for reaction (6)  $K_6 = k_6/k_{-6}$  is  $2.5 \times 10^5 \text{M}^{-1}$ <sup>12</sup>, conversion of Br atoms into Br<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals will be practically quantitative at the bromide ion concentration employed in our experiments (10<sup>-1</sup> mol dm<sup>-3</sup>). The Br<sub>2</sub><sup>-</sup> radical anion has an absorption maximum at 360 nm ( $\epsilon_{360} = 9600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and decays by second order kinetics with  $2k = 1.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>12</sup>. Rate constants for the reaction of Br<sub>2</sub><sup>-</sup> with metal ions were determined by recording the decay of the absorbance of Br<sub>2</sub><sup>-</sup> at 360 nm. The concentrations of metal ions were 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> and 10 kGy absorbed dose was used. Oxidation of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> by Br<sub>2</sub><sup>-</sup> was observed and  $k_8 = 2.7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  was obtained.



Reactions of  $\text{Br}_2^-$  with  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  are very slow and the spectrum of trivalent metal ions could not be detected. Within experimental error ( $\pm 5\%$ ), the rate of disappearance of  $\text{Br}_2^-$  was the same in these solutions ( $10^{-1}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Br}^-$ ) as that in solutions of the same ionic strength which contained no metal ions. The rate constants for these metal ions were roughly estimated to be  $< 1 \times 10^6$   $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ . It is known that rate constants of  $\text{Br}_2^-$  with  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  are  $3.1 \times 10^9$  and  $1 \times 10^9$   $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectively



In solutions of  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  or  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  and  $\text{Br}^-$  ions the spectrum obtained after irradiation shows formation of trivalent metal complexes.

#### *Oxidation by OH radicals*

Oxidation of simple metal ions can take place with OH radicals:



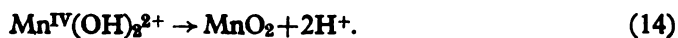
Oxidation of manganese(II) ions with OH radicals has been a matter of several studies<sup>15,16</sup>.



The spectrum of  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}$  obtained by reaction (11) is given in Fig. 1 along with the spectrum of the product of reaction (12)



The absorption spectra of these two intermediates differ greatly. The intermediate formed in reaction with  $\text{Br}_2^-$  probably is a  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}_2^{2+}$  complex since  $\text{Mn}^{3+}$  forms a complex with  $\text{Br}^-$  ions<sup>17</sup>. Measurements of  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}$  absorption show that after 100 ms there is a strong decrease in the transmission of an irradiated solution, until constant transmission is observed after about 1s. The decrease in optical transmission is attributed to the formation of  $\text{MnO}_2$ <sup>15,16</sup>:



The decrease in light transmission is probably due to light scattering by the insoluble  $\text{MnO}_2$ . We measured the time of  $\text{MnO}_2$  nucleation at various  $\text{Mn}^{2+}$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations and found that the effect of the increasing  $\text{Mn}^{2+}$  concentration is to slow down the nucleation. The same effect has  $\text{SO}_4^{2-}$  which forms a complex with  $\text{Mn}^{3+}$ . In the presence of a compound such as poly(vinyl alcohol) or carboxymethylcellulose, the light transmission is higher than in solutions without these compounds. It means that  $\text{Mn}^{3+}$  probably oxidizes these compounds and formation of  $\text{MnO}_2$  is suppressed.

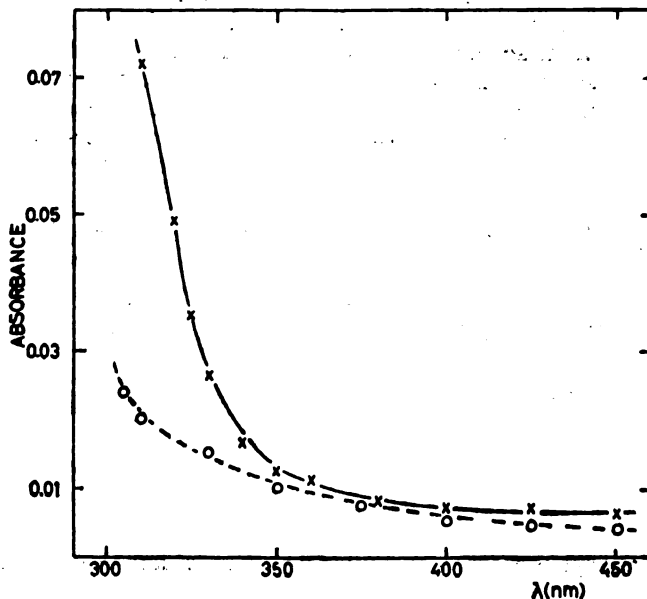


Fig. 1. Absorption spectra of transients formed in aqueous solution of  $Mn^{2+}$ .  $N_2O$ -saturated solution of  $10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$   $MnSO_4$ , pH 4.6, absorbed dose 35 Gy, measured at  $1 \mu s$  (O);  $N_2O$ -saturated solution of  $0.1$  mol  $dm^{-3}$   $KBr$  and  $10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$   $MnSO_4$ , pH 4.8, absorbed dose 17 Gy, measured at  $20 \mu s$  (X).

Hydroxyl radicals slowly oxidize  $Co^{2+}$  to  $Co^{3+}$ :

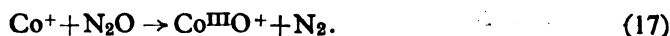


$$k_{15} = 2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ (ref. 18).}$$

The spectrum of the intermediate formed in  $N_2O$ -saturated solution of  $CoSO_4$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ) at pH 4.6 is given in Fig. 2. Under our experimental conditions (120 Gy dose) the yield of the reaction of  $Co^{2+}$  with  $OH$  is only 0.16 since recombination of  $OH$  radicals takes place. Recombination of  $H$  atoms is also favoured since the rate constant of the reaction of  $H$  atoms with  $Co^{2+}$  is very low,  $< 10^7$   $\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3$ . This value is estimated by measuring  $G(H_2)$  in a  $\gamma$ -irradiated aqueous solution of ethanol and  $CoSO_4$ . However, in our experiment  $Co^+$  is formed in the reaction with  $e_{aq}^-$ . The value  $G(Co^+) = 0.11$  can be calculated taking into account the competition of  $Co^{2+}$  and  $N_2O$  for  $e_{aq}^-$ . Since the reaction of  $Co^{2+}$  with  $OH$  is very slow (eq. 15), while the reaction with  $e_{aq}^-$  is very fast, it is not possible to find the condition where only the  $OH$  reaction takes place. However, it is known that  $Co^{III}O^+$  is formed by an oxygen atom transfer from  $N_2O$  to  $Co^+$ <sup>19</sup>:



$$k_{16} = 1.2 \times 10^{10} \text{ (ref. 20)}$$



The  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}^+$  ion probably reacts with oxonium ions



and forms the same intermediate as in reaction (15).

Weak absorption remains constant from 10  $\mu\text{s}$  to several seconds. The shape of spectrum and decay of the intermediate is quite the same as that obtained in the  $\text{N}_2\text{O}$ -saturated solution of  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$  where  $e_{\text{aq}}^-$  ( $G=2.0$ ) and  $\text{OH}$  ( $G=3.1$ ) and  $\text{H}$  ( $G=0.6$ ) react with  $\text{Co}^{2+}$  to produce  $\text{CoOH}^{2+}$  for an absorbed dose of 8 Gy.

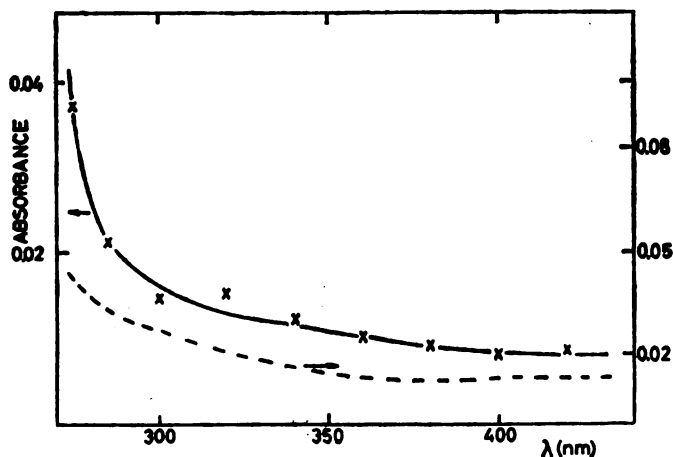


Fig. 2. Absorption spectra of radiation products formed in aqueous solution of  $\text{Co}^{2+}$ .  $\text{N}_2\text{O}$ -saturated solution of  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$ , pH 4.6, absorbed dose 118 Gy, light path 5.1 cm, measured at 15  $\mu\text{s}$  ( $\times$ ). Broken line represents the spectrum of the stable product formed in  $\gamma$ -radiolysis of the same solution irradiated with 110 Gy, light path 1 cm, measured 15 min after irradiation.

There is no evidence by the pulse radiolysis technique that  $\text{Ni}^{2+}$  is oxidized with  $\text{OH}$  radicals since the reaction of  $\text{Ni}^{2+}$  with  $\text{OH}$  is very slow:



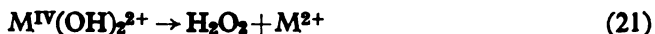
$$k_{19} < 5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ (ref. 17).}$$

and only in steady-state  $\gamma$ -radiolysis experiments, where the  $\text{OH}$  recombination is lower, the higher valence state of  $\text{Ni}^{2+}$  is formed since oxidation of water to oxygen (Table I) takes place.

#### Formation of oxygen

For metal ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , oxygen is most likely formed via formation of the  $\text{M}^{\text{IV}}(\text{OH})_2^{2+}$  intermediate in recombination of  $\text{M}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}$  in reaction (20) followed by reactions (21) and (22) according to the mechanism proposed by Shafirovich *et al.*<sup>1</sup>:





If the reactions (7) or (10) and (20)—(21) take place, then  $G(O_2)$  should be  $1/2 H_2O_2 + 1/4 (G_{OH} + G_e + G_H) = 1.80$  where  $G_e$  is the primary yield of hydrated electrons. We found that in the presence of the  $RuO_2$  catalyst primary radiolytic  $H_2O_2$  ( $G=0.8$ ) decomposes with formation of  $O_2$  with product yield,  $G(O_2) = 0.4 \pm \pm 0.1$ . Trivalent metal ions of cobalt and nickel could be produced, even in the reaction with H and  $e_{aq}^-$  since  $CoO^+$  and  $NiO^+$  are formed (eqs (15)—(17))<sup>21</sup>. The results for oxygen evolution are presented in Table I.

TABLE I. Oxygen evolution by reaction of the metal ions with  $Br_2^-$  and OH radicals in aqueous solutions at pH 4.7 ( $18 \pm 2^\circ C$ )<sup>a</sup>

Catalyst, M	Concentration of M, mol dm <sup>-3</sup>	Reaction with radicals	$G(O_2)$	$G(O_2)$ in the presence of $RuO_2^b$
—	—	$Br_2^-$	—	0.45
MnSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-3}$	$Br_2^-$	0.45	—
	$1 \times 10^{-3}$	OH	0.6	0.6
	$1 \times 10^{-3}$ , 1 mol dm <sup>3</sup>	OH	1.15	—
	$Na_2SO_4$	—	—	—
CoSO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-4}$	$Br_2^-$	1.0	1.3
	$2 \times 10^{-4}$	OH	—	1.3
NiSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-3}$	$Br_2^-$	0.7	1.4
	$1 \times 10^{-3}$ , 1% PVA	$Br_2^-$	—	0.34
CuSO <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-4}$	$Br_2^-$	0.6	1.2
[Ru(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-4}$	$Br_2^-$	—	0.9
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-4}$	$Br_2^-$	1.1	1.2
[Fe(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-4}$	$Br_2^-$	—	1.8

a) Oxygen concentration was measured during  $\gamma$ -radiolysis in the range of absorbed doses 0.6—2.5 kGy in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KBr solution containing various metal ions and saturated with  $N_2O$ .

b) Two mg  $RuO_2$  powder was present in 10 cm<sup>3</sup> solution during  $\gamma$ -irradiation.

Co(II) and Ni(II) can be oxidized by OH or  $Br_2^-$  radicals while Mn(II) can be oxidized by OH radicals only, since  $Br_2^-$  radicals form a complex with Mn(II) (Fig. 1).

The reaction of OH with  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  is very slow and it is difficult to be certain that all oxygen is created by the catalytic reaction of metal ions (eqs (1) and (2)) since recombination of OH radicals can also produce oxygen<sup>18</sup> according to reactions





Because of that, oxygen yields were determined when oxidation of metal ions by  $\text{Br}_2^-$  radicals take place.

The metal ions  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  have high redox potentials and oxidize water *via* reactions (20)—(22) even in absence of catalysts. However, the process is not complete, and  $G(\text{O}_2)$  is lower. The reason is that the process of water oxidation is complex and requires transfer of four electrons to generate one molecule of  $\text{O}_2$ . Trivalent cobalt, nickel and copper ions, persisting in aqueous solution at pH 4, are likely to be extensively hydrolysed and may be present as dimeric or polynuclear species containing oxy or hydroxy bridge ligands<sup>18-20</sup>. Only some of those species are most probably able to react with water to form oxygen. We obtained the change of absorption spectrum after  $\gamma$ -irradiation of a  $\text{CoSO}_4$  solution in which  $\text{O}_2$  is evolved. This change of the absorption spectrum has been noticed earlier<sup>19,22</sup>. The solution of  $\text{CoSO}_4$  is permanently degraded after irradiation. On the other hand, metal ions in higher valence states are very reactive towards organic compounds and they can oxidize the organic impurity present in a solution with deficiency of oxygen formation. They can oxidize polymers such as poly(vinyl alcohol), PVA, (Table I) which is commonly used for stabilizing of colloids. Bipyridine complexes of Ru(II) and Fe(II) are decomposed remarkably by degradation of ligands in the systems where M(III) is formed.

The  $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_2^{2+}$  ion oxidizes water only partially because of the formation of the  $\text{MnO}_2$  precipitate (eq. 14). In this system oxidation of water is favoured in the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, since it forms a complex with  $\text{Mn}^{3+}$  (Table I).

Water can also be oxidized by the  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  intermediate formed in oxidation of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  ions with  $\text{Br}_2^-$  radicals. In these reactions, the presence of Co(II) hydroxide is not necessary as it was proposed earlier<sup>1</sup>, and the mechanism of water oxidation, most likely, proceeds *via* catalytic reactions of hydroxopentamino Co(II).

Oxygen can be produced by the reaction of  $\text{Br}_2^-$  with  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  or  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  catalysed by  $\text{RuO}_2$ . However, OH adducts of  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  or  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  or corresponding trivalent metal complexes do not oxidize water to oxygen in  $\gamma$ -irradiated solutions saturated with  $\text{N}_2\text{O}$ . If  $\text{RuO}_2$  is added into a solution of a bivalent metal complex, oxygen is not detected. The nature of OH adducts is probably quite different<sup>14</sup> from that formed by addition of the  $\text{OH}^-$  ion to  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$  in alkaline solution (pH 13) where oxygen is produced.

The optimum efficiency of water oxidation was obtained in the presence of  $\text{RuO}_2$ . The  $\text{RuO}_2$  powder can catalyse these reactions since trivalent metal ions are long lived in aqueous solution and can accept an electron from the catalyst. It appears that the  $\text{RuO}_2$  catalyst can intervene in these reactions efficiently and the yield reaches almost stoichiometric values. The results in Table I show that some metal ions or complexes can be used as an oxidizable relay to enhance electron transfer from  $\text{RuO}_2$  to the oxidants.

*Acknowledgment.* 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

РАДИОЛИТИЧКА ОКСИДАЦИЈА ВОДЕ ДО КИСЕОНИКА У ВОДЕНИМ  
РАСТВОРИМА НЕКИХ МЕТАЛНИХ ЈОНА

МИЛИЦА Т. НЕНАДОВИЋ, ОЛГА И. МИЋИЋ и НАДА М. ДИМИТРИЈЕВИЋ\*

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, 11001 Београд и \*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, 11001 Београд*

Изучавана је радиолитичка оксидација воде до кисеоника у воденим растворима  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ,  $[Fe(bipy)_3]^{2+}$  и  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ . Посматрана је оксидација  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$  са  $OH^-$  и  $Br_2^-$  коришћењем технике импулсне радиолитике. Постигнута је оптимална оксидација воде у присуству  $RuO_4$  где принос кисеоника достиже скоро стехиометријски однос.

(Примљено 24. октобра 1983)

## REFERENCES

- 1 V. Ya. Shafirovich, N. K. Khannanov, V. V. Strelets, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **250**, 1179 (1980)
- 2 G. L. Elizarova, L. G. Matvienko, N. V. Lozhkina, V. N. Parmon, K. I. Zamaraev, *React. Kinet. Catal. Lett.* **16**, 191 (1981)
- 3 G. Nord, O. Wernberg, *J. Chem. Soc. Dalton* 845 (1975)
- 4 C. Creutz, N. Sutin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **72**, 2858 (1975)
- 5 V. Ya. Shafirovich, A. P. Moravski, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* **18**, 509 (1977)
- 6 G. L. Elizarova, L. G. Matvienko, V. N. Parmon, K. I. Zamaraev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **249**, 863 (1979)
- 7 K. Kalyanasundaram, O. Mičić, E. Promauro, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2432 (1979)
- 8 J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* **3**, 423 (1979)
- 9 W. L. Jolly, „*The Synthesis and Characterisation of Inorganic Compounds*“, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1970, p. 461.
- 10 V. Marković, D. Nikolić, O. I. Mičić, *Int. J. Radiation Phys. Chem.* **6**, 227 (1974)
- 11 J. Rabani, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* **70**, 761 (1966)
- 12 B. Cercek, M. Ebert, C. W. Gilbert and A. J. Swallow, „*Pulse Radiolysis*“ N. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow and J. H. Baxendale, Ed., Academic Press, New York, N. Y. 1965, p. 83.
- 13 P. Natarajan, J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.* **77**, 971 (1973)
- 14 N. M. Dimitrijević, O. I. Mičić, *J. Chem. Soc. Dalton* 1953 (1982)
- 15 M. Pick—Kaplan, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* **80**, 1840 (1976)
- 16 B. H. J. Bielski, P. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1920 (1978)
- 17 G. Davies, *Coord. Chem. Rev.* **4**, 199 (1969)
- 18 G. V. Buxton, R. M. Sellers, *J. Chem. Soc. Faraday I* **71**, 558 (1975)
- 19 G. V. Buxton, R. M. Sellers, D. R. McCracken, *Ibid.* **72**, 1464 (1976)
- 20 J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.* **286**, 320 (1965)
- 21 J. H. Baxendale, C. F. Wells, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 800 (1957).

EXTRACTION OF URANYL NITRATE, CHLORIDE AND SULPHATE  
WITH TRI-*n*-OCTYL AMINE

DJORDJE M. PETKOVIĆ

*Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,  
YU-11001 Belgrade*

SLOBODAN V. RIBNIKAR and IRINA D. POKIDYSHEVA\*

*Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 18 October 1983)

The extraction of uranyl nitrate, chloride and sulphate with tri-*n*-octyl amine (TOA) in benzene may be described by formation of an adduct of neutral complexes of the uranyl salts and TOA in the organic phase, the ratio TOA: salt being 2. The logarithms of the equilibrium constants of the extraction of the nitrate, chloride and sulphate are found to be 1.4, 2.4 and 5.0 respectively.

The use of high molecular weight alkyl amines in inorganic solvent extraction systems has been extensively investigated. While a number of studies have been made on the potential use of amines in uranium processing, the possibility of employing amines as extractants for irradiated fuel reprocessing has been considered to a lesser extent. Trialkyl amines exhibit some advantages as extractants in the processing due to the greater radiation susceptibility of the alkyl phosphates. The radiation-induced decomposition products of amines are relatively innocuous in contrast to those arising from alkyl phosphates. The decomposition products are soluble in aqueous media and do not accumulate in the organic phase.

It seems that solvent extraction of uranium by the Purex type process, based on tri-*n*-butyl phosphate as the extractant, will continue to be the mainstay of nuclear fuel reprocessing for the foreseeable future<sup>1</sup>. However, the use of tertiary amines in some parts of the process, especially for the purification of some actinides, cannot be excluded, since a process for reprocessing of enriched-uranium spent fuels by a tertiary amine, Alamine 336, has been reported<sup>2</sup>.

The aim of this work has been to treat the experimental data we obtained on the extraction of uranyl nitrate, chloride and sulphate with tri-*n*-octyl amine (TOA) in benzene by the method developed in The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences to determine the corresponding equilibrium constants<sup>3</sup>.

Although TOA as a basic extractant is often called a „liquid anion-exchanger“, the extraction equilibrium can be represented as an addition of a neutral complex of an uranyl salt,  $UO_2A_2$ , on TOA

\* On leave from The Mendeleev Institute of Chemical Technology, Miusskaya Sq. 9, Moscow, USSR.



When we exclude the presence of mineral acid, or if the acid exists only in amounts negligible in comparison with that of the uranyl salts, eq. (1) can be written as



This is the case which is under consideration in this work. The equilibrium constant expression corresponding to eq. (2) is given by

$$K = a_{\text{UAT}(\text{org})} / a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2 a_{\text{T}(\text{org})}^n \quad (3)$$

where the subscripts U, A and T denote  $\text{UO}_2$ , the anion A, and TOA respectively. Here  $K$  is the thermodynamic equilibrium constant and  $a$  refers to the activity of a species involved in the extraction process as represented by eq. (2) and distinguished by the appropriate subscript. The species existing in the organic phase are denoted with the subscript *org* while, for the aqueous phase species, a subscript is omitted. The standard state of the species is that of infinite dilution in the aqueous or in the organic phase. The coextraction of water and the interaction of TOA with the diluent, although present during the extraction process, were not considered in this work. The calculated equilibrium constant values have to be regarded as overall equilibrium constants.

In order to determine the solvation number,  $n$ , eq. (2) is rearranged into the logarithmic form

$$\log(a_{\text{UAT}(\text{org})} / a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2) = \log K + n \log a_{\text{T}(\text{org})} \quad (4)$$

The activity ratio  $a_{\text{UAT}(\text{org})} / a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2$  was further approximated by the concentration ratio  $C_{\text{U}(\text{org})} / C_{\text{U}}$ , and  $a_{\text{T}(\text{org})}$  by  $C_{\text{T}(\text{org})}$ . The mass balance is given by  $C_{\text{T}(\text{tot})} = C_{\text{T}} + 2C_{\text{UAT}}$ , where  $C$  is the molar concentration of the species denoted by the subscript. The slope analysis, performed by plotting of distribution data as  $\log(C_{\text{U}(\text{org})} / C_{\text{U}}) = f[C_{\text{T}(\text{org})}]$ , yields the solvation number  $n$ .

The equilibrium constant,  $K$ , was calculated from the apparent constant expression,  $K' = C_{\text{UAT}(\text{org})} / a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2 C_{\text{T}(\text{org})}^n$ , by extrapolation of it to infinite dilution, that is  $K = \lim [C_{\text{UAT}} \rightarrow 0, C_{\text{T}} \rightarrow 0] K'$ . These extrapolations of the values of the apparent constants to zero ionic strength are rather uncertain and the new method<sup>8</sup> for the determination of  $K$  based on the use of distribution data for concentrations in the middle of the extraction isotherms gives reliable results based on sound thermodynamic principles. With this aim in view, eq. (3) was transformed as follows,

$$-\log a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2 = \log K + \log a_{\text{T}(\text{org})}^n / a_{\text{UAT}(\text{org})} \quad (5)$$

and distribution data were plotted using  $-\log a_{\text{U}} a_{\text{A}}^2 = f[C_{\text{U}(\text{org})}]$ . A sigmoid curve is obtained and the value of the quotient  $a_{\text{T}(\text{org})}^n / a_{\text{UAT}(\text{org})}$  was calculated<sup>8</sup> from the total concentrations of uranyl salts and extractant at the inflexion point.

## EXPERIMENTAL

All compounds used were commercial samples: TOA, Eastman Kodak (practical); benzene, Merck (spectroscopic grade); uranyl nitrate, Merck (*p. a.*); uranyl chloride, BDH (laboratory reagent); and uranyl sulphate Merck (lab.). TOA was purified twice by fractional distillation in a molecular distillation apparatus, Jeneer Glasswerke Schott and Gen., Mainz, F. R. Germany, under a vacuum of less than 0.1 Pa and the middle fractions were collected.

Distribution equilibria of uranyl salts were attained by mixing aqueous and organic phases in a Griffin flask shaker in a thermostated room at  $(293 \pm 1)$  K, within one hour. After equilibration the mixtures were centrifuged and aliquots were taken from both phases.

Uranium was analysed in the aqueous phase by a standard analytical procedure<sup>3</sup>, while in the organic phase uranium was re-extracted and determined as previously. The analytical concentration of uranyl salts in the organic phase was equalized with the concentration of the corresponding solvate species formed in the organic phase.

## EXTRACTION OF URANYL NITRATE

The extraction of uranyl nitrate from 0.1 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid with TOA in benzene was studied for different total TOA concentrations at 293 K. Distribution data, presented in Fig. 1, show a maximal loading of the organic phase at about one half of the total concentrations of TOA. It suggests that a di-solvate of uranyl nitrate is formed in the organic phase. The slope analysis, performed by plotting the distribution data as  $\log C_{U(\text{org})}/C_U = f[C_{T(\text{org})}]$  for different total con-

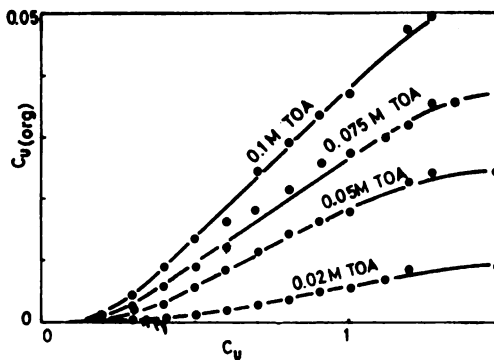


Fig. 1. Distribution of uranyl nitrate between 0.1 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid and different total concentrations of TOA in benzene, at 293 K.

centrations of TOA but constant concentrations of uranyl nitrate in the aqueous phase, i.e. in 0.3, 0.4 and 0.5 mol/dm<sup>3</sup>, has led to a linear graph with the slope of 1.8. This slope, close to two ( $n=2$ ), has justified the representation of the extraction of uranyl nitrate with TOA as the formation of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TOA}$  in the organic phase.

The values of the apparent equilibrium constant,  $K'$ , were calculated from different total concentrations of TOA using uranyl nitrate ion activities taken from literature<sup>4</sup>. The logarithmic values of these constants are presented in Fig. 2a as full circles. However, the  $\log K$  value, defined by eq. (3), was determined accord-

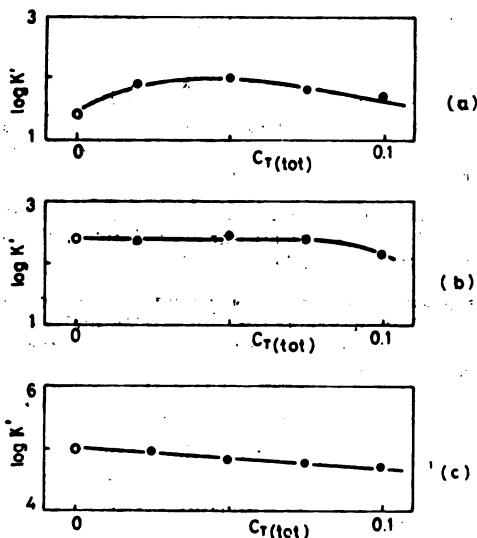


Fig. 2. Apparent constant values,  $K'$ , as a function of total concentrations of TOA (points). Equilibrium constant values,  $K$ , calculated according to our method<sup>3</sup> are shown as open circles at zero TOA concentration. (a) uranyl nitrate, (b) uranyl chloride, and (c) uranyl sulphate.

ing to our method<sup>3</sup> as 1.4 and is shown in Fig. 2a as an open circle for zero concentration of TOA. This value is a good approximation of  $K'$  values at  $C_{T(\text{org})} \rightarrow 0$ .

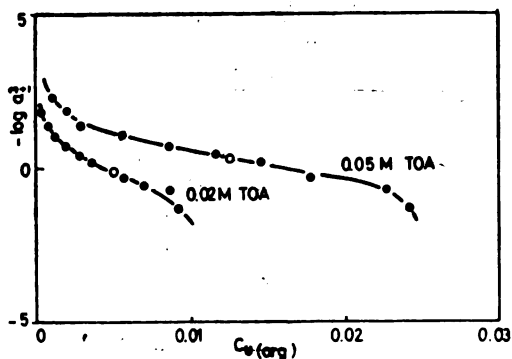


Fig. 3. Presentation of distribution data on the extraction of uranyl nitrate with TOA, according to our method<sup>3</sup>. Open circles denote the positions of the inflexion points.

Fig. 3 illustrates the application of the method<sup>3</sup> on the distribution data for 0.02 and 0.05 mol/dm<sup>3</sup> TOA.

#### EXTRACTION OF URANYL CHLORIDE

Distribution data on the extraction of uranyl chloride from 0.1 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid in the aqueous phase with different total concentrations of TOA are given in Fig. 4. The maximal loading of the organic phase with uranium can

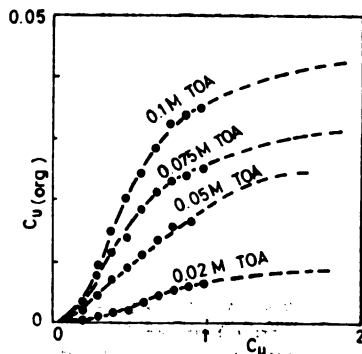


Fig. 4. Distribution of uranyl chloride between 0.1 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid and different total concentrations of TOA in benzene at 293 K.

be approximated at about one half of the total concentration of TOA. It suggests that the extraction process forms a uranyl chloride di-solvate.

The slope analysis of the distribution data has led to a linear graph with the slope of two, confirming the mechanism derived from the maximal loading of the organic phase that  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TOA}$  has been formed.

The equilibrium constant value,  $K$ , was determined by our method<sup>3</sup> and plotted (open circle) along with the values of the apparent constants (full circles), defined by  $K' = \lim_{[C_{\text{UCT}(\text{org})} \rightarrow 0]} C_{\text{UCT}(\text{org})} / a_{\pm}^3 C_{\text{T}(\text{org})}^2$  (Fig. 2b). One can see that the use of  $\log K = 2.4$ , for zero TOA concentration, is a good approximation of the apparent constant values,  $\log K'$ , extrapolated to infinite dilution of the total concentrations of TOA.

The mean uranyl chloride activity coefficients were taken from literature<sup>5</sup>. Recalculation of these data, given as molality concentration data, to the activity coefficients defined for the molarity scale ( $y_{\pm}$ ) was performed on the basis of the densities of aqueous solutions of uranyl chloride determined in our laboratory. Activity coefficients so obtained were fitted with the function  $y_{\pm} = 0.33 \exp(0.674 C_{\text{UC}}) / C_{\text{UC}}^{1.92}$  for uranyl chloride concentrations up to 1 mol/dm<sup>3</sup>.

#### EXTRACTION OF URANYL SULPHATE

The mechanism of the extraction of uranyl sulphate with TOA, depending on the concentration of sulphuric acid present in the aqueous phase, is perhaps a cumulative result of anion exchange, adduct formation and other effects. Different conclusions drawn by a number of authors have been summarized by Catral and Slater<sup>6</sup>. In order to simplify the extraction process to some extent, we have studied the extraction of uranyl sulphate with TOA in benzene from the aqueous phase free of sulphuric acid. Isotherms obtained in this way are shown in Fig. 5. A greater loading of the organic phase could not be achieved. The slope analysis of the distribution data has indicated that the adduct formed between uranyl sulphate and

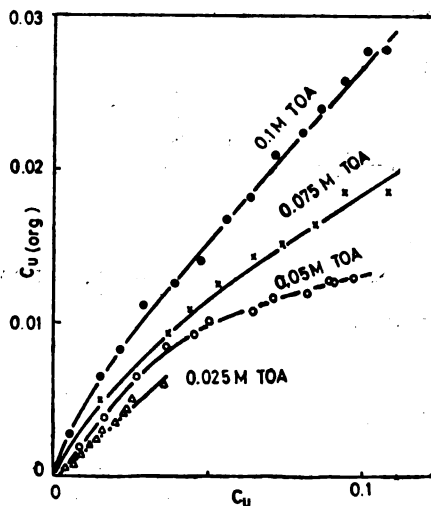


Fig. 5. Distribution of uranyl sulphate for different total concentrations of TOA in benzene at 293 K.



TOA is a 1:1 complex. However, the slope analysis performed, using the activities of uranyl nitrate in the aqueous phase, i.e. when  $\log C_{U(org)}/a_{\pm}^2 = f[C_{T(tot)}]$  has been plotted, suggests the formation of a  $UO_2SO_4 \cdot 2TOA$  complex. The maximal loading of the organic phase, visualized by the continuation of the curves in Fig. 5, is about one half of  $C_{T(tot)}$ , supporting the formation of the 1:2 solvate which we assumed in further treatment of the experimental data. The mean activity coefficients of uranyl sulphate were taken from literature<sup>5</sup>. Recalculation of these data to the activity coefficients defined for the molarity concentration scale ( $y_+$ ) was done by using the densities of the aqueous solutions of uranyl sulphate determined in our laboratory. So obtained activity coefficients were fitted to the function  $y_{\pm} = 1/(1 + 23.438C_{U_8}^{0.611})$  ( $C_{U_8}$  being the uranyl sulphate concentration) to approximate  $y_{\pm}$  values for the uranyl sulphate concentrations less than 0.1 mol/dm<sup>3</sup>.

The application of our method<sup>3</sup> could not be fully carried out for the distribution data on uranyl sulphate given in Fig. 5. As can be seen in Fig. 6 the experimental data do not form a sigmoid curve. But, when one extends the curve, fitting the experimental points towards higher values of  $C_{U(org)}$ , in a manner corresponding to the formation of a  $UO_2SO_4 \cdot 2TOA$  complex, a sigmoid appearance develops (dashed lines in Fig. 6). In that case inflexion points are approximated on the

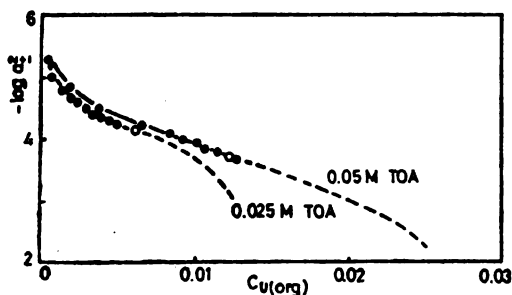


Fig. 6. Presentation of distribution data on the extraction of uranyl sulphate with TOA according to our method<sup>3</sup>. Open circles denote the positions of inflexion points we expect.

sigmoid curves at one half of maximal loading expected for the formation of a  $UO_2SO_4 \cdot 2TOA$  solvate. So located inflexion points have led to  $\log K = 5.0$  for all isotherms given in Fig. 5.

The equilibrium constant values, were determined for the extraction of different uranyl salts with TOA in benzene at 293 K, and are summarized in the following table along with  $-\Delta G_h$ , the free energy of hydration of the anions:

System	$\log K$	$-\Delta G_h$
$UO_2(NO_3)_2 - 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3 - \text{TOA} - \text{benzene}$	1.4	289
$UO_2Cl_2 - 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} - \text{TOA} - \text{benzene}$	2.4	331
$UO_2SO_4 - \text{TOA} - \text{benzene}$	5.0	1042

The  $K$  values considered in literature<sup>7</sup> are for the alkylammonium salts as extractants and cannot be compared with our values obtained using pure TOA as the extractant. The small concentrations of nitric and hydrochloric acids (about one tenth the concentrations of the corresponding uranyl salts) cannot compete with the uranyl nitrate or chloride extraction with TOA. In the case of uranyl

sulphate the extraction system was free from sulphuric acid. Therefore, it has enabled us to neglect this small influence of the acids in the considering of extraction equilibria by eq. (2).

Since the uranyl salts, subjected to extraction with TOA, are different only in the anion part, one can consider their extraction ability as a function of the nature of anions. The hydration energy of the anions has the same trend as the corresponding equilibrium constant (cf. Table).

## ИЗВОД

ЭКСТРАКЦИЈА НИТРАТА, ХЛОРИДА И СУЛФАТА УРАНИЛА СА  
ТРИ-*n*-ОКТИЛАМИНОМ

БОРВЕ М. ПЕТКОВИЋ, СЛОВОДАН С. РИВНИКАР\* и ИРИНА Д. ПОКИДИШОВА\*

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, 11001 Београд и \*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, 11001 Београд*

Механизам екстракције нитрата, хлорида и сулфата уранила са три-*n*-октиламино (ТОА) у бензену везан је за адисију неутралног комплекса сваке од уранија-соли и ТОА у органској фази. Нађено је да се граде комплекси типа  $UO_2A_2 \cdot 2TOA$ , где је А испитивани анјон. Логаритам равнотежне константе за екстракцију нитрата је 1,4, хлорида 2,4 и сулфата 5,0.

(Примљено 18. октобра 1983)

## REFERENCES

1. H. A. C. McKay, R. K. Webster, *Chem. Ind. (London)* No. 17, 731 (1977)
2. F. Baroncelli, A. Calleri, A. Moccia, G. Scibona, M. Zifferero, *Nucl. Sci. Eng.* **17**, 298 (1963)
3. Dj. M. Petković, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 591 (1983)
4. W. Davis, Jr., P. S. Lawson, J. H. de Bruin, J. Mroček, *J. Phys. Chem.* **69**, 1904 (1965)
5. R. A. Robinson, R. H. Stokes, *„Electrolyte Solutions”,* Butterworths, London 1968
6. R. W. Catrall, S. J. E. Slater, *Coord. Chem. Rev.* **11**, 227 (1973)
7. A. S. Kertes, Y. Marcus, E. Yanir, *„Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions”. Part 2: „Alkylammonium Salt Extractants”,* Butterworths, London 1974
8. W. H. J. Davenport, P. F. Thomason, *Anal. Chem.* **21**, 1093 (1949).

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF SOME ORGANIC COMPOUNDS  
IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM AND BERYLLIUM IONS

VLADIMIR J. REKALIĆ and MILENA M. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade,  
Yugoslavia

(Received 7 October 1983)

The splitting of polarographic waves of oxamide, oxalyldihydrazide, rubeanic acid, benzil, benzoin and azobenzene in the presence of aluminium or beryllium ions in unbuffered solutions was explained. This phenomenon is made clear according to the theories of Rüetschi and Trümpler as well as of Heyrovsky. If the aluminium or beryllium ions are added to the solution of the depolarizer, whose electrochemical reduction runs with the consumption of hydrogen ions, one more positive wave will appear, corresponding to the reduction of the depolarizer, the hexaquo-aluminium ion, or the product of beryllium ions hydrolysis being the proton donors. On the basis of the determined number of electrons transferred and the ratio of the depolarizer and the proton donor, which take part in the electrode process, the equation of the electrode process is formulated. With regard to the fact that the electrode processes are complex and that they are performed in several steps, we have attempted to formulate every step.

The examinations of the polarographic behaviour of oxamide<sup>1</sup>, oxalyldihydrazide<sup>2,3</sup>, benzil<sup>4</sup>, benzoin<sup>4</sup>, rubeanic acid<sup>1</sup> and azobenzene<sup>5</sup>, in the presence of aluminium or beryllium ions have shown that the polarographic waves of the mentioned organic compounds split in the presence of aluminium or beryllium ions into two waves, the more positive wave being dependent on the concentrations of aluminium and beryllium ions. In the case when the pH of a solution is below 4, namely when in the solution in addition to aluminium or beryllium ions a stronger acid is present, there appears another more positive wave.

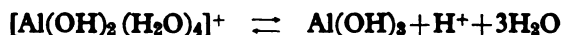
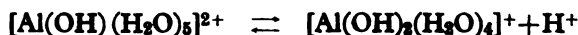
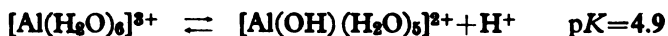
In this study answers were sought of the questions: 1) what is the reason of splitting of the mentioned organic depolarizer in the presence of aluminium and beryllium ions, and 2) which electrode processes are performed at the dropping mercury electrode.

Already during the first investigation of the polarographic behaviour of the organic depolarizer, it was observed that the splitting of waves appears when the electrochemical reduction runs with the consumption of hydrogen ions and when the concentration of hydrogen ions in the solution is less than the concentration of the depolarizer. According to Rüetschi and Trümpler<sup>6</sup>, who explained this phenomenon quantitatively, only one wave can appear during the electrochemical reduction of the organic depolarizer, if in the solution exists only one proton donor — water, or if in the solution another proton donor except water is present, for example some acid, but in such a concentration, that its limiting diffusion current is equal or larger than the maximal limiting current of the de-

polarizer. In both cases the same reaction product is obtained with one difference, that in the first case hydrogen ions come from water and the wave appears at a more negative potential than in the second case, when hydrogen ions results from a proton donor stronger than water (for example, strong acid).

The splitting of the wave into two parts happens when the proton donor in solution is in such a concentration, that its limiting diffusion current is smaller than the limiting diffusion current of the depolarizer. At such a split wave the more positive part corresponds to the reduction with the consumption of hydrogen ions, which come from a proton donor stronger than water (for example, strong acid), and the more negative part results from consumption of hydrogen ions from water.

According to our investigations, a similar phenomenon appears when in the solution of oxamide, oxalyldihydrazide, rubeanic acid, benzil, benzoin or azobenzene, besides indifferent electrolyte (KCl), aluminium or beryllium ions are present. In the water solution of aluminium salts the hexaquoaluminium ion exists, which acts as weak tribasic acid and dissociates progressively according to the equations:



Brönsted and Volqvartz<sup>7</sup> found that all the three ionization constants are close and of the order of magnitude of  $10^{-5}$ .

The beryllium ion, too, is among cations inclined to hydrolyse and in water solution the following reaction takes place<sup>8,9</sup>:

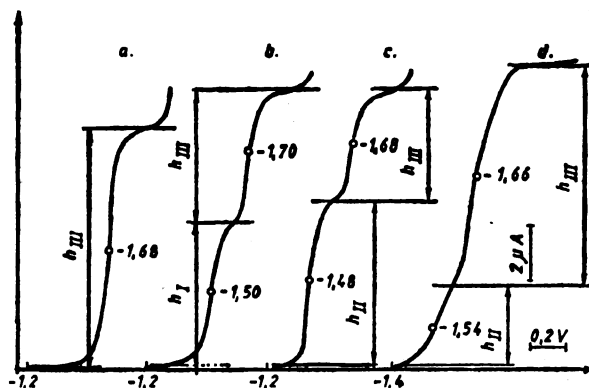


Starting from these facts and from data compiled during the investigation of the polarographic behaviour, for example of oxamide in the presence of aluminium or beryllium ions<sup>1,4</sup> we came up to the following explanation of the wave splittings. If to the oxamide solution ( $0.85 \text{ mmol dm}^{-3}$ )  $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$  is added at pH 4.4, on the polarogram appears besides the wave which corresponds to the reduction of oxamide with consumption of hydrogen ions from water (Figs 1a and 1c;  $E_{1/2} = -1.68 \text{ V}$ ) still another, more positive wave ( $E_{1/2} = -1.48 \text{ V}$ ), which depends on the aluminium ion concentration. This wave corresponds to the reduction of oxamide, the proton donor being the hexaquoaluminium ion (Fig. 1c). Consequently when the solution of oxamide contains aluminium ions too, the height of wave does not change, but a part of the wave is shifted by about 0.2 V towards more positive values.

A similar phenomenon is observed when to a solution of oxamide  $0.60 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ BeSO}_4$  is added, but in this case the half-wave potential of the more positive wave has a value of  $-1.54 \text{ V}$  (Fig. 1d). In the case when the pH of the oxamide solution is 3.20, and the solution does not contain aluminium or beryllium ions, one more positive wave will appear (Fig. 1b;  $-1.50 \text{ V}$ ) which corresponds to the reduction with the consumption of hydrogen ions originating from the present

acid. All this happens on conditions that the proton donor (hexaquoaluminium ion, beryllium ion or some acid) is in such a concentration that its limiting diffusion current is less than a limiting diffusion current of oxamide.

Fig. 1. Polarographic waves of oxamide at different pH values in the presence of aluminium or beryllium ions in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. a)  $0.80 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide, pH=5.65, b)  $0.85 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide, pH=3.20, c)  $0.85 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide,  $1.0 \text{ mmol dm}^{-3}$   $\text{Al}^{3+}$ , pH=4.4, d)  $0.92 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide,  $0.60 \text{ mmol dm}^{-3}$   $\text{Be}^{2+}$ , pH=4.8



However, if aluminium ions in a solution are in excess (for example  $4 \text{ mmol dm}^{-3}$   $\text{AlCl}_3$  compared to  $0.1$  to  $0.8 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide), then at the pH of solution of 4.4, besides the wave that corresponds to the reduction of oxamide, the proton donor being the hexaquoaluminium ion ( $E_{1/2} = -1.47\text{V}$ ), another wave appears originating from the reduction of three protons from the hexaquoaluminium ion ( $E_{1/2} = -1.67\text{V}$ ) according to the equation<sup>10</sup>:



An identical explanation for the splitting of the waves in the presence of aluminium or beryllium ions is valid for oxalyldihydrazide, rubenic acid, benzil, benzoin and azobenzene.

In order to find the electrode process it was indispensable to determine: 1) the number of electrons transferred, and 2) the ratio of the depolarizer and the proton donor which take part in the process.

From the analysis of the wave corresponding to the reduction of oxamide with a participation of a hydrogen ion from the hexaquoaluminium ion it has been found that the electrode process is reversible. The slope  $\Delta E / \Delta \log(i/i_a - i)$  amounts to  $0.033\text{V}$ , and the difference  $E_{3/4} - E_{1/4}$  amounts to  $0.035\text{V}$ . Hence, the number of electrons participating in the reaction is  $n=2$ .

The ratio of oxamide (depolarizer) to hexaquoaluminium ion (proton donor) can be obtained if the wave heights corresponding to the reduction of oxamide with the consumption of hydrogen ions from water ( $h_{\text{Ox}}$ ) are plotted as a function of different concentrations of aluminium ions. From the abscissal segment obtained by extending the curve  $h_{\text{Ox}}$  to the abscissal section, the ratio between oxamide and hexaquoaluminium ion can be obtained. The data for Fig. 2 are given in Table I. The concentration of oxamide was  $0.85 \text{ mmol dm}^{-3}$ , and the concentration of aluminium ions from  $0.1$  to  $1.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . From Fig. 2 it may be seen that the ratio of oxamide compared to the hexaquoaluminium ion is  $0.85 : 1.66 \approx 1:2$

TABLE I. Wave-heights and half-wave potentials 0.85 mmol dm<sup>-3</sup> oxamide in the presence of different concentration of aluminium ions in 0.2 mol dm<sup>-3</sup> KCl; 1 cm=0.4 μA

Conc. AlCl <sub>3</sub> mmol dm <sup>-3</sup>	$h_{Ox(Al)}$ cm	$-E_{1/2}$ V	$h_{Ox}$ cm	$-E_{1/2}$ V	$h_{Ox(Al)} + h_{Ox}$ cm	pH
0.1	1.40	1.44	27.20	1.62	28.60	5.0
0.2	3.30	1.42	25.15	1.63	28.45	5.0
0.4	6.40	1.41	21.85	1.63	28.25	4.6
0.6	10.65	1.44	18.90	1.64	29.55	4.6
1.0	16.60	1.43	12.90	1.66	29.50	4.5
1.5	26.60	1.46	2.90	1.66	29.40	4.4

$h_{Ox}$  — Wave-height which corresponds to the reduction of oxamide with the consumption of hydrogen ions from water

$h_{Ox(Al)}$  — Wave-height which corresponds to the reduction of oxamide, when the hexaquoaluminium ion is the proton donor.

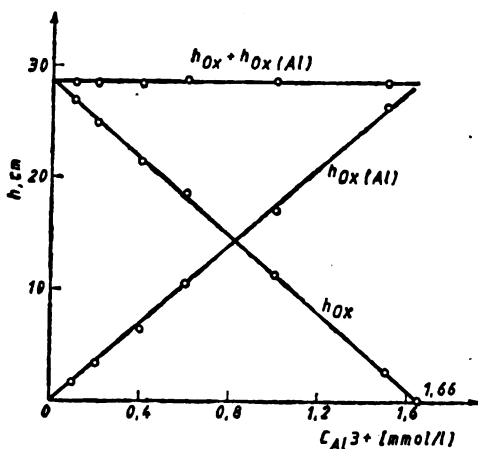


Fig. 2. Dependence of wave height of oxamide from concentration of Al<sup>3+</sup> in 0.85 mmol dm<sup>-3</sup> oxamide.  $h_{Ox}$  — wave height which corresponds to the reduction of oxamide with the consumption of hydrogen from water.  $h_{Ox(Al)}$  — wave height which corresponds to the reduction of oxamide, when hexaquoaluminium ion is proton donor

The same ratio is obtained if Job's method of continual variations is applied<sup>11</sup>. The results from Table II are shown in Fig. 3. The oxamide concentration is increasing from 0.05 to 0.80 mmol dm<sup>-3</sup> and the aluminium ion concentration

TABLE II. Polarographic wave heights  $h_{Ox(Al)}$  and corresponding half-wave potentials  $E_{1/2}$ . The total concentration of AlCl<sub>3</sub> and oxamide is 1.0 mmol dm<sup>-3</sup>. Supporting electrolyte 0.2 mol dm<sup>-3</sup> KCl; pH 4.5; 1 cm=0.4 μA

Conc. (NH <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> mmol dm <sup>3</sup>	Conc. AlCl <sub>3</sub> mmol dm <sup>-3</sup>	$h_{Ox(Al)}$ cm	$E_{1/2}$ V
0.05	0.95	3.50	1.49
0.10	0.90	6.60	1.49
0.15	0.85	7.50	1.49
0.20	0.80	8.85	1.47
0.25	0.75	11.10	1.49
0.30	0.70	11.40	1.49
0.35	0.65	10.65	1.48
0.40	0.60	10.05	1.48
0.50	0.50	8.25	1.47
0.60	0.40	6.50	1.44
0.80	0.20	3.30	1.47

is decreasing from 0.95 to 0.2 mmol dm<sup>-3</sup>. The position of the maximum shows the ratio of oxamide against the hexaquoaluminium ion and it amounts in this reaction to 0.33 : 0.67 = 1:2.

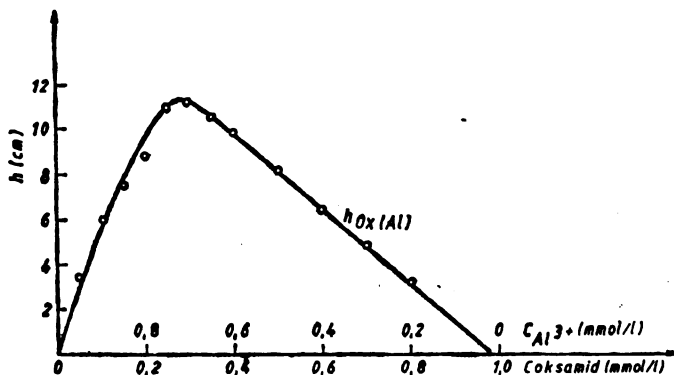
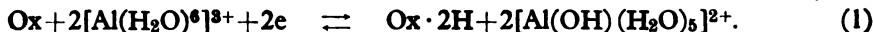
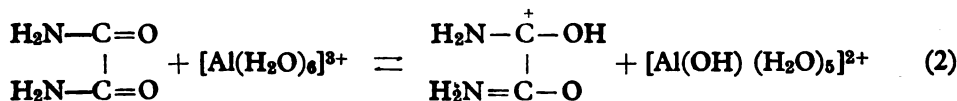


Fig. 3. Dependence of wave heights of oxamide from concentration of Al<sup>3+</sup>. Job's method of continual variations.

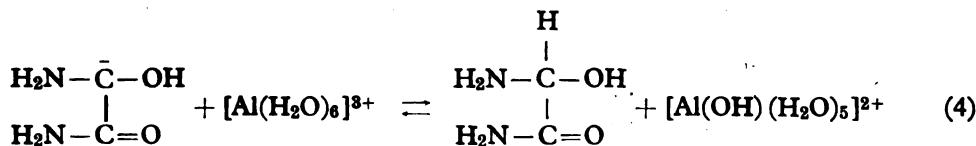
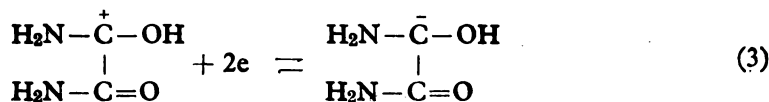
On the basis of this ratio and the number of electrons transferred it is possible to write the next overall equation of the electrode process:



This process is in fact more complex and it is performed in several steps<sup>12</sup>. The molecule of oxamide receives first protons from hexaquoaluminium ions

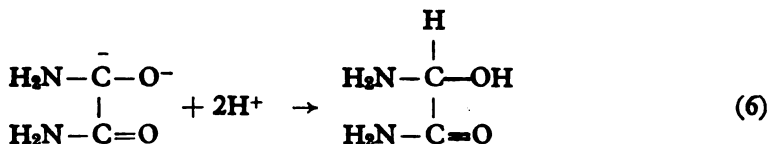
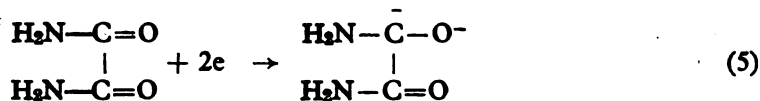


The so created form reduces easier, producing the wave with a half-wave potential about -1.4V:



If the concentration of aluminium ions is insufficient to perform complete protonation of the present oxamide molecules, the remaining part of oxamide is reduced at more negative potential producing the wave with half-wave potential about -1.64V:





The protons received in reaction 6 originate from water.

During the investigation in this study, we have observed that the half-wave of both waves changes according to the change of concentration of aluminium ions, provided that the concentration of oxamide is constant. This phenomenon is used for determination of the constant for reaction 2. The line 1 in Fig. 4 arises

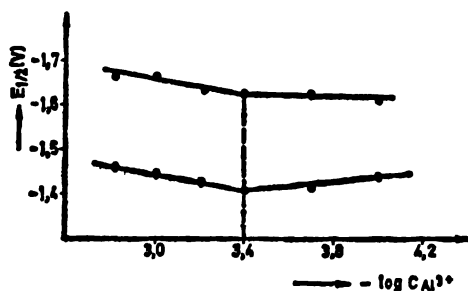
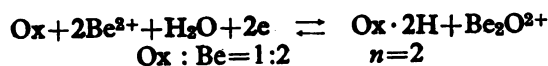
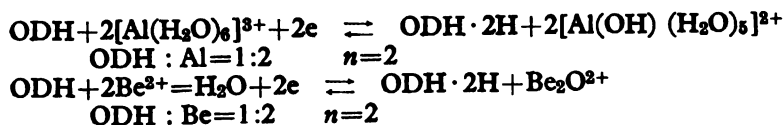
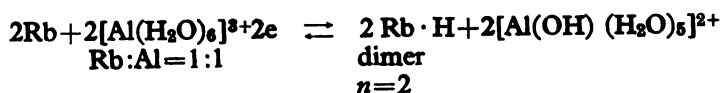
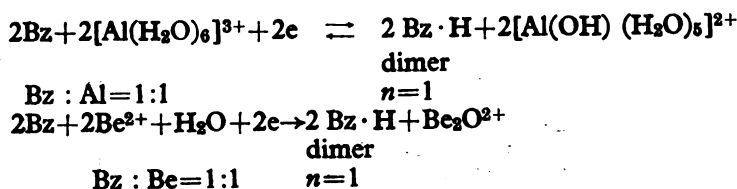
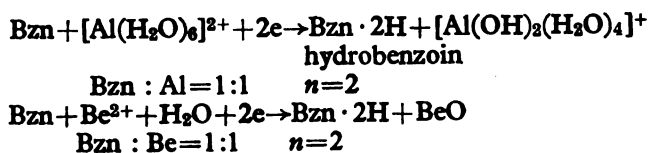
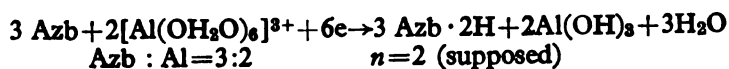


Fig. 4. Dependence of  $E_{1,2}$  of oxamide wave from  $-\log C_{\text{Al}^{3+}}$  ( $0.85 \text{ mmol dm}^{-3}$  oxamide,  $0.1$  to  $1.5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Al}^{3+}$ )  $\text{pH}=4.6$ .

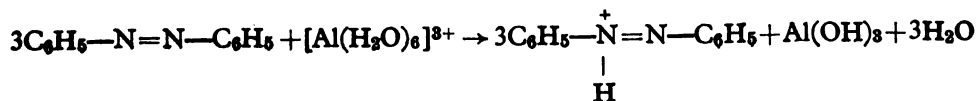
from the wave which corresponds to the reduction of oxamide, while the proton donor is the hexaquoaluminium ion, and the line 2 of the wave which corresponds to the reduction of oxamide with consumption of hydrogen ions from water. Each of these lines is composed of two linear parts, whose section projected on the abscissa gives the same value  $\text{p}K=3.4$ . The same value is obtained by using Job's method of continual variations and also in the case when in the solution an excess of aluminium ions is present and the concentration of oxamide is changed.

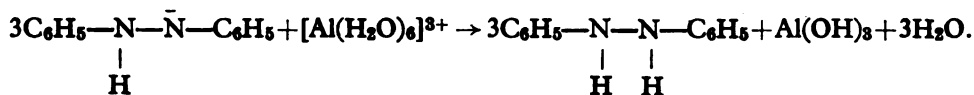
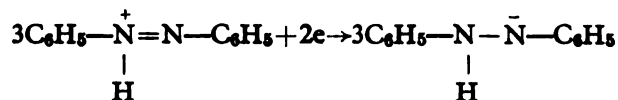
In the same way as we have explained the electrode process of oxamide reduction with the participation of hexaquoaluminium ions as the proton donor, we could formulate the equation of electrode processes of the reduction of oxalyl-dihydrazide, rubenic acid, benzil, benzoin and azobenzene with the participation of hexaquoaluminium or beryllium ions as the proton donors. The processes are reversible except in the case of benzil with the participation of beryllium ions, benzoin and azobenzene. In these cases it is considered that the number of electrons transferred ( $n$ ) is equal to the number of electrons transferred in the complementary reversible process. That means, according to the literature<sup>13</sup>, that if an organic compound produces two or three waves depending on the pH of the medium, while the total wave height does not change, then the number of electrons transferred in the first process ( $n_1$ ) must be equal to the number of electrons transferred in the second ( $n_2$ ) or the third ( $n_3$ ) process. If one of these processes is reversible, then the number of electrons transferred in the second or third process, which are irreversible, would be the same.

In the following survey the ratio of the depolarizer and the proton donor, the number of electrons transferred and the equation of electrode process is given:

*Oxamide (Ox)**Oxalyldihydrazide (ODH)**Rubeanic Acid (Rb)**Benzil (Bz)**Benzoin (Bzn)**Azobenzene (Azb)*

With regard to benzil and benzoin, the equations of single steps at the dropping mercury electrode are already quoted<sup>4</sup> and as to oxalyldihydrazide they are identical as the case of oxamide. So we shall here cite only the equation for single steps of the electrode process for azobenzene:





## ИЗВОД

ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ НЕКИХ ОРГАНСКИХ ЈЕДИЊЕЊА У ПРИСУСТВУ  
ЈОНА АЛУМИНИЈУМА И БЕРИЛИЈУМА

ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ и МИЛЕНА М. ЈОВАНОВИЋ

*Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду*

Објашњена је појава делења поларографских таласа оксамида, оксалилдихидразида, рубеанске киселине, бензила, бензоина и азобензена у присуству јона алуминијума или берилијума у растворима који не садрже пуфер. Ова појава је објашњена сагласно схватањима Rüetschi-а и Trümpler-а као и Heyrovský-ја. Ако се раствора деполаризатора чија електрохемијска редукција тече са утрошком јона водоника додају јони алуминијума или берилијума, јавиће се један позитивнији талас који одговара редукцији деполаризатора при чему је дозор протона хексаакво-алуминијумов јон или производ хидролизе берилијумовог јона. Дате су једначине електродних процеса пошто је претходно одређен број размењених електрона и однос деполаризатора и донора протона који учествују у процесу. С обзиром да су ови електродни процеси уствари сложенији и да се врше у више ступњева, покушано је да се сваки ступањ представи појединачно.

(Примљено 7. октобра 1983)

## REFERENCES

1. M. M. Jovanović, V. J. Rekalić, *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **43**, 135 (1973)
2. V. J. Rekalić, M. M. Jovanović, *Glasičnik Hem. društva, Beograd* **35**, 245 (1970)
3. V. J. Rekalić, M. M. Jovanović, *Ibid.* **37**, 165 (1972)
4. M. M. Jovanović, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd University 1978
5. V. J. Rekalić, M. M. Jovanović, M. M. Milovanović, *Ibid.* **41**, 203 (1976)
6. P. Rüetschi, G. Trümpler, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1021, 1486, 1957 (1952)
7. I. N. Brønsted, K. Volqvartz, *Z. Physik. Chem.* **134**, 97 (1928)
8. J. Heyrovský, S. Berezisky, *Collection Czech. Chem. Commun.* **1**, 19 (1929)
9. M. I. Kolthoff, Ph. J. Elving, „*Treatise on Analytical Chemistry*”, Part II, Vol. 6, John Wiley and Sons, New York 1964, p. 23
10. M. Heyrovský, *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 3130 (1960)
11. P. Job, *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, 113 (1928)
12. P. Zuman, *Collection Czech. Chem. Commun.* **33**, 2548 (1968)
13. P. Zuman, „*The Elucidation of Organic Electrode Processes*”, Academic Press, New York 1969, pp. 20, 45.

DETERMINATION OF IODINE CONTENT OF DRY THYROID GLANDS  
(THYREOIDEA) BY MEANS OF IODIDE ION-SELECTIVE ELECTRODE

VILIM J. VAJGAND, TIBOR J. PASTOR

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

MILKA R. ČOBANOVIĆ and ANGELINA ĐOKIĆ

*Galenika, Pharmaceutical and Chemical Industry, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 21 October 1983)

Conditions for the mineralization of dry thyroid gland samples were reinvestigated. Procedures for the potentiometric determination of iodine content in these samples by means of iodide ion-selective electrode were developed. Previously reported volumetric and kinetic method for the determination of iodide were modified and adjusted for the determination of the iodine content in dry thyroid glands and oral preparations. The results obtained by the methods described are of satisfactory accuracy and reproducibility.

Modern medical therapy, both human and veterinary, applies a number of preparations made from endocrine glands, including preparations made from dry thyroid glands. The content of active constituents in the basic substances used varies considerably, depending upon the health of animals whose glands were taken off, and upon technological procedures applied. The use of insufficiently purified raw materials can cause undesirable secondary effects in the course of the therapy, whereas preparations having variable contents of active constituents may bring about either insufficient, or excessive drug dosage.

The determination of the content of active constituents in dry thyroid glands is still being carried out on the basis of the total quantity of bound iodine<sup>1-9</sup>, although some procedures for the separation and separate determination of thyroxine and triiodothyronine (liothyronine) have been reported so far<sup>10-12</sup>. On the basis of the catalytic effect of iodide on the redox reaction of cerium(IV) with arsenic (III)<sup>13-15</sup>, there have been developed methods for the determination of ultramicro quantities of thyroid hormones of blood serum<sup>16-21</sup>, and animal food<sup>22</sup>.

Taking into consideration the results reported so far on the applicability of ion-selective electrodes to the analysis of organic compounds containing covalently-bound halogen<sup>23-26</sup>, we tried presently to develop potentiometric procedures for a rapid and accurate determination of semimicro and micro quantities of iodine in samples of dry thyroid gland, by using iodide electrodes and applying the Schöniger method for the decomposition of investigated substances<sup>27</sup>. Our aim was also to adjust the volumetric and the kinetic method for the determination of iodine in samples of dry thyroid gland obtained after their decomposition by the aforementioned procedure.

## EXPERIMENTAL

All chemicals used were of analytical reagent grade. Potassium iodide, potassium iodate and sodium liothyronine (USP standard) were employed as standard substances.

Standard solutions of silver nitrate ( $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ ), sodium thiosulphate ( $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ ), arsenic(III) ( $0.0125 \text{ mol dm}^{-3}$ ), starch (0.5% m/V), ammonium sulphamate (3% m/V), and cerium(IV) sulphate ( $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ ), were prepared according to standard procedures. Solutions used for kinetic determination of iodine were made with bidistilled water, the latter being also used in the course of the analysis. Acetate bromine solution contained 100 g of potassium acetate and  $5 \text{ cm}^3$  bromine in  $100 \text{ cm}^3$  of glacial acetic acid.

Potentiometric determinations were carried out with a Radiometer PHM 62 pH-meter by using a Radelkisz, OP-I-7112C iodide ion-selective electrode, a silver indicator electrode of an surface area of  $4 \text{ cm}^2$ , and a calomel reference electrode. Before use the iodide electrode was activated by immersing it into a  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  potassium iodide solution for 1 to 2 h. A Perkin-Elmer, Coleman 46 BCD spectrophotometer was used in the kinetic determination of iodide.

Samples of dry thyroid gland (Table I) are weighed on a piece of filter paper, of an  $15\text{--}20 \text{ cm}^2$  area and then decomposed according to the Schöniger method in an oxygen atmosphere, using platinum as catalyst<sup>27</sup>. The liberated iodine is absorbed in  $10\text{--}15 \text{ cm}^3$  of sodium hydroxide solution ( $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) with stirring in the course of  $1\text{--}20$  minutes, whereby a mixture of sodium iodide, hypiodite and iodate is obtained. Further procedure depends on the method selected for the determination of iodine present in the investigated sample:

I. In the potentiometric titration method, the content of the Schöniger flask, after the mineralization of the sample, is acidified with dilute sulphuric acid, and upon the addition of about 50 mg of Raney alloy, the reaction mixture is boiled for  $3\text{--}5$  min. The solution obtained is filtered off and upon cooling the filtrate is titrated with standard silver nitrate solution in the presence of iodide ion-selective, or silver indicator electrodes.

II. The solution obtained as described under (I) is diluted up to a known volume, and the iodide concentration is determined by the direct potentiometric method by means of a iodide ion-selective electrode. The calibration curve is constructed with solutions having known potassium iodide concentrations.

III. After the combustion of the sample,  $10 \text{ cm}^3$  of acetate-bromine solution is added to the flask, the reaction mixture is stirred and left to stand for 2 min. Then  $1.0\text{--}1.5 \text{ cm}^3$  of formic acid is added, and upon the disappearance of the dark brown bromine colour, the solution is acidified with sulphuric acid. In this solution 1 g of potassium iodide is dissolved and after 10 min the liberated iodine is titrated with standard sodium thiosulphate solution in the presence of starch.

IV. The solution obtained after the decomposition of the sample according to the Schöniger method is diluted to contain  $1.0\text{--}2.5 \mu\text{g}$  of iodine per  $\text{cm}^3$ ;  $1.00 \text{ cm}^3$  of this solution is placed in a  $50 \text{ cm}^3$  volumetric flask and to it there are added:  $2.00 \text{ cm}^3$  of arsenic(III) solution,  $2.00 \text{ cm}^3$  of ammonium sulphamate solution and  $20 \text{ cm}^3$  of a sulphuric acid ( $3.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) — hydrochloric acid ( $0.65 \text{ mol dm}^{-3}$ ) mixture, and the flask is filled up to the mark. Five ( $5.00 \text{ cm}^3$ ) of the latter solution is placed in a vessel containing  $1.00 \text{ cm}^3$  of arsenic(III) solution and the reaction mixture is thermostated at  $30 \pm 0.1^\circ$  for 15 min. Then,  $1.00 \text{ cm}^3$  of cerium(IV) sulphate is added and the reaction mixture is thermostated at the same temperature for further 30 min. The solution absorbance is measured at 420 nm. The iodine content of the sample being analysed is determined by means of the calibration curve, obtained with standard potassium iodate solutions, treated as described above.

As a comparative method for the determination of iodine content in thyroid gland samples being analysed, we have applied the volumetric method, after the decomposition of samples with potassium carbonate at  $675\text{--}700^\circ\text{C}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

We have first studied the experimental conditions for the mineralization of various amounts of thyroid gland (Table I), according to the Schöniger method. The efficiency of this procedure can be evaluated on the basis of the results obtained

in the determination of liberated iodine by suitable methods. In case of potentiometric methods it is necessary to reduce hypiodite and iodate, formed in the course of the sample decomposition, to iodide. The reduction cannot be achieved by adding hydrogen peroxide to the solution for the absorption of the combustion products<sup>28</sup>. This finding was proved by our experiments carried out under the same experimental conditions: the results obtained in the analysis of dry thyroid gland and pure liothyronine were lower than those obtained by comparable methods. Besides, it has been found that in titrations of liberated iodide, the potential of the iodide ion-selective electrode in the vicinity of the end-point is established slowly (Fig. 1). Hypiodite and iodate, formed in the course of the combustion, Paletta<sup>29</sup> has reduced by means of an aluminium strip, preactivated in boiling sodium hydroxide solution for 20 min. However, our investigations have shown that the use of powdered Raney alloy is advantageous, since the reductant should not be preactivated and the reduction at elevated temperature is over for only 3—5 min. In sample solutions thus prepared, the potential on the indicator electrodes is established rapidly throughout the titration, whereas the potential jump at the end-point is pronounced (150—300 mV or 100—150 mV) when 0.1 cm<sup>3</sup> of 0.005 mol dm<sup>-3</sup> silver nitrate solution is added in case of iodide ion-selective electrode or silver electrode, respectively. It should be noted that the kind of the indicator electrodes used does not affect the accuracy of the results obtained.

A difficulty encountered in the determination of low iodide concentrations by the direct potentiometric method is the deviation of the iodide ion-selective electrode from the Nernst function in solutions of concentrations lower than  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> (Fig. 2). Besides, the establishment of the electrode potential in solutions of low concentrations is slow and it is necessary to wait more than 15 min before reading the potential values.

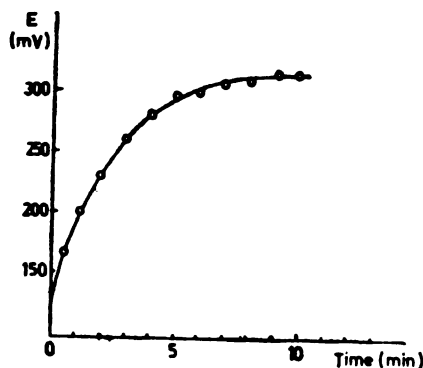


Fig. 1. Rate of potential equilibrium state establishment on the iodide ion-selective electrode at the end-point.

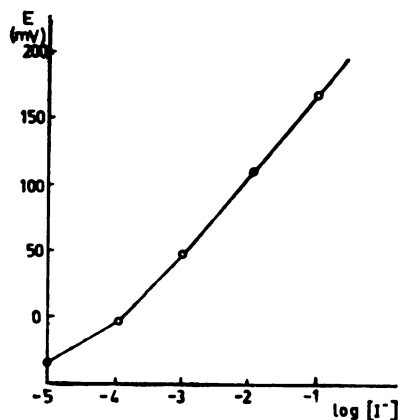


Fig. 2. Calibration curve for direct potentiometric determination of iodide by means of the iodide ion-selective electrode.

Our investigations have shown also that volumetric procedures reported so far for the determination of the iodine content in thyroid glands<sup>8,9</sup> require certain modifications in order to achieve good results; namely, the amount of iodide formed

in the course of the decomposition is oxidized to iodate with bromine dissolved in acetic acid and the excess of bromine is removed by the addition of formic acid (2—3 drops), till the disappearance of bromine colour. The iodate produced reacts with potassium iodide added in excess and the corresponding amount of iodine is then titrated with standard thiosulphate solution. When applying the afore-mentioned procedures<sup>8,9</sup> we found deviations reaching even 15%, both with samples treated according to the Schöniger method, and standard substances, probably due to incomplete reduction of the bromine excess. However, by adding greater amounts of formic acid (1.00—1.50 cm<sup>3</sup>) to solutions of samples to be analysed, the afore mentioned error was eliminated and the results obtained were good and reproducible (Table I).

In contrast to previous methods, the kinetic method may be of special importance for the determination of oral dry thyroid glands preparations (Thyral, Thyrallette) containing 0.1 mg and 0.02 mg of bound iodine per tablet, respectively. In this method, after the combustion of the sample, the reduction of hypiodite and iodate is carried out with arsenic(III), whereas the catalytic reduction of cerium(IV) with arsenic(III), in the presence of iodide, is followed spectrophotometrically at 420 nm. The calibration curve, given in Fig. 3, shows the linear dependence between the reduction rate of cerium(IV) with arsenic(III) and the quantity of

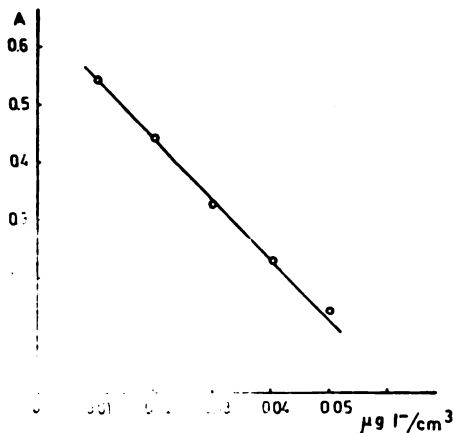


Fig. 3. Calibration curve for kinetic determination of iodide.

iodide present in the solution (investigations were performed with solutions containing 10—50 ng of iodide per cm<sup>3</sup>). The accuracy and the reproducibility of the method were checked by analysing sodium liothyronine (Table I).

*Acknowledgement.* The authors acknowledge the financial support of the Scientific Fund of the S.R. of Serbia, Belgrade.

TABLE I. Results obtained for iodine content in analysed samples by means of various methods, after the mineralization of samples according to the Schöniger method

Substance titrated	Volumetric analysis		Potentiometric titrations		Catalytic determinations		Theoretical iodine content %
	Taken mg	No. of titns. Found iodine %	Taken mg	No. of titns. Found iodine %	Taken mg	No. of detns. Found iodine %	
Potassium iodate	0.550—0.990	7 59.4 ± 0.8*	0.750—1.30	5 59.8 ± 1.1			59.3
Potassium iodide	0.450	6 76.5 ± 1.7	0.400—0.600	5 76.7 ± 1.2			76.4
Sodium Iiothyronine	7.50—11.5	8 56.5 ± 0.7	10.0—22.0	6 56.5 ± 0.3	1.00	4 56.2 ± 1.3	56.5
Thyreoides	52.0—124.0	10 0.492 ± 0.014	90.0—130.0	11 0.486 ± 0.011	22.0	11 0.494 ± 0.016	0.490**

\* Mean value ± Standard deviation

\*\* Found by comparative method



## ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ ЈОДА У УЗОРЦИМА ОСУШЕНЕ ШТИТНЕ ЖЉЕЗДЕ (THYREOIDEA)  
ПОМОЋУ ЈОДИДНЕ ЈОНО-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД, ТИБОР Ј. ПАСТОР

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, б.бр.  
550, 11001 Београд*

МИЛКА Р. ЧОБАНОВИЋ и АНГЕЛИНА БОКИЋ

*Галеника, фармацеутичко-хемијска индустрија, Београд*

Испитани су услови за минерализацију узорака осушене штитне жљезде по Schöniger-у. Разрађени су поступци за потенциометријско одређивање садржаја јода у узетим узорцима помоћу јодидне јоно-селективне електроде. Извршене су корекције раније описане волуметријске и кинетичке методе за одређивање јода, и тако су оне прилагођене за одређивање садржаја јода у осушеној штитној жљезди, односно у оралним препаратима припремљеним на бази ове супстанце. Наведеним методама добијени резултати су задовољавајуће тачности и репродуктивности.

(Примљено 21. октобра 1983)

## REFERENCES

1. G. A. Koli, V. P. Pakhomov, *Khim. — Pharm. Zh.*, **15**, 90 (1981)
2. H. M. Doery *Quart. J. Pharm.* **18**, 384 (1945)
3. C. A. Johnson, K. L. Smith, *J. Pharm. Pharmacol.* **13**, 133T (1961)
4. *Gosudarstvennaya Farmakopeya SSSR*, 10-e Izd., Meditsina, Moskva 1968, p. 698
5. *Österreichisches Arzneibuch*, 9. Ausgabe, II Band, Österreichische Staatsdruckerei, Wien 1960, p. 1533
6. *The United States Pharmacopoeia*, Twentieth Revised Edition, United States Pharmacopoeial Convention, Inc., Rokville 1980, p. 800
7. *The Pharmacopoeia of Japan*, 8th Ed., Yakuji Nippo, Ltd., Tokyo 1973, p. 801
8. *British Pharmacopoeia*, Her Majesty's Stationery Office, London, 1973, p. 475
9. *Hungarian Pharmacopoeia*, 6th Ed., Akadémiai Kiadó, Budapest 1970, p. 668
10. R. H. Mandl, R. J. Block, *Arch. Biochem. Biophys.* **81**, 25 (1959)
11. W. F. Devlin, N. R. Stephenson, *J. Pharm. Pharmacol.* **14**, 597 (1962)
12. R. Lemieux, J. M. Talmage, *Ibid.* **18**, 94 (1966)
13. E. B. Sandell, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1426 (1934)
14. A. Lein, N. Schwartz, *Anal. Chem.* **23**, 1507 (1951)
15. P. A. Rodriguez, H. L. Pardue, *Ibid.* **41**, 1369 (1969)
16. A. L. Chaney, *Ibid.* **12**, 179 (1940)
17. J. J. Moran, *Ibid.* **24**, 378 (1952)
18. B. Zak, H. H. Willard, G. B. Myers, A. J. Boyle, *Ibid.* **24**, 1345 (1952)
19. R. D. Strickland, C. M. Maloney, *Ibid.* **29**, 1870 (1957)
20. G. Knapp, H. Leopold, *Ibid.* **46**, 719 (1974)
21. G. Knapp, H. Spitzzy, H. Leopold, *Ibid.* **46**, 724 (1974)
22. K. Lauber, *Ibid.* **47**, 769 (1975)
23. E. Pungor, K. Tóth, *Analyst*, **95**, 625 (1970)
24. Y. M. Dessouky, K. Tóth, E. Pungor, *Ibid.* **95**, 1027 (1970)
25. E. Papp, E. Pungor, *Z. Anal. Chem.*, **246**, 26 (1969); **250**, 31 (1970)
26. F. Rakiás, K. Tóth, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **121**, 93 (1980)
27. W. Schöniger, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 74 (1954); 123 (1955); 869 (1956)
28. L. Mázor, „*Szerveskémi Analízis*”, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1976, p. 291
29. B. Paletta, *Mikrochim. Acta (Wien)* 1210 (1969).

## POTENTIOMERIC DETERMINATION OF THEOBROMINE

KOSTA NIKOLIĆ, MIRJANA MEDENICA and KSENIJA VELAŠEVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 10 November 1983)

Two methods for the potentiometric determination of theobromine in aqueous solutions are presented. Both methods are based on the reaction of theobromine with  $\text{Ag}^+$  ions; in one case  $\text{HNO}_3$ , produced in the reaction of theobromine with  $\text{AgNO}_3$  is titrated with  $\text{NaOH}$ , whereas in the other, theobromine is titrated directly with  $\text{AgNO}_3$  in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The results obtained show that both methods are reproducible and suitable for the determination of small quantities of theobromine.

Theobromine is very often used for the preparation of various pharmaceutical formulations. The properties of this purine compound are such that they make possible many chemical reactions which can be used for theobromine identification and its quantitative analysis. In view of these facts different methods were reported so far, including the application of spectrophotometry<sup>1-3</sup>, determinations in non-aqueous solutions<sup>4,5</sup> and electroanalytical methods as well<sup>6,7</sup>. Since theobromine is often present in pharmaceutical formulations in mixtures with various substances having different chemical characteristics, each method has its advantages for the application in cases to be analysed. Due to the constantly growing importance of electroanalytical methods in quantitative analysis and possibilities they offer for their application, in the present paper we have proposed two procedures for the potentiometric determination of theobromine, using  $\text{NaOH}$  and  $\text{AgNO}_3$  as titrants.

### EXPERIMENTAL

*Solutions and chemicals.* a) Stock theobromine solution contained 1 mg of theobromine per 1 ml of aqueous solution. b)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ . The content of the solution was determined by the Volhard method. c)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ . The content of the solution was determined with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  using methyl orange as indicator. d) (5 wt%) solution  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Quantitative determinations were carried out with theobromine used for the preparation of pharmaceutical formulations, the content of which was determined according to the procedure of Yugoslav Pharmacopoeia<sup>8</sup>.

All chemicals used for the preparation of solutions were of analytical reagent grade.

*Apparatus.* Potentiometric titrations were performed with an automatic titrator RTS 622 Recording Titration System, Radiometer, Copenhagen, using REA 160 and REA 260 modules. In titrations with  $\text{NaOH}$ , the indicator electrode was a G 202 C glass electrode, whereas in the titration with  $\text{AgNO}_3$  a P 4011 silver electrode was used. In both cases the reference electrode was a saturated K 401 calomel electrode.

*Procedure.* Method I. To a measured volume of stock theobromine solution, 30 ml of water is added. To this solution, 2 ml of solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  is added and left to stand for 5 minutes and then it is titrated with NaOH from an automatic ABU 12 burette, whereby the addition of the titrant is adjusted to a minimum rate. The titration end-point is determined graphically, from the first derivative curve. One ml of  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  corresponds to 18.01 mg of theobromine.

Method II. To a measured volume of stock theobromine solution, 2 ml of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution is added and the solution is made up with water to 30 ml. The latter solution is titrated with  $\text{AgNO}_3$  solution from an automatic burette adjusted to a minimum rate of the titrant addition. The titration end-point is determined graphically from the first derivative curve. One ml of  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  corresponds to 18.01 mg of theobromine.

## RESULTS AND DISCUSSION

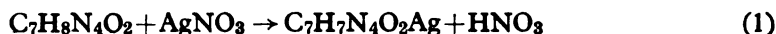
The results of the potentiometric determination of theobromine are shown in Table I. From the results obtained it may be concluded that they are accurate and reproducible.

TABLE I. Results of potentiometric determination of theobromine. Seven titrations for each sample.

Quantity taken (mg)	Titrants	
	NaOH	$\text{AgNO}_3$
	found(mg)	found(mg)
2	$2.0 \pm 0.1^*$	$2.0 \pm 0.1^*$
5	$4.9 \pm 0.1$	$4.9 \pm 0.1$
7	$6.9 \pm 0.1$	$6.9 \pm 0.1$
10	$10.0 \pm 0.1$	$10.0 \pm 0.1$

\* Standard deviation

The potentiometric determination of theobromine with NaOH is based on the following reaction:



Hydrogen of the imino group of purine alkaloids reacts with metal ions<sup>9</sup>, liberating an equivalent amount of  $\text{HNO}_3$ , which is then determined potentiometrically with NaOH. Potential changes on the glass electrode are rather pronounced so that reproducible bilogarithmic potentiometric curves as well as potentiometric first derivative curves are obtained.

In order to obtain curves of suitable shape it is necessary to adjust the addition of the titrant to a minimum rate, since the shape of the potentiometric curve depends upon the rate of potential equilibration at the glass electrode.

The potentiometric determination of theobromine with  $\text{AgNO}_3$  is based also on equ. (1) but it is carried out directly. In this case the rate of the titrant addition affects the rate of potential equilibration on the silver electrode and therefore the titrant should be also added with a minimum rate. However, potential changes during the formation of  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$  are not pronounced enough to give potentiometric curves suitable for the determination of the titration end-point, therefore,

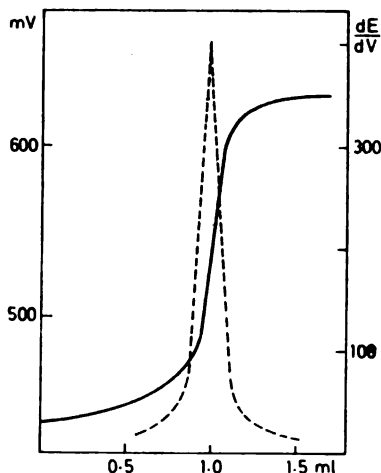


Fig. 1. Potentiometric titration curve of theobromine with titrant NaOH ( $0.1 \text{ dm}^{-3}$ )

a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution should be added to the analysed solution causing pronounced potential changes on the silver electrode at the titration end-point.

Both potentiometric methods for the determination of theobromine are simple and sensitive and can be used for the determination of small quantities of theobromine.

#### ИЗВОД

#### ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕОБРОМИНА

КОСТА НИКОЛИЋ, МИРЈАНА МЕДЕНИЦА и КСЕНИЈА ВЕЛАШЕВИЋ

Завод за физичку хемију, Фармацеутички факултет, Универзитет у Београду, 11000 Београд

Приказане су две методе за потенциометријско одређивање теобромина у воденим растворима. Обе методе се заснивају на реакцији теобромина са  $\text{Ag}^+$  јонима. У методи I, азотна киселина која настаје као производ реакције теобромина и  $\text{AgNO}_3$ , се титрира са  $\text{NaOH}$ . У другом случају, теобромин се директно титрира са  $\text{AgNO}_3$ . Из приказаних резултата се види да су обе методе репродуктивне и подесне за одређивање малих количина теобромина.

(Примљено 10. новембра 1983)

#### REFERENCES

1. A. S. Saushkina, *Farmatsiya (Moscow)* **29**, 63 (1980)
2. Z. G. Kalugina, L. Kristaleva, L. P. Filipova, J. B. Evgrashin, *Ibid.* **26**, 82 (1977)
3. J. Jarzebinski, K. Posepna, *Farm. Polska* **33**, 77 (1977)
4. G. Pasgay, *Pharm. Zentralhalle* **1011**, 471 (1962)
5. M. Zoltai, *Acta Pharm. Hung.* **47**, 217 (1977)
6. P. Pelleren, G. Leroux-Mamo, *Ann. Pharm. Franc.* **29**, 153 (1971)
7. C. Pecier, K. Linek, *Chem. Zvesti*, **151**, 895 (1967)
8. *Pharmacopoeia Jugoslavica* III
9. H. Boie, *Pharmaz. Zig.* **75**, 968 (1930).



## GAS ANALYSIS — AN IMPROVED MATHEMATICAL MODEL OF THERMAL CONDUCTIVITY DETECTORS

ŠĆEPAN S. MILJANIĆ and BOJAN B. RADAČ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 2 November 1983)

An improved method of calculation of hot wire cell parameters and output signal at working conditions was developed for given cell geometry and voltage supply. The method is based on computer simulation of the system approaching a stationary state. The data obtained by calculation agree well with results of an experimental check. The model can be successfully used for designing different analytical devices.

Thermal conductivity dependence of a gas mixture on its composition has been employed in gas analysis for many years. The effect served as a basis for different analytical methods which were especially developed in the past decades to be used in gas chromatography detectors<sup>1,2</sup>. These devices have thin metal filaments, spirals or thermistors as sensing element, whose electrical resistance depends strongly on temperature. If the element is heated by electricity and surrounded by a gas of certain thermal conductivity, any change in the gas composition will cause a change in its temperature through the conductivity.

There are many types of thermal conductivity instruments (gas analysers, leak detectors, electronic flowmeters, gas chromatography detectors). All of them have a so-called hot wire cell with the sensing element inside. So, in developing any method or devices based on the above effect, designing of that cell is usually the most important step.

Present theory of a hot wire cell considers the contribution of different parameters (geometry of the cell and hot wire, electric current through it, resistance, gas composition, etc.) to the output signal from the devices. However, the calculation of the signal always contains an approximate treatment. This paper gives an improvement taking into account the real values of the parameters at working conditions. These values are found by an iterative method. That method was checked experimentally using a usual procedure<sup>3,4</sup>, which will be described briefly.

### THEORY

The temperature dependence of thermal conductivity,  $\lambda$  ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), is defined as<sup>5</sup>

$$\lambda = \lambda^{\circ}(1 + \beta t), \quad (1)$$

where  $\lambda^{\circ}$  is the value of  $\lambda$  at  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$  — the temperature coefficient of  $\lambda$  and  $t$  — temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ). Conductivity of a binary gas mixture is generally given by<sup>6</sup>

$$\lambda s = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2, \quad (2)$$

$x_1$  and  $x_2$  — mole fractions of components 1 and 2;  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  — thermal conductivities of pure components at a given temperature.

Hot wire cell (Fig. 1, a) consists of a cylinder with a certain gas and a hot wire in its center. The wire is heated by an electrical power,  $P=RI^2$  ( $R$  — resistance at the steady-state temperature,  $I$  — electrical current through it). When a stationary state is set in, the temperature difference between the wire ( $t_f$ ) and the walls ( $t_w$ ) is<sup>2,3</sup>

$$t_f - t_w = (RI^2/\lambda) (q \ln D/d)/(2\pi l), \quad (3)$$

$q$  — thermal equivalent of electrical energy = 0.77,  $D$  — cell diameter,  $d$  — filament or spiral diameter,  $l$  — filament length.

Let us have two identical cells in a Wheatstone type bridge (Fig. 1, b). One is filled with the measured gas mixture and the other with the reference gas. The resistance difference between the wires is

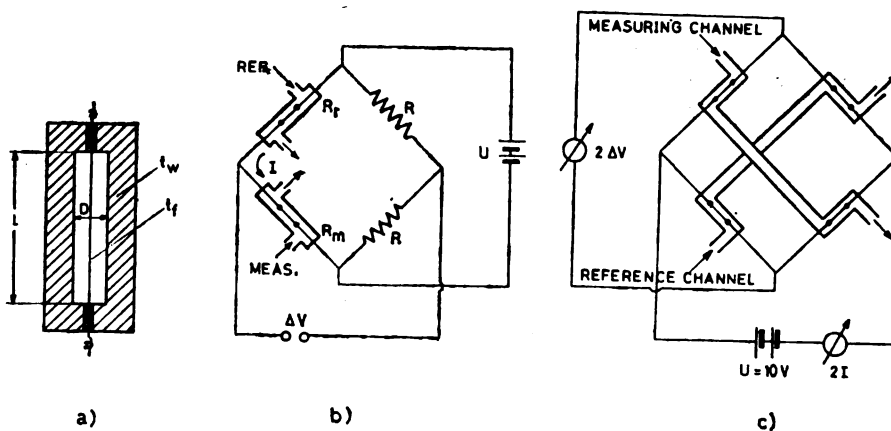


Fig. 1. a) Hot wire cell, b) Standard two cell bridge, c) Schematic diagram of the experimental circuit used.

$$\Delta R = R_r - R_m = R_0 \alpha (t_r^r - t_r^m), \quad (4)$$

where  $R_0$  is the filament resistance in either reference or measuring cell at  $0^\circ\text{C}$ ,  $R_r$  and  $R_m$  — resistances in these cells at working temperatures ( $t_r^r$ ,  $t_r^m$ ), and  $\alpha$  — resistance temperature coefficient of the given material. So, combining (3) and (4) the exact formula

$$\Delta R = \alpha A R_0 I^2 (R_r \lambda_s - R_m \lambda_r) / (\lambda_s \lambda_r) \quad (5)$$

is easily established. [ $A = (q \ln D/d)/(2\pi l)$  — cell constant;  $\lambda_s$  and  $\lambda_r$  — thermal conductivities of gases in the measuring and the reference cell respectively at the corresponding temperatures].

The bridge output signal is now

$$\Delta V = I \Delta R. \quad (6)$$

At working conditions  $R_r$  and  $R_m$  depend on the filament temperatures and these on  $\lambda_s$  and  $\lambda_r$ . Since  $\lambda_s$  and  $\lambda_r$  also depend on temperature (they increase with increasing temperature) it is obvious that a stationary state is reached as a result of the selfbalancing mechanism of the parameters  $R$ ,  $\lambda$  and  $t_f$ . It is quite difficult to determine the stationary state values of the parameters and the approximation  $R_m \approx R_r \approx R_0$  has been commonly used<sup>2-4</sup> to calculate the signal. With this approximation, (5) becomes

$$\Delta R \approx \alpha A (R_0 I)^2 (\lambda_s - \lambda_r) / (\lambda_s \lambda_r). \tag{7}$$

Sometimes  $R_0$  is used as the value at room temperature. In that case other expressions are a little different<sup>2</sup>.

The mathematical model defined by equ. (7) is extremely simple for use but for some purposes — too simplified. It was improved at this point.

IMPROVEMENT

We have found out that a more exact treatment is possible with a computer simulation of the system reaching the stationary state. It is, actually, an iterative procedure of adjusting the parameters according to the relations they are bound to. The flowchart diagram is shown in Fig. 2. The input variables are the constants

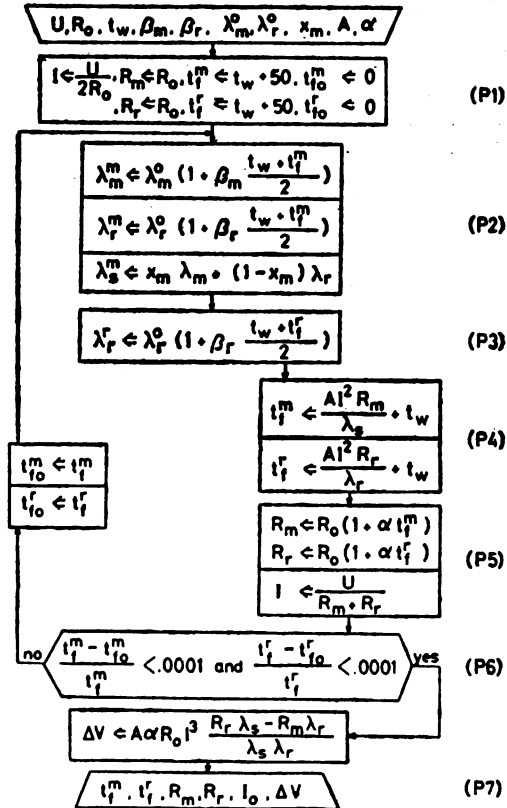


Fig. 2. Flowchart of the iterations and signal computing subroutine. Symbols:  $\beta_m$  and  $\beta_r$  — thermal conductivity temp. coefficients of pure measured and reference gas;  $\lambda_m^0$  and  $\lambda_r^0$  — their thermal conductivities at 0°C;  $x_m$  — mole fraction of the measured gas;  $\lambda_m^m$ ,  $\lambda_r^m$  and  $\lambda_s^m$  — thermal conductivities of the measured gas, reference gas and their mixture, respectively, in the measuring channel;  $\lambda_r^r$  — thermal conductivity of the reference gas in the reference channel.



for the given system. Part P1 of the routine initiates the parameter variables for the first iteration. These „first guess“ values are not critical, since they are subject to iterative adjustment afterwards. The iteration starts off by the calculation of the thermal conductivities of the mixture in the measuring cell ( $\lambda_m^m$ ), P2, and the pure component in the reference cell ( $\lambda_r$ ), P3, at the cell temperatures of the last guess. The cell temperature is understood as the arithmetical mean value of the filament and the wall temperatures. In P4 new filament temperatures and in P5 new resistances and current are calculated. In our case the current is governed by the resistances, because of the constant voltage supply ( $U$ ). When the test in P6 is passed, the signal ( $\Delta V$ ) is computed in P7. Available at the output are the parameter values and the signal magnitude at working conditions.

The main difficulty in both models is the estimation of the input value  $t_w$ . It depends on the output parameters too, namely, on the power dissipated at the filaments together with the efficiency of the detector block thermal isolation. However, since the power can approximately be predicted for most cases, it is not impossible to make this estimation.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Using the model described above the parameters of a hot wire detector were calculated and compared to the results obtained by the approximate model and by an experimental test.

Transfer of heat in a gas may occur not only through thermal conductivity but also through the mechanism of convection and the electrode conductivity. So, in experimental studies of thermal conductivity all other losses of heat must be minimized. One of the most widespread ways of eliminating convection is using vertical, cylindrical and narrow hot wire cells with the filaments in the centre, and thin electrodes. Transfer by thermal conductivity will also be predominant for gases with relatively high values of  $\lambda$ . Because of that we used pure hydrogen through the reference and an  $N_2/H_2$  mixture (about 0.16 vol. % of  $N_2$ ) through the measuring channel in our experiment. (Hydrogen has a very high  $\lambda=0.17418 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\lambda_{H_2}/\lambda_{N_2} \approx 7.1$  at  $0^\circ\text{C}$ ). The experimental bridge, shown in Fig. 1, c, contained four identical, narrow cells in a thermally isolated<sup>7,8</sup> metal block, so that the output signal was doubled. The device ambient temperature was constant. The spirals were made of tungsten. The signal ( $2\Delta V$ ) and the current ( $2I$ ) through the bridge were measured. From that, the average filament resistance and thus the filament temperature at working conditions were obtained.

TABLE I. Experimental results and predictions of the two models for:  $A=25.338 \text{ m}^{-1}$ ,  $R_0=33 \Omega$ ,  $U=10 \text{ V}$ ,  $x_m=0.16 \text{ vol } \% \text{ N}_2$ ,  $t_w=42^\circ\text{C}$ .

Parameter	Experiment	Approximate model	Improved model
$2\Delta V$ (mV)	3.2	7.4	3.13
$I$ (A)	0.10	0.15	0.101
$R$ ( $\Omega$ )	50.2	33 ( $R_0$ )	$R^m = 49.56$ $R^r = 49.54$
$t_t$ ( $^\circ\text{C}$ )	108	—	$t_t^m = 103.44$ $t_t^r = 103.35$

The experimental results for the nitrogen concentration of 0.16 vol. % in  $H_2$  are shown in Table I together with the predictions of both presented models.

It is obvious that the improved model gives a much better prediction of the signal magnitude. Additionally, it gives the prediction of the parameters at working conditions. With this model, if the estimation error on  $t_w$  is as big as  $10^\circ C$ , the computed signal error is only 10%.

We consider the improvement significant for use in precision designing and optimizing of hot wire gas detectors. It has already been successfully used in our laboratory in the designing of two hot wire gas analysers. One was made for industrial on-line use, and the other for scientific analytical purposes.

#### ИЗВОД

### ГАСНА АНАЛИЗА — ПОБОЉШАНИ МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ДЕТЕКТОРА НА ПРИНЦИПУ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ

ШЋЕПАН С. МИЉАНИЋ и БОЈАН В. РАДАК

*Лабораторија за хемију, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522,  
11001 Београд*

Развијен је један побољшани метод рачунања параметара хелије са врућом нити и излазног сигнала у радним условима, а уз дату геометрију хелије и напон напајања. Метод се базира на рачунарској симулацији система који иде ка равнотежном стању. Подаци добивени рачунањем добро се слажу са резултатима експерименталне провере. Модел се може успешно користити за пројектовање различитих аналитичких уређаја.

(Примљено 2. новембра 1983)

#### REFERENCES

1. O. E. Schupp III, „*Gas Chromatography*”, Interscience Publ., New York 1968
2. K. I. Sakodynskii *et al.*, „*Pribory dlya khromatografii*”, Mashinostroenie, Moscow 1973
3. V. A. Pavlenko, „*Gazoanalizatory*”, Mashinostroenie, Moscow 1965
4. M. Silvestri, N. Adorni, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 388 (1956)
5. A. K. Kikoin, I. K. Kikoin, „*Molecular Physics*”, Mir Publ., Moscow 1978
6. V. P. Tkhorzhevskii, „*Avtomaticheskii analiz khimicheskogo sostava gazov*”, Khimiya, Moscow 1969
7. R. Kieselbach, *Anal. Chem.* **32**, 1749 (1960)
8. M. Silvestri, N. Adorni, *Nuovo Cimento* **4**, 1610 (1956).



## CALCULATION OF BINARY AZEOTROPIC DATA BY MEANS OF CUBIC EQUATIONS OF STATE

SLOBODAN P. ŠERBANOVIĆ, MILORAD N. MIHAJLOVIĆ\* and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and \*Higher Polytechnical School, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 31 October 1983)

Calculation of vapour compositions, total equilibrium pressures, and  $K$ -factors in azeotropes of some binary mixtures was performed by means of six simple cubic equations of state. Very good agreement between experimental and calculated values was obtained in all cases when the Soave nad Soave-Graboski-Daubert equations were applied.

Prediction of azeotropic vapour-liquid equilibrium data is of primary interest for separation processes particularly for azeotropic distillation.

Several different approaches were developed for calculation of the azeotropes<sup>1-10</sup>.

Meissner and Greenfield<sup>1</sup> reported a correlation for predicting the composition and boiling temperature of azeotropes formed between various organic families of compounds. Skolnik<sup>2</sup> gave a logarithmic relation for azeotropes within an organic series such as hydrocarbon-hydrocarbon and hydrocarbon-alcohol solutions. Johnson and Madonis<sup>3</sup> extended the former method to include a number of other series of compounds. These graphical and empirical correlations do not yield sufficient information from the theoretical point of view of azeotropy. On the other hand, Yoshimoto<sup>4</sup> used a theoretical approach for computing the azeotropic composition assuming that the azeotropic mixture can be regarded as a regular solution. Various theoretical aspects<sup>5-7</sup> considered also the possibility of computing the composition of binary azeotropes.

Other methods which can be used to predict the azeotropic behaviour of mixtures are based on the extended form of the principle of corresponding states<sup>8,9</sup> and on the use of the equations of state<sup>10</sup>. The applicability of the Benedict-Webb-Rubin equation of state<sup>10</sup> is not simple for computing purposes on account of the complex form of this equation.

The object of this work was to compute binary azeotropes by means of simple cubic equations of state frequently used in vapour-liquid equilibrium calculations.

### RESULTS AND DISCUSSION

For the calculation of the binary azeotropes the following cubic equations of states listed in Table I were used.

TABLE I. Cubic equations of state

Equation of state	Ref.
Joffe-Schroeder-Zudkevitch (JZ)*	11
Kato-Chung-Lu (KCL)*	12
Hamam-Chung-Elshayal-Lu(HCEL)*	13
Soave (SRK)	14
Graboski-Daubert (SGD)	15
Peng-Robinson (PR)	16

\* These equations are modifications of the Redlich-Kwong equation

Applicability of mentioned equations to computation of vapour compositions,  $y_i$ , total equilibrium pressures  $P$  and  $K$ -factors, in this case in azeotrope points, was previously described<sup>17-21,26</sup>. In this work that procedure is tested using vapour-liquid equilibrium data of following binary systems: ethylene-acetylene (235.96 and 255.36 K)<sup>22</sup>, ethane-CO<sub>2</sub> (223.16 and 283.16 K)<sup>23</sup>, ethanol-water (423.16 K)<sup>24</sup>, and H<sub>2</sub>S-propane (243.16, 273.16 and 288.16 K)<sup>25</sup>.

Results of our calculations are summarized in Tables II—V. In all cases deviations are presented as shown below Table V.

TABLE II. Calculation of azeotropic points for system ethylene (1)-acetylene (2) by means of cubic equations of state

Equ.	$T(K)$	$\Delta y_1$	$\Delta K_1\%$	$\Delta P\%$
JZ	235.96 <sup>a</sup>	0.0026	0.26	1.51
KCL		0.0030	0.31	2.00
HCEL		0.0024	0.24	0.97
SRK		0.0015	0.16	0.00
SGD		0.0009	0.09	0.13
PR		0.0001	0.01	0.64
JZ	235.96 <sup>b</sup>	0.0020	0.20	0.96
KCL		0.0031	0.32	1.37
HCEL		0.0018	0.19	0.41
SRK		0.0015	0.15	0.63
SGD		0.0009	0.09	0.51
PR		0.0001	0.01	0.00
JZ	255.36 <sup>c</sup>	0.0102	1.06	0.59
KCL		0.0028	0.29	0.13
HCEL		0.0018	0.19	0.00
SRK		0.0000	0.00	1.15
SGD		0.0000	0.00	1.06
PR		0.0004	0.04	0.50
JZ	255.36 <sup>d</sup>	0.0146	1.54	1.52
KCL		0.0037	0.39	1.71
HCEL		0.0024	0.26	1.64
SRK		0.0007	0.08	0.77
SGD		0.0006	0.06	0.87
PR		0.0000	0.00	1.34

Location of azeotropic points: a)  $x_1=y_1=0.980$ ;  $P=1591$  kPa;  
 b)  $x_1=y_1=0.983$ ;  $P=1581$  kPa; c)  $x_1=y_1=0.966$ ;  $P=2675$  kPa;  
 d)  $x_1=y_1=0.946$ ;  $P=2726$  kPa;

TABLE III. Calculation of azeotropic points for the system ethane(1)-CO<sub>2</sub>(2) by means of cubic equations of state

Equ.	T(K)	$\Delta y_1$	$\Delta K_1$	$\Delta P\%$
JZ	223.16 <sup>a</sup>	0.0002	0.07	0.00
KCL		0.0065	1.71	0.03
HCEL		0.0008	0.21	0.00
SRK		0.0008	0.21	0.00
SGD		0.0008	0.21	0.00
PR		0.0026	0.67	0.01
JZ	243.16 <sup>b</sup>	0.0017	0.51	0.04
KCL		0.0035	1.02	0.04
HCEL		0.0003	0.10	0.07
SRK		0.0011	0.33	0.05
SGD		0.0012	0.35	0.05
PR		0.0013	0.39	0.07
JZ	263.16 <sup>c</sup>	0.0019	0.60	0.40
KCL		0.0008	0.25	0.36
HCEL		0.0003	0.09	0.33
SRK		0.0023	0.74	0.37
SGD		0.0021	0.68	0.47
PR		0.0002	0.07	0.35
JZ	283.16 <sup>d</sup>	0.0032	1.11	0.14
KCL		0.0048	1.65	0.15
HCEL		0.0043	1.49	0.00
SRK		0.0057	1.97	0.27
SGD		0.0056	1.95	0.30
PR		0.0044	1.54	0.17

Location of azeotropic points: a)  $x_1=y_1=0.381$ ;  $P=903$  kPa; b)  $x_1=y_1=0.344$ ;  $P=1738$  kPa; c)  $x_1=y_1=0.310$ ;  $P=3047$  kPa; d)  $x_1=y_1=0.289$ ;  $P=4997$  kPa;

TABLE IV. Calculation of the azeotropic point for the system ethanol(1)-water(2) by means of cubic equations of state.  $T=423.16$  K<sup>a</sup>

Equ.	$\Delta y_1$	$\Delta K_1\%$	$\Delta P\%$
JZ	0.0085	0.99	5.43
KCL	0.0120	1.39	3.04
HCEL	0.0141	1.63	1.86
SRK	0.0155	1.80	1.71
SGD	0.0157	1.83	1.66
PR	0.0288	3.34	3.86

Location of azeotropic points: a)  $x_1=y_1=0.862$ ;  $P=985$  kPa;

It can be seen from Tables II and III that the applied cubic equations gave very good prediction of binary azeotropes of ethylene-acetylene and ethane-CO<sub>2</sub> systems at all investigated temperatures. Table IV shows that the JZ equation is not suitable for prediction of azeotrope compositions at 243.16 and 288.16 K, while at 273.16 K the JZ gives the best results. Other models of equations, however, adequately represent azeotrope composition at 243.16 K. Similar conclusion may

TABLE V. Calculation of azeotropic points for system H<sub>2</sub>S(1)-propane(2) by means of cubic equations of state

Equ.	T(K)	$\Delta y_1$	$\Delta K_1\%$	$\Delta P\%$
JZ	243.16 <sup>a</sup>	0.0282	3.53	1.94
KCL		0.0079	0.98	0.02
HCEL		0.0003	0.04	0.00
SRK		0.0011	0.13	0.15
SGD		0.0017	0.22	0.19
PR		0.0055	0.69	0.18
JZ	273.16 <sup>b</sup>	0.0188	2.15	0.40
KCL		0.0510	5.82	0.16
HCEL		0.0352	4.02	1.17
SRK		0.0327	3.74	0.56
SGD		0.0346	3.96	0.61
PR		0.0334	3.82	0.71
JZ	288.16 <sup>c</sup>	0.0373	4.14	0.00
KCL		0.0486	5.40	0.89
HCEL		0.0424	4.71	0.64
SRK		0.0378	4.20	0.00
SGD		0.0393	4.36	0.06
PR		0.0416	4.62	0.00

Location of azeotropic points: a)  $x_1=y_1=0.800$ ;  $P=426$  kPa; b)  $x_1=y_1=0.875$ ;  $P=1135$  kPa; c)  $x_1=y_1=0.900$ ;  $P=1672$  kPa;

$$\Delta y_1 = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \left| y_{\text{expl}} - y_{\text{call}} \right|_i \right)$$

$$\Delta p\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}}{p_{\text{exp}}} \right|_i$$

$$\Delta K_1\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{K_{\text{expl}} - K_{\text{call}}}{K_{\text{expl}}} \right|_i$$

be carried out for the calculation of the  $K$ -factor. On the other hand, prediction of the total equilibrium pressure in azeotrope points by means of all equations is very satisfactory.

Results of azeotropic prediction of the ethanol-water system at 423.16 K (see Table V) indicate that similar deviations in  $\Delta y_1$ ,  $\Delta K_1\%$  and  $\Delta p\%$  are obtained for the HCEL, the SRK and the SGD equations; the JZ equation shows different results: deviation in  $\Delta y_1$  is the least, while the deviation in  $\Delta p\%$  is largest.

Overall inspections for all investigated systems at various temperatures show that the SRK and the SGD equations give very good agreement between predicted and experimentally obtained azeotropic data.

*Acknowledgement.* The authors acknowledge the financial support of the Scientific Fund of Technology and Metallurgy, Belgrade University.

## ИЗВОД

ИЗРАЧУНАВАЊЕ БИНАРНИХ АЗЕОТРОПНИХ ПОДАТАКА ПОМОЋУ КУБНИХ  
ЈЕДНАЧИНА СТАЊА

СЛОБОДАН П. ШЕРБАНОВИЋ, МИЛОРАД Н. МИХАЈЛОВИЋ\* и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

*Технолошко-механички факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд  
и \*Виша Политехничка школа, Универзитет у Београду.*

Извршено је израчунавање састава парне фазе, укупног равнотежног притиска и *K*-фактора у азеотропним тачкама неких бинарних смеша помоћу једноставних кубних једначина стања. Добијено је веома добро слагање између експерименталних и израчунатих азеотропа у свим случајевима када су примењене Soave-ова и Soave-Graboski-Daubert-ова једначина стања.

(Примљено 31. октобра 1983)

## REFERENCES

1. H. P. Meissner, S. H. Greenfield, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 438 (1948)
2. H. Skolnik, *Ibid.* **40**, 442 (1948)
3. A. I. Johnson, J. A. Madonis, *Can. J. Chem. Eng.* **37**, 71 (1959)
4. T. Yoshimoto, Y. Mashiko, *Bull. Chém. Soc. Japan* **29**, 990 (1956); **30**, 56 (1957); T. Yoshimoto, *Ibid.* **30**, 505 (1957)
5. I. Prigogine, R. Defay, „*Chemical Thermodynamics*”, Longmans Green, London 1954
6. W. Malesinsky, „*Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium*”, Interscience, New York 1965
7. W. Swietoslawski, „*Azeotropy and Polyazeotropy*”, Pergamon Press, Oxford, London 1963
8. A. S. Teja, J. S. Rowlinson, *Chem. Eng. Sci.* **28**, 529 (1973)
9. A. S. Teja, *AIChE J.* **21**, 618 (1975)
10. R. J. Gugnoni, J. W. Eldridge, W. C. Okay, T. J. Lee, *Ibid.* **20**, 357 (1974)
11. J. Joffe, G. Schroeder, D. Zudkevitch, *Ibid.* **16**, 496 (1970)
12. M. Cato, W. Chung, B. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* **55**, 701 (1977)
13. S. Hamam, W. Chung, I. Elshayal, B. Lu, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.* **16**, 51 (1977)
14. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972)
15. M. Graboski, T. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.* **17**, 443 (1978)
16. D. Peng, D. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **15**, 59 (1976)
17. S. Šerbanović, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade 1981
18. S. Šerbanović, B. Đorđević, Z. Kojić, D. Grozdanić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 451 (1980)
19. S. Šerbanović, B. Đorđević, D. Grozdanić, A. Mitrović, *Ibid.* **46**, 35 (1981)
20. S. Šerbanović, B. Dragojlović, B. Đorđević, *Ibid.* **46**, 505 (1981)
21. S. Šerbanović, O. Šipovac, B. Đorđević, *Ibid.* **47**, 369 (1982)
22. A. Hogan, W. Nelson, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 2210 (1955)
23. R. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc. Faraday I* **70**, 1653 (1974)
24. F. Barr-David, B. J. Dodge, *J. Chem. Eng. Data* **4**, 107 (1959)
25. F. Steckel, *Svensk. Kem. Tidskr.* **57**, 209 (1945)
26. S. Šerbanović, B. Đorđević, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* **18**, №. 4 (1984) in press.





## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ У ЧВРСТОЈ ФАЗИ ИЗМЕЂУ КЛИНКЕРА И МАГНЕЗИТ-ХРОМИТНЕ ОПЕКЕ

ВУКОМАН ЈОКАНОВИЋ

Металуршки институт „Хасан Бркић“, 72000 Зеница

(Примљено 29. септембра 1983)

Проучаван је процес узајамног дјеловања магнезит-хромитне опеке и цементног клинкера за два различита степена засићења сировинског брашна, чијим синтеровањем настаје цементни клинкер. Температуре синтеровања износиле су 1673 до 1873 К, а времена синтеровања 15 до 120 min. Синтеровања је извођено у условима константног притиска пресовања (0,88 МПа) и без оптерећења. Подаци добијени проучавањем дубине реакционе зоне и њеног минеролошког састава по слојевима дају могућност да се закључи да кинетика и механизам реакције у чврстој фази између клинкера и магнезит-хромитне опеке зависи од времена узајамног дјеловања (времена синтеровања клинкера). У почетној фази реакције због велике контактне површине реагујућих материјала, реакција је веома интензивна. У тој фази превладава механизам хемијског узајамног дјеловања. Кинетичке криве у том подручју показују параболчан раст. Послије успостављања слоја продукта реакције, даљи процес ограничен је брзином дифузије кроз његову компактну структуру, због чега долази до опадања брзине реакције. Реакцију у том интервалу могуће је са великим степеном поузданости описати једначином  $x = A + Bt$  ( $B = 0,012 \text{ mm/min}$ ), која је добијена статистичком обрадом експерименталних података. Једначина је примјенљива на све проведене услове испитивања и у поређењу са једначином Жагара даје резултате који су у знатно бољој сагласности са експерименталним подацима.

Процеси на граници клинкер — магнезит-хромитна опека испитивани су за различите температуре (1673 до 1873 К) и времена синтеровања (15 до 120 min) у условима дјеловања константног притиска пресовања (0,88 МПа), као и у условима слободног узајамног дјеловања. Испитивања имала су за циљ да дефинишу зависност дубине реакционе зоне — слоја у различитим условима његовог формирања од времена, ради извођења општијих закључака везаних за кинетику и механизам настајања. У том смислу вршена су упоредна минералозна испитивања (рендгеноструктурна и микроскопска) да би се дефинисале фазне промјене до којих је дошло у материјалу опеке у току реакције са клинкером.

Разматрања везана за кинетику раста реакционог слоја за систем ватростални материјал — троска<sup>1</sup> показују да се у општем случају може успоставити законитост облика  $x = Ft^{1/2}$ , гдје је  $F$  коефицијент нападања (инфилтрације) троске у ватростални материјал, а  $x$  и  $t$  дубина реакционе зоне и вријеме узајамног дјеловања.

Тражена је законитост кинетике раста реакционог слоја, која би у највећој мјери одговарала добијеним експерименталним подацима, за различите услове синтеровања. На основу успостављене законитости и на основу ва-

ријације нагиба криве у оквиру различитих стадија процеса синтеровања, изведен је закључак о могућим механизмима одвијања реакције у чврстој фази између клинкера и магнезит-хромитне опеке.

Како је издржљивост ватросталне облоге у синтер-зони ротационе пећи у директној зависности од кинетике којом се одвија реакција, овај рад имао је за циљ да изналажењем такве законитости за опсег радних температура у синтер-зони ротационе пећи да посредан одговор и на тако постављено питање, што је од значаја и за праксу.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Лабораторијска испитивања вршена су на узорцима магнезит-хромитне опеке (ознака MR 1), фирме „Магнохром“. Узорцима су претходно одређене механичко-физичке особине (порозност, запреминска маса, ширење — дилатација без оптерећења и са оптерећењем од 0,2 МПа, топлотна проводљивост и осјетљивост на замор под оптерећењем 0,2 МПа на 1673, 1773 и 1873 К), као и хемијски и минеролошки састав<sup>1</sup>.

Карактеризација сировинског брашна за производњу цементног клинкера са степеном засићења  $SZ=91$  и  $SZ=105$  извршена је одређивањем хемијског и минеролошког састава, за уједначен гранулометријски састав и специфичну површину брашна<sup>2</sup>.

Изабрани степени засићења одговарају минималном и максималном за сировину која је испитивана.

За испитивање узајамног дјеловања цементног клинкера и магнезит-хромитне опеке изабран је поступак издубљене опеке, према димензијама датим у JUS B. D8. 308 и DIN 51069, Blatt 2. У наведеним стандардима дат је и експериментални поступак.

Маса сировинског брашна, које је подвргнуто процесу синтеровања у сваком експерименту била је уједначена и износила је 50 g. Температура синтеровања износила је 1673, 1773 и 1873 К, а вријеме синтеровања 15, 30, 60 и 120 min.

Тако припремљене (издубљене) магнезит-хромитне опеке, предријаване су да би систем по уношењу сировинског брашна имао температуру, што ближе температури синтеровања.

По истеку задатог времена синтеровања узорци су извлечени из пећи и хлађени на собној температури, а затим дијагонално сјечени, да би се потом методом планиметрирања пришло одређивању дубине реакционе зоне. Од нагржених дијелова проба припремљени су препарати за микроскопска испитивања и рендгеноструктурну анализу.

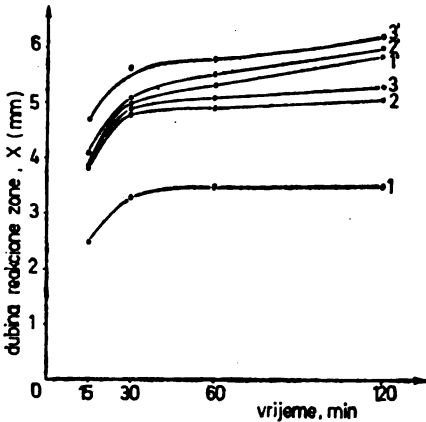
### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сликама 1 и 2 приказани су резултати промјене дубине реакционе зоне од времена за дате температуре изотермског синтеровања, у условима синтеровања при константном притиску пресовања од 0,88 МПа у условима слободног синтеровања за сировинско брашно са степенима засићења 91 и 105. Уочава се благи експоненцијални раст дубине реакционе зоне од времена синтеровања. У почетној фази синтеровања он је знатно наглашенији. Са порастом температуре, функција промјене дубине реакционе зоне помјерена је према већим вриједностима. На сличан начин она се показује зависном и од притиска пресовања.

Облик кривих, са јасно наглашеним „платоима засићења“ указује да неовисно на интензивност продирања сировинског брашна у масу опеке, функција која описује кинетику процеса у цјелини, у сваком од наведених

случајева има приближно исти облик, што упућује на слијед сличних или истих механизма реакције која се одвија у систему.

Интензиван продор материјала у масу опеке дешава се непосредно по уношењу опеке у пећ и он је условљен интензивним реакцијама ослобађања течне фазе са површином материјала опеке. У том стадијуму површина реак-

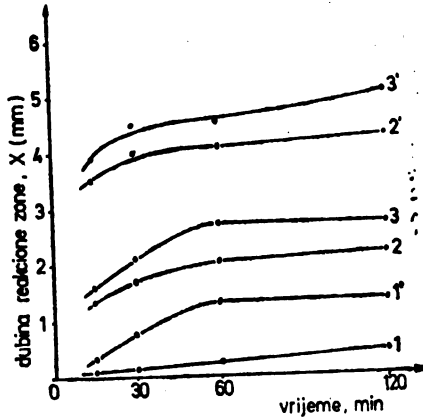


Слика 1 — Figure

Међузависност дубине реакционе зоне од времена за систем сировинско брашно (SZ=91) — магнезит-хромитна опека.

Time dependence of the depth of the reaction zone ( $x$ ) for the system raw flour (saturation degree 91) — magnesite-chrome brick.

Температуре — temperatures (K): 1 — 1673, 2 — 1773, 3 — 1873, 1' — 1673 + 0,88 MPa, 2' — 1773 + 0,88 MPa, 3' — 1873 + 0,88 MPa.



Слика 2 Figure

Међузависност дубине реакционе зоне од времена за систем сировинско брашно (SZ=105) — магнезит-хромитна опека. Ознаке као на сл. 1.

Time dependence of the depth of the reaction zone ( $x$ ) for the system raw flour (saturation degree 105) — magnesite-chrome brick. Designations as in Fig. 1.

ционе зоне блиска је површини укупне површине зрна опеке. Тако интензиван контакт, који условљава одвијање реакције по цијелој површини опеке, има за последицу максималну брзину раста реакционог слоја у почетку синтеровања.

Успостављањем дифузионог слоја производа реакције (привидна порозност опеке у дијелу реакционе зоне износи 10%, а порозност опеке прије реакције 27,7%) брзина реакције се знатно смањује, што упућује на закључак да кинетика процеса умјесто кинетике хемијског узајамног дјеловања уз учешће течне фазе, у фазама помјереним дужим временима узајамног дјеловања, прелази у кинетику раста ограничену процесима дифузије материјала кроз слој продукта. На овај закључак наводе и разматрања везана за кинетику раста реакционе зоне у условима дјеловања константног притиска пресовања.

Како је процес омекшавања опеке у директној зависности од температуре и оптерећења коме је опека повргнута, слиједи да ће и процеси дифузије течне фазе сировинског брашна у опеку бити тим интензивнији што је већа

температура синтеровања и притисак пресовања. Тим ће и процес хемијског узајамног дјеловања уз учешће течне фазе, бити помјерен по дубини опеке. Због смањене вјероватноће контакта реакционих површина у условима неравномјерне расподеле брзине продирања течне фазе, условљене различитим структурним и текстурним нехомогеностима у грађи опеке, флукуационим расејањима у саставу течне фазе, различитим густинама паковања структурних елемената продукционог слоја итд. са порастом времена синтеровања опада брзина реакције. Успорјење процеса дифузијом кроз танки слој насталог продукта, веома компактне структуре води успостављању „платоа засићења“ реакционог слоја, при чему функције раста дубине реакционе зоне имају веома мале коефицијенте нагиба.

Ради изналажења математичке зависности дубине реакционе зоне од времена синтеровања клинкера (времена узајамног дјеловања клинкер — магнезит-хромитна опека), у условима изотермског синтеровања извршена је статистичка обрада експерименталних података.

Методом минималног одступања суме квадрата стварне вриједности, у односу на суму квадрата дату претпостављеном линеарном једначином, која као модел најбоље одговара добијеним експерименталним резултатима<sup>3</sup>, долази се до математичког израза  $x = A + Bt$ , који описује законитост те промјене.  $A$  и  $B$  су регресиони коефицијенти, који варирају за сваки поједини случај. Обзиром да су варијације константе  $B$  релативно мале, могуће их је занемарити и превести једначину у облик  $x = A + 0,012t$ . Константа  $A$  је подешавајућа константа и има различиту вриједност за сваки случај понаособ.

Ако се из разматрања искључе вриједности функције, које одговарају почетној фази (у току првих 15 min) реакције између клинкера и магнезит-хромитне опеке, тада законитост  $x = A + Bt$  изражава са великим степеном поузданости (95%) кинетику раста реакционог слоја. Недостатак једначине је у томе што она не може да се примјени на кинетику раста реакционог слоја у почетној фази реакције, кад превладавају веома интензивни процеси хемијског узајамног дјеловања на граници фаза. Једначина веома добро описује процес у дифузионој области кинетике раста реакционог слоја.

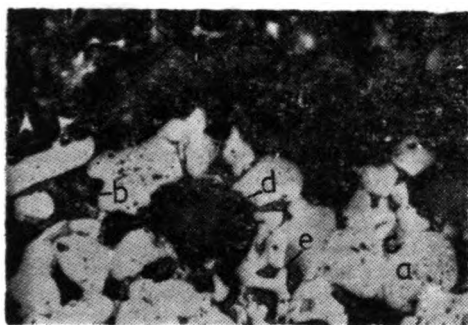
У поређењу са једначином Жагара<sup>1</sup> (средње одступање 0,315 mm у односу на 1,3 mm према Жагару), она за дати систем даје боље резултате у свим фазама процеса, за све услове испитивања који су примијењени у току експерименталног поступка. То је последица дифузионе кинетике реакције кроз веома компактан слој продукта, који условљава непосредно по своме формирању њено наглашено успорење, које је у складу са вриједношћу коефицијента правца праве која описује кинетику процеса, према једначини добијеној статистичком обрадом података.

Минеролошка испитивања вршена су методама оптичке микроскопије и рендгеноструктурне анализе. Испитивање је вршено по зонама, по дубини опеке од реакционе до неизмијењене зоне.

Подручје утицаја клинкера, зависно од температуре синтеровања и притиска пресовања, као и степена засићења сировинског брашна варира од 2,5—6,20 mm за  $SZ=91$ , односно 0,10—5,10 mm за  $SZ=105$  и није свуда исте ширине, што је посљедица неравномјерне текстуре опеке.

Минеролошки састав реакционе зоне чине примарни минерали: периклас  $MgO$ , монтichelит  $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ , мервинит  $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  и секун-

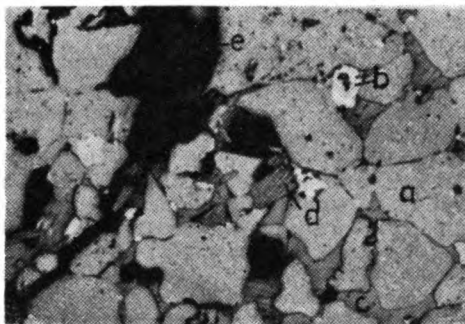
дарни калцијум-силикат. Периклас се јавља у мало измијењеном облику, уз карактеристике дјелимичног присуства директне везе између зрна. Силикатна веза преовлађује, а везиво је под дејством сировинског брашна обогаћено са СаО, који је реаговао са примарним силикатима дајући калцијум-силикат. Интензитет реакције СаО са примарним силикатима из опека зависи од низа фактора, у првом реду од количине СаО, који улази (инфилтрира се) у опеку. У опеци са већом порозношћу и са форстеритно-монтичелитном везом (сл. 4) као што је испитивана опека, постоје услови за продор већих количина СаО. При томе долази до низа реакција, које се могу описати на следећи начин: нискотопиви форстерит опеке реагује са СаО из сировинског брашна, повећавајући количину монтичелита. Сама реакција може се приказати једначином:



Слика 3 Figure

Микроснимак дубине реакционе зоне магнезит-хромитне опеке. Одбијена светлост, без анализатора: а — приклас, б — хромит, с — монтичелит, д — поре, е — дикалцијум-силикат. Увећање 200 ×.

Microphotograph of the reaction zone of a magnesitechrome brick. Reflected light, without analyser: a — periclase, b — chromite, c — monticellite, d — pore, e — dicalcium silicate. Magn. 200 ×.



Слика 4 Figure

Микроснимак прелазне зоне магнезит-хромитне опеке. Одбијена светлост, без анализатора: а — периклас, б — хромит, с — монтичелит, д — мервинит, е — поре. Увећање 200 ×.

Microphotograph of the intermediate zone of a magnesitechrome brick. Reflected light, without analyser: a — periclase, b — chromite, c — monticellite, d — mervinite, e — pore. Magn. 200 ×.



Код још већег продора СаО, монтичелит прелази у мервинит:



Инфилтрацијом још веће количине СаО мервинит прелази у дикалцијум-силикат ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ):



Истовремено у кристалима перикласа нису примијећене никакве промјене изазване дејством СаО.

Такође, методом високотемпературне рендгеноструктурне анализе на граници система клинкер — магнезит-хромитна опека уочава се успостављање fine керамичке везе калцијум-хромсиликата који се јавља у облику двају различитих минеролошких форми, зависно од температуре којој је подвргнут систем при синтеровању.

## S U M M A R Y

## KINETICS AND MECHANISM OF THE SOLID PHASE REACTION BETWEEN THE CLINKER AND MAGNESITECHROME BRICKS

VUKOMAN JOKANOVIC

*Metallurgical Institute „Hasan Brkić”, YU-72000 Zemica, Yugoslavia*

The interaction between magnesitechrome bricks and the cement clinker was investigated for two different saturation degrees of the raw material. Sintering temperatures were 1673 to 1873 K with sintering times of 15 to 120 min. The sintering was carried out at constant pressure (0.88 MPa) without the application of a load. The data were obtained by investigating the depth of the reaction zone and its mineralogical composition. It was shown that the kinetics and the mechanism of the reaction between the clinker and magnesitechrome bricks depends on the duration of sintering. In the initial phase, because of the large contact surface area, the reaction is very intense. In this phase the chemical interaction dominates and the kinetic curves show a parabolic rise. After the establishment of the reaction product layer, the process becomes diffusion-controlled through the compact structure and the reaction rate decreases. In this interval the reaction can be described, with a high degree of confidence, by an equation of the type  $x = A + Bt$  (with  $B = 0.012$  mm/min). This equation is applicable to all of the testing conditions and in comparison with the equation of Žagar<sup>1</sup> it describes the experimental data better.

(Received 29 September 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Žagar, *Tonind. Z.* **83**, 114 (1959)
2. В. Јокановић и др., „Изналажење и анализа узрока брзог ширења озида синтер зоне у ројационој њећи Цементаре Какањ”, монографија, МИЗ, Зеница 1983
3. J. R. Green, D. Margerison, „*Statistical Treatment of Experimental Data*”, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1978
4. Я. Е. Гегузин, „*Физика спекания*”, Наука, Москва 1967
5. П. П. Будников, А. Н. Гинстлинг, „*Реакции в смесях твердых веществ*”, Издат. лит. по строительству, Москва 1971
6. А. Н. Винчел, Г. Винчел, „*Оптические свойства искусственных минералов*”, Наука, Москва 1967.

NEW SYNTHESIS OF 16-ACETYL-GITOXIN

SLOBODAN K. STANKOVIĆ, DRAGOSLAV STAMENKOVIĆ and MILIVOJE RANDELOVIĆ

Pharmaceutical and Chemical Works Zdravlje, YU-16000 Leskovac, Yugoslavia

(Received 26 April 1982; revised 15 January 1984)

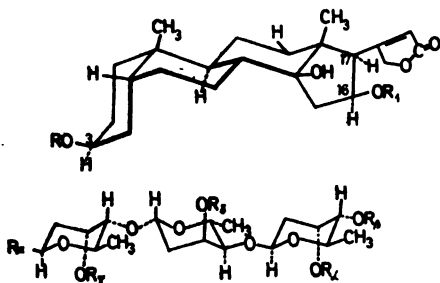
**Abstract.** A new procedure for the synthesis of 16-acetylgitoxin, a cardiotonic glycoside with good pharmacological activity, is described. The procedure consists of the acetylation of gitoxin to the average degree of acetylating of 2.1 followed by careful deacetylation with potassium methylate up to the mixture containing mainly 16-acetyl-gitoxin and gitoxin; the former is separated by liquid-liquid extraction.

\*

By extraction from digitalis leaves, especially those of *Digitalis purpurea*, considerable quantities of gitoxin are obtained. Because of its adverse physical properties, gitoxin did not find practical application in medicine<sup>1,2</sup>. Therefore, in pharmaceutical practice efforts are being made to make this glycoside useful by means of suitable chemical transformations. It was shown<sup>3-5</sup> that the esterification of hydroxyl groups of gitoxin gave derivatives (Fig. 1) with satisfactory pharmacological properties and that 16-acetyl-gitoxin is the best one.

Numerous investigators<sup>6,7,9</sup>, for the purpose of synthesis of 16-acetyl-gitoxin, applied acetylation of gitoxin followed by deacetylation of the product obtained, using sodium bicarbonate as a deacetylating agent. However, potassium or sodium methylate have not been applied yet. In the procedure described in this paper potassium methylate was used for the purpose of synthesis of 16-acetyl-gitoxin. The kinetics of polyacetyl gitoxin deacetylation of various acetylation degrees was investigated by using potassium methylate as deacetylating agent.

Preliminary investigations with sodium bicarbonate solution showed that the best results were obtained when the deacetylation was carried out at room temperature for 60—70 h, which is in accordance with literature data<sup>6,7</sup>, so these conditions were accepted for our investigations. The yield of 16-acetyl-gitoxin in dependence of the average degree of acetylation of gitoxin when the deacetylation was performed by means of an aqueous alcohol solution of sodium bicarbonate 5mmol/(dm<sup>3</sup>) at room temperature for 65 h, is shown in Table I.



GITOXIN:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_7=H$

16-O-ACETYL-GITOXIN:  $R_1=A_c, R_2=R_3=R_4=H$

PENTA-O-ACETYL-GITOXIN:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_7=A_c$

TABLE I. Dependence of 16-acetyl-gitoxin yield on the average acetylation degree of gitoxin during deacetylation with sodium bicarbonate solution (5 mmol dm<sup>-3</sup>) at room temperature

Acetylation time h	Number of acetyl groups n	Content of gitoxin in hydrolysate %	Content of 16-acetyl-gitoxin in hydrolysate %
0.5	1.55	24.46	50.18
1.5	2.05	17.36	53.41
2.0	2.10	17.65	54.29
2.5	2.45	28.95	47.72
5.0	2.55	26.08	29.73
10.0	2.95	28.42	30.08

The yield of 16-acetyl-gitoxin in dependence of the average degree of acetylation of

Fig. 1. Acetyl derivatives of gitoxin



gitoxin and the time of deacetylation, when the deacetylation was performed by means of potassium methylate solution (10 mmol/dm<sup>3</sup>)<sup>8</sup> at room temperature, is shown in Table II. In both cases of deacetylation the

TABLE II. Dependence of 16-acetyl-gitoxin yield on the average acetylation degree of gitoxin and deacetylation time during deacetylation with potassium methylate solution (10 mmol dm<sup>-3</sup>)

Acetylation time h	Number of acetyl groups	Deacetylation time h	Content of gitoxin in hydroly- sate	Content of 16-acetyl-gitoxin in hydroly- sate
			%	%
0.5	1.55	0.25	32.71	48.29
	1.55	0.50	55.21	38.44
1.5	2.05	0.50	20.86	50.56
	2.05	1.00	8.63	44.88
	2.05	1.50	3.77	21.76
2.0	2.10	0.50	20.68	57.59
	2.10	1.00	29.67	60.41
	2.10	1.50	36.87	41.28
	2.10	2.00	64.38	28.03
2.5	2.10	4.00	79.49	16.09
	2.45	1.00	25.71	37.12
	2.45	2.00	42.26	20.45
	2.45	4.00	56.83	12.50
	2.55	2.00	42.98	21.97
5.0	2.55	4.00	47.66	16.47
	2.55	6.00	63.48	10.79
	2.95	1.00	2.51	5.49
10.0	2.95	2.00	37.41	9.65

best yield of 16-acetyl-gitoxin is obtained with acetyl derivatives of gitoxin having an average degree of acetylation of 2.10. However, in the reaction with potassium methylate, the mixture obtained is richer in 16-acetyl-gitoxin and it contains less unimportant acetyl derivatives of gitoxin (See Tables I and II). The advantages of the procedure using potassium methylate are: easier separation of 16-acetyl-gitoxin from the reaction mixture and shorter reaction time (about 65 times). For these reasons deacetylation with potassium methylate was used in the synthesis.

From the reaction mixture, composed of 16-acetyl-gitoxin (60%), gitoxin (30%) and by-products (10%), 16-acetyl-gitoxin was isolated by liquid-liquid extraction<sup>9</sup>. In this way synthesized, 16-acetyl-gitoxin had the following characteristics: mp 219–227°C,  $\alpha_D^{20} = 13.1$  (pyridine);  $\lambda = 218$  nm (log  $\epsilon = 4.17$ ), which were in accordance with the literature data<sup>10</sup>.

Gitoxin and 16-acetyl-gitoxin was determined by chromatographic separation on a thin talcum layer followed by colorimetric reaction with xanthidrol<sup>11</sup>. The number of

acetyl groups was determined by the colorimetric reaction with iron(III) chloride<sup>12</sup>.

*Preparation of acetyl derivatives with various acetylation degrees.* Gitoxin (1.0 g) was dissolved in absolute dry pyridine (35 cm<sup>3</sup>) and then acetic anhydride (7 cm<sup>3</sup>) was added. After stirring for some time at room temperature the reaction mixture was poured into ice-cold water (400 cm<sup>3</sup>). The precipitate was separated by filtration, rinsed with ice-cold water and dried in vacuum at 60°.

*Deacetylation with the aqueous alcohol solution of sodium bicarbonate.* Polyacetyl gitoxin (1.0 g) of the corresponding degree of acetylation was dissolved in methanol (180 cm<sup>3</sup>), and the sodium bicarbonate solution (200 cm<sup>3</sup>, 5 mmol/dm<sup>3</sup>) was added. After 65 h, the reaction mixture was neutralized with hydrochloric acid solution and concentrated under reduced pressure to about 20 cm<sup>3</sup>. The glycosides were separated from the aqueous phase by multiple extraction with chloroform; the combined chloroform extracts were evaporated to dryness in vacuum, after treating with sodium sulphate.

*Kinetics of deacetylation with potassium methylate.* Polyacetyl gitoxin (1.0 g) of the corresponding degree of acetylation was dissolved in methanol (20 cm<sup>3</sup>), and the potassium methylate solution (0.2 cm<sup>3</sup>, 1 mol/dm<sup>3</sup>) was added. After some time the reaction mixture was neutralized with glacial acetic acid and evaporated to dryness in vacuum.

*Synthesis of 16-acetyl-gitoxin.* Gitoxin (10.0 g, 12.8 mmol) was dissolved in pyridine (350 cm<sup>3</sup>), then acetic anhydride (70 cm<sup>3</sup>) was added. After mixing for 2 h at room temperature, the reaction mixture was poured into ice-cold water (4 dm<sup>3</sup>). The product precipitated was separated by filtration, rinsed several times with water and dried in vacuum at 60°, producing the crude product of the average acetylation degree of 2.10 (10.5 g, 12.1 mmol, 94.5%). This product was dissolved in methanol (200 cm<sup>3</sup>), then potassium methylate solution (2.0 cm<sup>3</sup>, 1 mol/dm<sup>3</sup>) was added. After 1 h of deacetylation the reaction mixture was neutralized with glacial acetic acid and evaporated in vacuum to dryness. A crude product with about 60% of 16-acetyl-gitoxin was obtained.

By liquid-liquid extraction, using the trichloroethylene-chloroform-methanol-water system (40:10:35:15), followed by the combination of heavy phases of the same composition and the evaporation to dryness, 16-acetyl-gitoxin was obtained (4.5 g, 5.4 mmol; 42.2%); this compound had following characteristics: mp 219–227°,  $\alpha_D^{20} = 13.1$  (pyridine);  $\lambda = 218$  nm (log  $\epsilon = 4.17$ ).

## ИЗВОД

## НОВА СИНТЕЗА 16-АЦЕТИЛ-ГИТОКСИНА

СЛОБОДАН СТАНКОВИЋ, ДРАГОСЛАВ СТАМЕНКОВИЋ и МИЛИЦА РАНЂЕЛОВИЋ

*Фабрика фармацевтских и хемијских производа „Драгослав“, 16000 Њескован*

Описан је нови поступак синтезе 16-ацетил-гитоксина, кардиотоничног гликозида који наспрот гитоксину добро делује фармаколошки. Поступак припремања се састоји у прецизном ацетиловању гитоксина до просечног степена ацетиловања 2,1 и пажљивом дезацетиловању калијум-метила-

том до смеше која углавном садржи 16-ацетил-гитоксин и гитоксин из које је 16-ацетил-гитоксин издвојен екстракцијом течно-течно.

(Примљено 26. априла 1982; ревидирано 15. јануара 1984)

## REFERENCES

1. U. Hackenberg, *Arzneimittel-Forsch.* **3**, 549 (1953)
2. C. Kroetz, K. Foerster, *Ibid.* **6**, 189 (1956)
3. K. Pfordte, W. Foerster, *Wiss. Beitr. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg* № 6, 343 (1969)
4. R. Leuschnev, E. Matthies, W. Foerster, *Ibid.* **6**, 337 (1969)
5. W. Foerster, *Zentralbl. Pharm., Pharmakotherapie Laboratoriumsdiagnostik* **109**, 1123 (1970)
6. K. Miyatake, J. Okano, K. Sobasnchi, F. Miki, A. Sakashita, *Japan. pat.* 24.882, 1963; *C.A.* **60**, P5628d (1964)
7. W. Forster, G. Baumgarten, R. Reissbradt, *Ger. (East) pat.* 50604, 1966; *C.A.* **66**, P55717g (1967)
8. B. Pekić, D. Miljković, *Planta Med.* **27**, 178 (1975)
9. B. Pekić, S. Đorđević, *Arhivi Farm.* **23**, 317 (1973)
10. K. Miyatake, A. Okano, K. Katatsuchu, F. Miki, A. Sakashita, *Japan. pat.* 18,375, 1963; *C.A.* **60**, P3072e (1964)
11. B. Pekić, *Acta Pharm. Jugoslav.* **18**, 141 (1968)
12. G. Baumgarten, L. Nover, *Arch. Pharm.* **295**, 311 (1962).







*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 ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглијском, немцком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следећем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, пошт. ящик 550, 11001 Београд, Југославија.

Стоимост годишњег подписки 70 доллара США (или в любой другој конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществљается через предприятие „Југословенска књига”, пошт. ящик 36, 11001 Београд, 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, 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. VBLIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

*М. Љ. Михаиловић, С. Б. Сукдолак и Ј. Миловановић: Стварање цикличних етара из олефинских алкохола. IX. Циклизација незасићених алкохола који садрже бицикло(2.2.1)хептенски односно бицикло(2.2.2)октенски систем . . . . .	75
*М. Мишић—Вуковић и Б. Јовановић: Испитивање електронских ефеката у језгрима пиридина и пиридин N-оксида. Преношење кроз метиленску групу . . . . .	83
*М. Т. Ненадовић, О. И. Мићић и Н. М. Димитријевић: Радиолитичка оксидација воде до кисеоника у воденим растворима неких метални јона . . . . .	89
*Б. М. Петковић, С. В. Рибникар и И. Д. Покидишова: Екстракција нитрата, хлорида и сулфата уранила са три- <i>n</i> -октиламином . . . . .	97
*В. Ј. Рекалић и М. М. Јовановић: Поларографско понашање неких органских једињења у присуству алуминијума и берилијума . . . . .	105
*В. Ј. Вајганд, Т. Ј. Пастор, М. Р. Чобановић и А. Бокић: Одређивање јода у узорцима штитне жлезде (Thyreoidea) помоћу јодидне јоно-селективне електроде . . . . .	113
*К. Николић, М. Меденица и К. Велашивић: Потенциометријско одређивање теобромина . . . . .	119
*Ш. С. Миљанић и Б. Б. Радак: Гасна анализа — Побољшани математички модел детектора на принципу топлотне проводљивости . . . . .	123
*С. П. Шербановић, М. Н. Михајловић и Б. Д. Борђевић: Израчунавање бинарних азотропних података помоћу кубних једначина стања . . . . .	129
В. Јокановић: Кинетика и механизам реакције у чврстој фази између клинкера и магнезит-хромитне опеке . . . . .	135
*С. К. Станковић, Д. Стаменковић и М. Ранђеловић: Нова синтеза 16-ацетил-гитоксина (Белешка) . . . . .	141

\* На страном језику

## CONTENTS

M. Lj. Mihailović, S. B. Sukdolak and J. Milovanović: The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. IX. Cyclization of unsaturated alcohols containing a bicyclo(2.2.1)-heptene or bicyclo(2.2.2)octane system . . . . .	75
M. Mišić-Vuković and B. Jovanović: Electronic effects in pyridine and pyridine N-oxide rings. Transmission through the methylene group . . . . .	83
M. T. Nenadović, O. I. Mičić and N. M. Dimitrijević: Radiolytic oxidation of water to oxygen in aqueous solutions of some metal ions . . . . .	89
Dj. M. Petković, S. V. Ribnikar and I. D. Pokidysheva: Extraction of uranyl nitrate, chloride and sulphate with tri- <i>n</i> -octyl amine . . . . .	97
V. J. Rekalić and M. M. Jovanović: Polarographic behaviour of some organic compounds in the presence of aluminium and beryllium ions . . . . .	105
V. J. Vajgand, T. J. Pastor, M. R. Čobanović and A. Đokić: Determination of iodine content of dry thyroid glands (Thyreoidea) by means of a iodide ion-selective electrode . . . . .	113
K. Nikolić, M. Medenica and K. Velašević: Potentiometric determination of theobromine . . . . .	119
Š. S. Miljanić and B. B. Radak: Gas analysis — An improved model of thermal conductivity detectors . . . . .	123
S. P. Šerbanović, M. N. Mihajlović and B. D. Djordjević: Calculation of binary azeotropic data by means of cubic equations of state . . . . .	129
*V. Jokanović: Kinetics and mechanism in the solid phase between the clinker and magnetochrome bricks . . . . .	135
S. K. Stanković, D. Stamenković and M. Randelović: New synthesis of 16-acetyl-gitoxin (Note) . . . . .	141

\* In Serbo-Croatian

QD  
1  
877

UDC 54:66

GHDBAX 49 (4) 145—219 (1984)  
YU-ISSN 0017—094



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 4 NO

PHYSICAL SCIENCE

AUG 15 1984

LIBRARY



БЕОГРАД

1984



*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 шрошкова издања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе ширерне 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, Љ. 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. ПРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ,  
У. МНОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.  
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШВЦПАНОВИЋ

ACETOLYSIS OF CYCLOPENTENYLMETHYL  
 AND 2-CYCLOPENTENYLETHYL-*p*-NITROBENZENESULPHONATES

MIRJANA T. SOKOLOV, GORDANA S. NIKOLIĆ and MILAN D. MUŠKATIROVIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,  
 P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 16 December 1983)

The rate constants of the acetolysis of cyclopentenylmethyl and 2-cyclopentenylethyl-*p*-nitrobenzene-sulphonates (nosylates) were determined. The correlation of  $k_t$  with Taft's  $\sigma^*$  constants has shown that the cyclopentylmethyl and cyclopent-3-enylmethyl nosylates solvolyse by two distinct mechanisms: nucleophilic substitution with solvent and via the  $\sigma$  electron assisted route. The solvolysis of the 2-en isomer besides two already mentioned mechanisms includes also  $\pi$  electron participation. The deviation from  $k_s$  line for cyclopent-1-enylmethyl nosylate was interpreted as the net effect of  $\sigma$  electron participation, conjugative effect of double bond and adverse effect of the  $sp^2$  carbon atom. The analysis for the rate data for 2-cyclopent-1-enylethyl and 2-cyclopent-3-enylethyl nosylates indicates  $\pi$  electron participation. The data from the corresponding saturated analog and 2-en isomer, corresponded to anchimerically unassisted processes.

The activity of the double bond as an intramolecular nucleophile in the solvolysis of cycloalkenylmethyl sulphonates was studied by many authors<sup>1</sup>, not only by the product analysis, but also by rate measurements. The results have shown that the participation depends on the double bond position and that appreciable participation can be observed when the double bond in cyclic systems is separated from the reaction centre by one and by three atoms<sup>1f</sup>.

Assuming two separate pathways for the solvolysis of these esters, nonassisted and anchimerically assisted, the working relationship may be expressed as  $k_t = Fk_\Delta + k_s$  where  $k_t$  stands for the titrimetrically determined total rate constant,  $Fk_\Delta$  for the fraction of the anchimerically assisted reaction which contributes to  $k_t$ , and  $k_s$  for the anchimerically nonassisted pathway<sup>2</sup>.

In this work we tried to determine the contribution of these two rate constants to the total rate constant as a function of the double bond position by correlating the solvolytic rate constants for the compounds being investigated with the rate constants of related model alkyl systems using Taft's polar  $\sigma^*$  constants<sup>3b,4</sup>.

For this study were chosen cyclopent-1-enyl, cyclopent-2-enyl, cyclopent-3-enyl and cyclopentylmethyl nosylates, as well as corresponding 2-ethyl analogs.

TABLE I. Acetolysis rates for cyclopentenylmethyl nosylates at 75°C.

Compound	$k_t$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{un}/k_{sat}$
Cyclopentylmethyl nosylate <sup>a</sup>	$3.58 \times 10^{-5}$	1
Cyclopent-1-enylmethyl nosylate	$5.66 \times 10^{-5}$	1.6
Cyclopent-2-enylmethyl nosylate	$3.48 \times 10^{-4}$	9.7
Cyclopent-3-enylmethyl nosylate	$1.50 \times 10^{-5}$	0.4

a) Ref. 1g.

Kinetic measurements of the acetolysis of cyclopent-3-enylmethyl nosylate have shown that the double bond in this case not only produces no acceleration (relative to the saturated molecule), but lowers the rate to only 40% of that of the saturated compound (Table I). This is in accordance with the small adverse effect of the  $sp^2-sp^3$  dipole associated with the double bond, proving simultaneously the absence of  $\pi$  electron participation.

However, the correlation of  $\log k_t$  for this compound with Taft's polar substituent constant shows that it deviates from the  $k_s$  line defined by the solvolysis data for the compounds which solvolyse solely by an anchimerically nonassisted pathway (solvent assisted) (Fig. 1). Rate data from such compounds when plotted against  $\sigma^*$  constants give a correlation line with the slope  $\rho^* = -2.8$ .<sup>5</sup> The extrapolation of this correlation line defines the  $k_s$  for the other compounds.

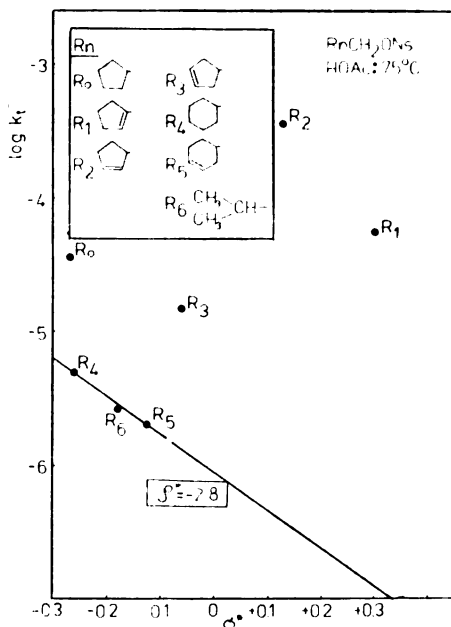


Fig. 1. Rates of acetolysis of cyclopentylmethyl nosylates at 75° versus the  $\sigma^*$  constants ( $r=0.9915$ ,  $s=0.0036$ ).

The deviation of  $k_t$  for cyclopentylmethyl nosylate from the  $k_s$  line as a measure of  $Fk_A$  can be attributed to acceleration which is associated with a rearrangement, yielding cyclohexyl derivatives<sup>1\*</sup> (Fig. 2). This conversion involves the

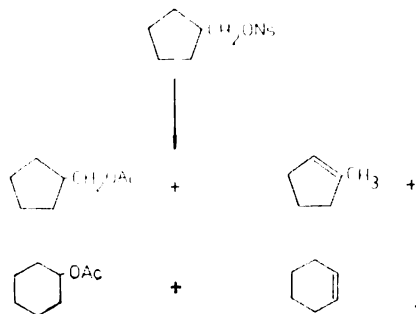


Fig. 2.

transition state in which  $\sigma$  electrons participate in such a way as to make the developing cation more self-sufficient (Fig. 3)<sup>10</sup>. Estimates for  $k_8$  and  $Fk_\Delta$  from Fig. 1 are given in Table II.



Fig. 3.

TABLE II. Partitioning of rates for cyclopentenylmethyl nosylate.

Compound	$k_8$ (s <sup>-1</sup> )	$Fk_\Delta$ (s <sup>-1</sup> )	$(Fk_\Delta/k_t) \times 100$
Cyclopentylmethyl nosylate	$5.24 \times 10^{-6}$	$3.05 \times 10^{-6}$	85.4
Cyclopent-1-enylmethyl nosylate	$1.26 \times 10^{-7}$	$5.35 \times 10^{-5}$	99.7
Cyclopent-2-enylmethyl nosylate	$3.80 \times 10^{-7}$	$3.48 \times 10^{-4}$	99.9
Cyclopent-3-enylmethyl nosylate	$1.32 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-5}$	91.2

The deviation of  $\log k_t$  for cyclopent-3-enylmethyl nosylate can be interpreted in the same manner, since the absence of double bond participation has been shown (Table I). Although the rate enhancement,  $k_t/k_8$ , for cyclopentylmethyl and cyclopent-3-enylmethyl nosylates are only 6.8 and 11.3 respectively, it is seen that 85% and 91% of the reaction is passing through the assisted pathways.

The increase of  $k_t$  for cyclopent-2-enylmethyl nosylate compared to the saturated compound ( $k_{2-en}/k_{sat}$ , Table I) demonstrates the activity of the carbon-carbon double bond as an internal nucleophilic reagent. This ratio is different than that for the unsaturated esters with the double bonds in position 1 and 3, indicating the dependence of the double bond activity on its geometry and position in the molecule. The correlation of  $\log k_t$  for cyclopent-2-enylmethyl nosylate with the corresponding  $\sigma^*$  value shows the deviation not only from the  $k_8$  line, but also from the line which can be drawn through the points for saturated and 3-en unsaturated esters. This can be understood in terms of three different mechanisms, solvent assisted and anchimerically assisted, the later consisting of  $\sigma$  and  $\pi$  electrons participation. The extent of deviation from the  $k_8$  line as a measure of total anchimeric assistance shows that the entire reaction is virtually anchimerically assisted. The correspondence of our rate data concerning the contribution of the assisted reaction and product data from literature (80% for the cyclopentylmethyl nosylate and 95% for cyclopent-2-enylmethyl nosylate)<sup>10,11</sup> suggests that the assumed separation and independence of the anchimerically unassisted and anchimerically assisted pathways actually exist. The value of  $\sigma^*$  for the cyclopent-1-enyl group given in the literature<sup>4</sup> ( $\sigma^* = -0.26$ ) was not used for the correlation in this study. Due to its negative sign it can not be accepted as a "true" measure of the polar effect. Instead of that, the value  $\sigma^* = -0.30$  was used, calculated from the value of  $\sigma^*$  for cyclopent-2-enyl, multiplying by 2.17. This factor was obtained as a ratio of  $\sigma^*$  values for cyclopent-2-enylmethyl and 2-cyclopent-2-enylethyl groups<sup>4</sup>. The deviation from the  $k_8$  line for this compound can be interpreted as the net effect of  $\sigma$  electron participation, conjugative effect of double bond and adverse effect of the sp<sup>2</sup> carbon atom.

TABLE III. The acetolysis rates and partitioning of rates for cyclopentenylethyl nosylates at 75°C.

Compound	$k_t$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{un}/k_{ast}$	$k_s$ (s <sup>-1</sup> )	$Fk_{\Delta}/k_t \times 100$
2-Cyclopentenylethyl nosylate*	$5.04 \times 10^{-6}$	1	$5.04 \times 10^{-6}$	—
2-Cyclopent-1-enylethyl nosylate	$3.49 \times 10^{-4}$	69	$5.20 \times 10^{-6}$	98.5
2-Cyclopent-2-enylethyl nosylate*	$4.56 \times 10^{-6}$	0.9	$4.56 \times 10^{-6}$	—
2-Cyclopent-3-enylethyl nosylate*	$3.68 \times 10^{-4}$	73	$5.10 \times 10^{-6}$	98.6

a) Ref. 1j.

The analysis for the rate data for corresponding cyclopentenylethyl derivatives (Table III) shows that  $\log k_t$  for 2-cyclopent-1-enylethyl nosylate and 2-cyclopent-3-enylethyl nosylate deviate from the  $k_s$  line, indicating  $\pi$  electron participation.  $Fk_{\Delta}$  measured by the extent of this deviation was calculated to be 98.5% and 98.6% respectively, which agrees well with the results of product analysis data given in the literature (97% and 96%)<sup>11,11</sup>. The points for other two compounds follow the  $k_s$  line indicating an archimerically nonassisted reaction. This result points to the dependence of the anchimerically assisted reaction on the double bond position. In both cases where rate enhancement was observed the double bond was separated from the carbon atom carrying the leaving group by an odd number of C atoms. This observation can not be applied to cyclopentylmethyl derivatives since it has been shown that the reaction mechanism in that case includes the rearrangement which yields cyclohexyl derivatives<sup>1g</sup>, which can be understood as  $\sigma$  electron participation (Fig. 3).

## EXPERIMENTAL

*Cyclopentanecarboxylic acid.* Commercially available (Fluka), [lit.<sup>6</sup> bp 105–106° (12 mm),  $n_D^{18.2}$  1.4539].

*Cyclopent-1-enecarboxylic acid*<sup>7</sup>. Cyclopentanone cyanohydrin was prepared by the method of Schubert and Burkett<sup>7</sup> and dehydrated to cyanocyclopent-1-ene bp 72° (15 mm),  $n_D^{20}$  1.4690. The nitrile was hydrolysed 5 h at 130–140° with 90% phosphoric acid. The acid was crystallized from pentane in 80% yield, mp 121° (lit.<sup>8</sup> mp 123–124°).

*Cyclopent-2-enecarboxylic acid*<sup>9</sup>. Adding a solution of 82g of chlorocyclopent-3-ene in tetrahydrofuran at a rate of 50 ml/h to 19.5g Mg gave Grignard compound which was poured into a slurry of 250g dry ice in 100 ml THF. Extract of the acidified aq. layer with Et<sub>2</sub>O gave 55% cyclopent-2-enecarboxylic acid: bp 115–117° (15 mm),  $n_D^{26}$  1.4670 [lit.<sup>9</sup> bp 103–104° (11 mm),  $n_D^{25}$  1.4669], and 28% di(-2-cyclopentene), bp 52–57°.

*Cyclopent-3-enecarboxylic acid*<sup>11</sup>. The condensation of cis-1,4-dichloro-2-butene<sup>12</sup> with malonic ester followed by saponification gave a mixture of 3-cyclopentene-1,1-dicarboxylic acid. The cyclopentene diacid was isolated and converted into cyclopent-3-enecarboxylic acid (93%): bp 110–111° (10 mm),  $n_D^{21}$  1.4389 [lit.<sup>11</sup> bp 120–121° (15 mm),  $n_D^{23}$  1.4373].

*Cyclopent-1-eneacetic acid*<sup>13</sup>. Cyclopentanone and ammonium acetate were heated under reflux in benzene and the theoretical amount of water was distilled azeotropically. When the benzene was removed, the residue was distilled at 160–180°. The yield of cyclopent-1-eneacetonitrile was 80%, bp 74–76° (15 mm) lit.<sup>13</sup> bp 79–82° (17 mm). The nitrile was hydrolysed with KOH to give acid in 80% yield bp 128–130° (15 mm) [lit.<sup>14</sup> bp 134–136° (18 mm)].

*Reduction of the acids.* The alcohols were prepared by lithium aluminium hydride reduction of corresponding acids, according to the usual procedure<sup>7</sup>. The yields ranged from 60% to 90%. The alcohols obtained were: Cyclopentylmethyl alcohol<sup>15</sup>, bp 65–67° (11 mm),  $n_D^{21}$  1.4585 [lit.<sup>16</sup>

bp 161.5—162°,  $n_D^{20}$  1.4579]; Cyclopent-1-enylmethyl alcohol<sup>17</sup>, bp 160—170°,  $n_D^{20}$  1.4767, [lit.<sup>18</sup> bp 75° (20 mm),  $n_D^{20}$  1.4760]; Cyclopent-2-enylmethyl alcohol<sup>19</sup> bp 42—43° (7 mm),  $n_D^{23}$  1.4721 [lit.<sup>9</sup> bp 58—59° (9 mm); Cyclopent-3-enylmethyl alcohol<sup>19</sup> bp 48° (7 mm),  $n_D^{23}$  1.4704, [lit.<sup>19</sup> bp 98—99° (57 mm),  $n_D^{22}$  1.4670]; 2-Cyclopent-1-enylethyl alcohol<sup>20</sup> bp 83—86° (18 mm),  $n_D^{25}$  1.4762, [lit.<sup>20</sup> bp 76.5—76.8° (8.5 mm),  $n_D^{25}$  1.4765].

*Nitrobenzenesulphonates.* The *p*-nitrobenzenesulphonate esters were prepared from the various alcohols by treatment with *p*-nitrobenzenesulphonylchloride in pyridine solution<sup>1k</sup>. The data are presented in Table IV.

TABLE IV. Summary of physical data.

Ester	Yield (%)	Mp°C		IR (cm <sup>-1</sup> )
		Obs	Lit	
Cyclopentylmethyl-nosylate	60	87—88	92—93 <sup>a</sup>	2970—2860 (CH <sub>2</sub> ), 1610 (C=C), 1560 (NO <sub>2</sub> ), 1470 (arom. H), 1410—1360 and 1195 (OSO <sub>2</sub> )
Cyclopent-1-enylmethyl nosylate	10	72—73	—	2970—2880 (CH <sub>2</sub> ), 1650 (C=C), 1540 (NO <sub>2</sub> ), 1470 (arom. H), 1410—1370 and 1190—1185 (OSO <sub>2</sub> ).
Cyclopent-2-enylmethyl nosylate	52	56—57	—	2990—2760 (CH <sub>2</sub> ), 1650 (C=C), 1545 (NO <sub>2</sub> ), 1475 (arom. H), 1410—1360 and 1190—1180 (OSO <sub>2</sub> ).
Cyclopent-3-enylmethyl nosylate	58	63—65	—	2975—2800 (CH <sub>2</sub> ), 1640 (C=C), 1540 (NO <sub>2</sub> ), 1480 (arom. H), 1400—1370 and 1185—1180 (OSO <sub>2</sub> ).
2-Cyclopent-1-enylethyl nosylate	55	66—67	—	2970—2860 (CH <sub>2</sub> ), 1610 (C=C), 1560 (NO <sub>2</sub> ), 1470 (arom. H), 1410—1360 and 1195—1185 (OSO <sub>2</sub> )

a) Ref. 1g.

*Kinetic measurements.* Titrimetric rate constants were determined by the generally used procedure of sealing portions of the reacting solutions in glass ampoules, removing ampoules at chosen intervals from the thermostat, chilling, and titrating. Titrations in glacial acetic acid were performed with standard sodium acetate solution and bromophenol blue as indicator. For solvolysis in the presence of sodium acetate standard perchloric acid solution in acetic acid was added first, than back-titrated. The reagents used were standardized as described by Walborsky, Baum and Youssef<sup>21</sup>.

The infinite titres for three separately prepared solutions with the same amount of ester for each case agreed to less than 1%.

In all cases the acetolysis proceeded to ca. 75% completion and the values of *k* were calculated from the expression:  $k = 2.303/t \times \log(a-x)$ , where *a* being the initial concentration of esters in mol/dm<sup>3</sup>, *t* the elapsed time and *x* the concentration of consumed base.

\*

The authors acknowledge the financial support of the Association of Science of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

## ИЗВОД

АЦЕТОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТЕНИЛМЕТИЛ И 2-ЦИКЛОПЕНТЕНИЛСТИЛ-*p*-НИТРОБЕНЗОЛСУЛФОНАТА

МИРЈАНА Т. СОКОЛОВ, ГОРДАНА С. НИКОЛИЋ И МИЛАН Д. МУШКАТИРОВИЋ

*Катедра за органску хемију, Технолошко-мешалуршки факултет, Универзитет у Београду, 11001 Београд*

Одређене су константе брзина ацетоллизе за циклопентенилметил и 2-циклопентенил-*p*-нитробензолсулфонате. Корелацијом константи брзина са Тафтовим  $\sigma^*$  константама показано је да циклопентенилметил и циклопент-3-енилметил нозилати солволизују по два различита механизма: нуклеофилна супституција са растварачем и уз партиципацију  $\sigma$  електрона. Солволиза изомера 2 поред два већ поменута механизма укључује и партиципацију  $\pi$  електрона. Одступање од  $k_{\text{н}}$  линије за циклопент-1-енилметил нозилат може се приписати ефекту партиципације  $\sigma$  електрона, конјугативном ефекту двоструке везе као и супротном ефекту  $sp^2$  угљеникових атома. Анализа резултата за 2-циклопент-1-енилметил и 2-циклопент-3-енилметил нозилате је показала да ови естри солволизују уз партиципацију  $\pi$  електрона. Резултати за одговарајући засићен аналог као и за 2-циклопент-2-енилметил нозилат указују на одсуство анхимерно асистираниог процеса.

(Примљено 16. децембра 1983)

## REFERENCES

1. a) A. A. Yousef, S. M. Sharaf, *J. Org. Chem.* **33**, 2581 (1968), b) C. F. Wilcox, S. S. Chibber, *Ibid.* **27**, 2210 (1962), c) S. Winstein, P. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4485 (1961), d) M. Hanack, H. Schneider-Bernlohr, H. J. Schneider, R. Huttinger, G. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 48 (1968), e) P. D. Bartlett, S. Banc, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2591 (1961), f) P. D. Bartlett, S. Banc, R. J. Crawford, G. H. Schmid, *Ibid.* **87**, 1288 (1965), g) P. D. Bartlett, W. D. Closson, T. J. Cogdel, *Ibid.* **87**, 1308 (1965), h) W. D. Closson, G. T. Kwiatkowski, *Ibid.* **86**, 1887 (1964), i) M. Hanack, H. J. Schneider, *Tetrahedron* **20**, 1863 (1964), j) W. D. Closson, G. T. Kwiatkowski, *Ibid.* **21**, 2779 (1965), k) C. C. Lee, E. W. Wong, *Ibid.* **21**, 539 (1965), l) G. R. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2399 (1961).
2. a) A. Diaz, I. Lazdins, S. Winstein, *Ibid.* **90**, 6546 (1968), b) E. F. Jenny, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta.* **41**, 807 (1958), c) J. F. Coke, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1154, 4284 (1969).
3. a) C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 4291 (1969), b) C. J. Lancelot, J. J. Harper, P. von Schleyer, *Ibid.* **91**, 4294 (1969), c) C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 4286 (1969), d) H. C. Brown, C. J. Kim, *Ibid.* **94**, 5765 (1971), e) C. J. Kim, H. C. Brown, *Ibid.* **93**, 5051 (1972), f) D. S. Noyce, R. L. Castenson, *Ibid.* **95**, 1247 (1973).
4. G. Nikolić, M. Sokolov, M. Muškatirović, *J. Chem. Soc., Perkin II* 23 (1979).
5. G. Nikolić, M. Sokolov, M. Muškatirović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 323 (1982)
6. A. Skrabal, *Monatsh.* **70**, 44 (1937).
7. O. Wheeler, J. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 63 (1956)
8. K. Bokil, K. Nargund, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **11**, 409 (1940)
9. S. Branner-Jorgensen, A. Berg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2192 (1966)
10. *Org. Syntheses*, Vol 1, John Wiley and Sons, New York 1963, p. 238
11. K. Murdock, R. Angier, *J. Org. Chem.* **27**, 2395 (1962)
12. J. Bobbitt, L. Amundsen, R. Steiner, *Ibid.* **25**, 2230 (1960)
13. S. Sugawara, S. Saito, *Pharm. Bull. (Tokyo)* **4**, 237 (1956)
14. G. Ayerst, K. Schofeld, *J. Chem. Soc.* 4097 (1958)
15. „*Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*“ von einem Autoren-kolektiv, Berlin 1967, p. 478
16. S. Nametkin, *Zh. Russ. Fizikokhim. Obshchestva* **47**, 1608 (1915)
17. H. Pines, J. Myernolte, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 939 (1953)
18. R. Pal, G. Skinner, L. Dennis, W. Shive, *Ibid.* **78**, 5118 (1956)
19. J. Meinwald, G. Gassman, K. Crandall, *J. Org. Chem.* **27**, 3366 (1962)
20. R. Arnold, R. Amidon, R. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2871 (1950)
21. H. Walborsky, M. Baum, A. Yousef, *Ibid.* **83**, 988 (1961).

## SYNTHESIS OF SOME NEW 2- AND 3-SUBSTITUTED AMINOACYL-AMINODIBENZOTHIOPHENE DERIVATIVES

A. M. EI-NAGGAR, F. S. M. AHMED, A. M. ABD EI-SALAM, A. M. GOMMAA  
and S. G. DONIA

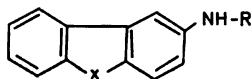
Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr-City, Cairo, Egypt

(Received 9 November 1983)

The syntheses of different 2-(N-tosyl- or N-phthalyl- or free aminoacyl)aminodibenzothiophenes (V—XIX) and the corresponding derivatives of 3-aminodibenzothiophene-5-oxide (XX—XXXIV), 2-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (XXXV—XLIX) and some 3-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide derivatives (L—LXIII) are described. 2-(L-Val)aminodibenzothiophene (XVII), 3-(N-Pht-L-Val)aminodibenzothiophene-5-oxide (XXII) and 3-(L-Phe)aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (LXIII) were found to be active against a number of microorganisms.

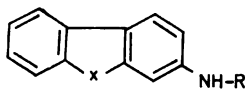
Several, dibenzothiophene derivatives have been reported to possess antibacterial as well as antifungal activity<sup>1,2</sup>. Also, 3-acetylaminodibenzothiophene and 3-acetylaminodibenzothiophene-5-oxide have been found to act as carcinogenic agents<sup>3</sup>.

In view of the marked biological activity of dibenzothiophene derivatives and in continuation of our previous work in the same field<sup>4-8</sup>, the present investigation has been undertaken to synthesize new aminoacyl-aminodibenzothiophene derivatives for biological and pharmacological evaluation.



Compounds type (A)

V—XIX, X=S  
XXXV—XLIX, X=SO<sub>2</sub>



Compounds type (B)

XX—XXXIV, X=SO  
L—LXIII, X=SO<sub>2</sub>

For the preparation of 2-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)aminodibenzothiophenes (V—XIV) or 3-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)aminodibenzothiophene-5-oxide (XX—XXIX) or 2- or 3-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (XXXV—XLIV and L—LIX), the appropriate N-phthalyl- or N-tosylamino acid was reacted with 2-aminodibenzothiophene or 3-aminodibenzothiophene-5-oxide or 2- or 3-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (I—IV)<sup>9-14</sup>, in THF-medium using the dicyclohexylcarbodiimide (DCC) procedure.

Hydrazinolysis of the N-phthalyl derivatives (V—IX, XX—XXIV, XXXV—XXXIX and L—LIV) with 1 mol/dm<sup>3</sup> hydrazine hydrate in ethanol under mild



reflux conditions afforded the corresponding unprotected aminoacyl derivatives (XV—XIX, XXX—XXXIV, XLV—XLIX and LX—LXIII) respectively. Chromatographic and electrophoretic studies on these compounds revealed their homogeneity and their structures were convincingly supported by their IR, UV and NMR spectral data. These compounds were further confirmed by their complete acid hydrolysis (6 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid, 24 h) affording the combined amino acid residues.

The IR spectra of compounds (V—LXIII) showed characteristic bands at: 3310, 3080 (NH, CONH); 1650, 1550, 1360 (amide I, II and III); 1780, 1720 (>C=O); 1380, 1220, 1080 (S, SO and SO<sub>2</sub>); 2960, 2920, 1560, 1480, 1290, 1080 (dibenzothiophene residue) and other bands characteristic of the aminoacyl and dibenzothiophene residues. The UV spectra of compounds (V—LXIII) showed  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 325 (4.96) and 269 (4.85) characteristic of the dibenzothiophene chromophore. The NMR spectra of compounds (V—LXIII) exhibit seven dibenzothiophene protons in the range  $\delta$  7.7—8.7, the NH amide protons at 7.8 and other protons assignable to aromatic and amino acid residues.

Compounds V—XLIII were prepared and characterized for the first time. All of the compounds which were synthesized (V—XLIII) gave IR, UV and NMR spectra consistent with their assigned structures. Additional data are shown in Table I.

**Biological screening results.** The antimicrobial activity of the compounds which were synthesized were tested using the hole plate and filter paper disc methods<sup>15-18</sup>. The results were compared with the activity of the parent amino compounds (I—IV). 2-(L-Val)-aminodibenzothiophene (XVII) was found to be active against *Bacillus subtilis* (ICC-strain), *Bacillus cereus* (NRRL-B-569) and *Bacillus mycoides* (USSR) with MIC ranging from 50—100  $\mu\text{g/ml}$  but inactive against *Salmonella typhosa* (NRRL-B-573), *Escherichia coli* (NRRL-B-210) and *Penicillium chrysogenum* (MIC 500  $\mu\text{g/ml}$ ). 3-(N-Pht-L-Val)aminodibenzothiophene-5-oxide (XXII) gave promising results against *Bacillus subtilis* and *Bacillus mycoides* (MIC 125  $\mu\text{g/ml}$ ). 3-(L-Phe)aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (LXIII) was found to be highly active against *Bacillus subtilis*, *Bacillus mycoides* and *Bacillus cereus* (MIC 10—25  $\mu\text{g/ml}$ ) and inactive against the remaining microorganisms. All of the synthesized N-tosylaminoacyl- and some N-phthalylaminoacyl derivatives were found to be biologically inactive towards the tested microorganisms. On the other hand, hydrazinolysis of the phthalyl protecting group gave in some cases the free aminoacyl compounds (XVII and LXIII) of high biological activities. Other pharmacological activities of the compounds reported in this paper are in progress.

## EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected. All thin layer chromatography ( $R_f$  value) were made on Silica Gel G (BDH) using benzene — ethyl acetate (1 : 1) as the solvent system and an iodine — potassium iodide solution (20%) or chlorosulphonic acid — acetic acid (1 : 3) as the detection reagent. Benzidine and ninhydrin were used for detection of the amino acid derivatives on paper chromatograms (spot reaction). The electrophoretic mobilities ( $E$ ), were measured with 1000 V, 2 h in pyridine-acetate buffer (pH 5.6). The UV spectra ( $\lambda_{\max}$  in nm) were measured in ethanol with a Unicam SP 8000, IR spectra ( $\nu_{\max}$  in cm<sup>-1</sup>) were measured with a Unicam SP 1200 in KBr pellets and NMR data were determined on Varian EM-360 L spectrophotometer in DMSO-d<sub>6</sub> and shifts are reported in ppm ( $\delta$ ) relative to internal TMS. Optical activities  $[\alpha]_D^{20}$  were taken in a Zeiss polarimeter 1 dm tube,  $c=3$  in ethanol. 2-Aminodibenzothiophene (I), 3-aminodi-

benzothiophene-5-oxide (II), 2-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (III) and 3-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (IV) were prepared according to the procedures described in the literature<sup>9-14</sup>.

TABLE I. Physical Data of Various Substituted Aminoacyl-Amino-Dibenzothiophene Derivatives (V—LXIII)

Compd. No. *	R	Yield (%)	m.p. °C	$R_f$	$E$ (cm)	$[\alpha]_D^{20} c=3,$ ethanol
Compounds V—XIX of the type (A), X = S						
V	Pht-Gly	80	150—52	0.55	0	—
VI	Pht-β-Ala	80	138—40	0.62	0	—
VII	Pht-L-Val	77	162—64	0.57	0	+ 113.5
VIII	Pht-L-Leu	90	180—82	0.62	0	+ 155
IX	Pht-L-Phe	85	170—72	0.65	0	+ 162.5
X	Tos-Gly	82	174—76	0.60	0	—
XI	Tos-β-Ala	73	155—57	0.61	0	—
XII	Tos-D-Ala	81	188—90	0.67	0	+ 167
XIII	Tos-L-Leu	83	166—68	0.55	0	+ 169.5
XIV	Tos-DL-Phe	70	182—84	0.57	0	—
XV	Gly-	65	118—20	0.53	7.5	—
XVI	β-Ala-	55	138—40	0.54	9.6	—
XVII	L-Val	61	175—77	0.63	12.5	+ 160.5
XVIII	L-Leu	58	190—92	0.53	11.2	+ 97
XIX	L-Phe	60	128—30	0.58	8.9	+ 140.5
Compounds XX—XXXIV of the type (B), X = SO						
XX	Pht-Gly	90	181—83	0.64	0	—
XXI	Pht-β-Ala	80	155—57	0.57	0	—
XXII	Pht-L-Val	83	160—62	0.52	0	+ 37.8
XXIII	Pht-L-Leu	55	170—72	0.55	0	+ 151
XXIV	Pht-L-Phe	78	205—7	0.64	0	+ 114.5
XXV	Tos-Gly	60	180—82	0.67	0	—
XXVI	Toc-β-Ala	65	140—42	0.58	0	—
XXVII	Tos-D-Ala	70	152—54	0.63	0	+ 78.6
XXVIII	Tos-L-Leu	72	174—76	0.68	0	+ 171.5
XXIX	Tos-DL-Phe	68	160—62	0.57	0	—
XXX	Gly-	60	210—12	0.63	10.5	—
XXXI	β-Ala-	84	177—79	0.54	12.3	—
XXXII	L-Val-	63	166—68	0.61	14.3	+ 189.5
XXXIII	L-Leu-	65	184—86	0.58	13.5	+ 152.8
XXXIV	L-Phe-	54	232—34	0.77	10.9	+ 40.3
Compounds XXXV—XLIV of the type (A), X = SO <sub>2</sub>						
XXXV	Pht-Gly	85	186—88	0.65	0	—
XXXVI	Pht-Ala	79	165—67	0.63	0	—
XXXVII	Pht-L-Val	58	210—12	0.69	0	+ 75.5
XXXVIII	Pht-L-Leu	83	174—76	0.66	0	+ 152.5
XXXIX	Pht-L-Phe	90	225—27	0.67	0	+ 113.6
XL	Tos-Gly	55	205—7	0.62	0	—
XLI	Tos-β-Ala	65	220—22	0.46	0	—
XLII	Tos-D-Ala	63	194—96	0.59	0	+ 57.8
XLIII	Tos-L-Leu	58	177—79	0.62	0	+ 76.5
XLIV	Tos-DL-Phe	65	163—65	0.57	0	—
XLV	Gly-	55	194—96	0.66	11.7	—
XLVI	β-Ala-	58	201—3	0.58	9.5	—
XLVII	L-Val-	64	234—36	0.60	12.5	+ 136.5
XLVIII	L-Leu-	57	193—95	0.65	8.5	+ 76.5
XLIX	L-Phe-	55	255—57	0.68	10.5	+ 115.7
Compounds L—LXIII of the type (B), X = SO <sub>2</sub>						
L	Pht-Gly	80	155—57	0.69	0	—
LI	Pht-β-Ala	85	172—74	0.66	0	—
LII	Pht-L-Val	82	168—70	0.64	0	+ 39.5
LIII	Pht-L-Leu	78	160—62	0.58	0	+ 68.4
LIV	Pht-L-Phe	84	183—85	0.67	0	+ 77.5
LV	Tos-Gly	65	210—12	0.73	0	—
LVI	Tos-β-Ala	55	200—2	0.69	0	—
LVII	Tos-D-Ala	52	242—44	0.74	0	265
LVIII	Tos-L-Leu	65	255—57	0.66	0	- 227.4
LIX	Tos-DL-Phe	67	246—48	0.75	0	—
LX	Gly-	64	178—80	0.69	9.5	—
LXI	β-Ala-	55	194—96	0.63	14.3	—
LXII	L-Val-	59	181—83	0.68	8.9	217.5
LXIII	L-Phe-	65	202—4	0.64	11.5	+ 189.6

\*All the compounds (V—XLIII) gave satisfactory C, H and N analyses.

*General procedure for the synthesis of 2-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)amino-dibenzothiophenes (V—XIV) or 3-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)aminodibenzothiophene-5-oxide (XX—XXIX) or 2- or 3-(N-Pht- or N-Tos-aminoacyl)amino-dibenzothiophene-5,5-dioxide (XXXV—XLIV and L—LIX).* N-Phthalyl- or N-tosylamino acid (0.002 mol) and 2-aminodibenzothiophene or 3-aminodibenzothiophene-5-oxide or 2- or 3-aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (I—IV, 0.002 mol) were dissolved in tetrahydrofuran (120 ml). The mixture was cooled to 0° and dicyclohexylcarbodiimide (0.42 g) was added. The mixture was then stirred for 2 h at 0°, left for 24 h at 0° and for another 24 h at room temperature. The dicyclohexylurea was filtered off, and the filtrate was evaporated in vacuo. The residual solid was recrystallized from ethanol, methanol, water or their mixtures. The products (V—XIV, XX—XXIX, XXXV—XLIV and L—LIX) were soluble in alcohols, DMF, dioxane, THF, nitromethane and insoluble in water, ether and petroleum ether. The materials were chromatographically homogeneous (TLC gave a single spot with iodine solution or chlorosulphonic acid — acetic acid mixture or benzidine) and showed negative ninhydrin reactions.

*General procedure for the synthesis of 2-(aminoacyl)aminodibenzothiophenes (XV—XIX) or 3-(aminoacyl)aminodibenzothiophene-5-oxide (XXX—XXXIV) or 2- or 3-(aminoacyl)aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (XLV—XLIX and LX—LXIII).* The appropriate 2-(N-Pht-aminoacyl)aminodibenzothiophene or 3-(N-Pht-aminoacyl)aminodibenzothiophene-5-oxide or 2- or 3-(N-Pht-aminoacyl)aminodibenzothiophene-5,5-dioxide (0.002 mol) was dissolved in ethanol (35 ml), and treated with 1 mol/dm<sup>3</sup> hydrazine hydrate in ethanol (15 ml). The reaction mixture was refluxed for 2 h and left for 24 h at room temperature. The residue obtained after evaporation of the solvent was treated with 25 ml water and acidified with acetic acid (30 ml) for 1 h at 60°. The reaction mixture was cooled and the insoluble phthalyl hydrazide was filtered. The filtrate was concentrated in vacuum and the products were obtained in crystalline form, filtered and recrystallized from ethanol or methanol. The products were TLC-pure when developed with iodine solution, chlorosulphonic acid — acetic acid mixture or benzidine; gave a positive ninhydrin reaction.

#### ИЗВОД

### СИНТЕЗА НЕКИХ НОВИХ ДЕРИВАТА 2- И 3-СУПСТИТУИСАНИХ АМИНОАЦИЛ-АМИНОДИБЕНЗОТИОФЕНА

А. М. ЕЛ-НАГАР, Ф. С. М. АХМЕД, А. М. АБДЕЛ-САЛАМ, А. М. ГОМА и С. Г. ДОНИА

*Одељење за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет Ал-Азхар, Наср-Сити, Каиро, Египат*

Описане се синтезе различитих 2-(N-тосил- или N-фталил или слободних аминоксил) аминоксил-аминодибензотиофена (V—XIX) као и одговарајућих деривата 3-аминодибензотиофен-5-оксида (XX—XXXIV), 2-аминодибензотиофен-5,5-диоксида (XXXV—XLIX) и неких деривата 3-аминодибензотиофен-5,5-диоксида (L—LXIII). Утврђено је да су 2-(L-Val)аминодибензотиофен (XVII), 3-(G-Pht-L-Val) аминоксил-аминодибензотиофен-5-оксид (XXII) и 3-(L-Phe)аминодибензотиофен-5,5-диоксид (LXIII) активни према већем броју микроорганизама.

(Примљено 9. новембра 1983)

## REFERENCES

1. C. H. Boeringer, German patent, 1,215,709 (1960) [*CA* **65**, 5489 (1966); Neth. Application 6,510,858 (1966); *CA* **65**, 17040 (1966)]
2. E. G. Miller, J. A. Miller, R. B. Sandin, R. K. Brown, *Cancer Res.* **9**, 504 (1948) [*CA* **43**, 9238 (1949)]
3. L. D. Goodhue, C. E. Tissol, *U. S. A. Patent*, 2,665,234 (1954) [*CA* **48**, 4757 (1954)]
4. A. M. El-Naggar, I. M. Ismail, A. M. Gommaa, *Indian J. Chem.* **15B**, 850 (1977).
5. A. M. El-Naggar, M. O. Abd-El-Rahman, A. A. Makhlof, *Roczniki Chem.* **50**, 2175 (1976)
6. A. M. El-Naggar, A. M. Abd-El-Salam, A. M. Gommaa, *Indian J. Chem.* **19B**, 1068, 1088 (1980).
7. A. M. El-Naggar, F. S. Abd-El-Salam, T. M. Ibrahim, *Egypt. J. Chem.* **23**, 237 (1980)
8. A. M. El-Naggar, F. S. Abd-El-Salam, M. S. Latif, *Intern. J. Pept. Protein Res.* **19**, 860 (1980)
9. H. Gilman, J. F. Nobis, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 247 (1949)
10. K. R. Brown, B. R. Sandin, *Ibid.* **70**, 1708 (1948)
11. N. M. Cullinane, G. I. Davis, *J. Chem. Soc.* 1435 (1936)
12. H. Gilman, J. F. Nobis, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1480 (1945)
13. H. Gilman, G. R. Wilder, *Ibid.* **76**, 2907 (1954)
14. H. Gilman, L. A. Jacoby, *J. Org. Chem.* **3**, 108 (1938)
15. H. J. Carlson, *J. Bacteriol.* **55**, 607 (1948)
16. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Pract. Exptl. Biol.* **55**, 162 (1944)
17. J. A. Epstein, *Lab. Clin. Med.* **29**, 310 (1944)
18. G. W. Irving, *J. Bacteriol.* **52**, 10 (1946)



TOPOLOGICAL STUDIES ON HETEROCONJUGATED MOLECULES.  
IV. EFFECT OF A HETEROATOM ON MOLECULAR  
ORBITAL ENERGIES

IVAN GUTMAN\*

Department of Chemistry, University of South Carolina, Columbia, S. C. 29208, U.S.A.

(Received 15 November 1983)

Estimates and approximate formulas for the molecular orbital energy levels and bounds for the total  $\pi$ -electron energy of conjugated molecules with one heteroatom are derived.

In three previous papers of this series<sup>1-3</sup> the effect of a heteroatom on various  $\pi$ -electronic properties (total  $\pi$ -electron energy, charge distribution, etc.) of conjugated molecules was examined. A topological approach was used which is based on the application of the mathematical formalism of graph theory and which gives results valid within the framework of the Hückel molecular orbital (HMO) model<sup>4</sup>. In addition, in refs. 1—3 it was assumed that the molecule considered is alternant and that the number of  $\pi$ -electrons is equal to the number of conjugated centers.

In the present paper we offer an approach to the topological properties of heteroconjugated molecules which is applicable to both alternant and nonalternant systems and in which no restriction on the number of  $\pi$ -electrons in the molecule is imposed.

We shall consider conjugated molecules with one heteroatom.

Hence let  $G$  be a molecular graph of an arbitrary (either alternant or non-alternant) conjugated hydrocarbon and let  $G_h$  be obtained by inserting in  $G$  a self-loop of weight  $h$  on the vertex  $v_r$ . Then<sup>2</sup>  $G_h$  is the graph representation of a heteroconjugated molecule having the heteroatom at the position  $r$ . The value of the parameter  $h$  depends on the electronegativity of the heteroatom<sup>5</sup>.

Let  $\Phi(H) = \Phi(H, x)$  denote the characteristic polynomial<sup>4</sup> of a graph  $H$ . It is well-known<sup>1-3</sup> that the characteristic polynomials of  $G$  and  $G_h$  are related as

$$\Phi(G_h) = \Phi(G) - h \Phi(G - v_r), \quad (1)$$

where  $G - v_r$  is the graph obtained by deletion of the vertex  $v_j$  from  $G$ .

If the zeros of  $\Phi(G_h)$  are  $x_1(h), x_2(h), \dots, x_n(h)$  and if the zeros of  $\Phi(G)$  are  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , then the HMO energy levels of the heteroconjugated molecule and its parent hydrocarbon are given by<sup>4</sup>

$$E_j(h) = x_j + x_j(h) \beta, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

\* Permanent address: Faculty of Science, P. O. Box 60, YU-34001 Kragujevac, Yugoslavia.

and

$$E_j = \alpha + x_j \beta, \quad j=1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

respectively, where  $\alpha$  and  $\beta$  are the standard HMO parameters<sup>4,5</sup>. Note that, for obvious reasons, the numbers  $x_j(h)$  and  $x_j$  coincide if  $h=0$ . The same is true for the numbers  $E_j(h)$  and  $E_j$ .

Let us label the energy levels so that  $E_1(h) \leq \dots \leq E_n(h)$ . This also means that we label the zeros of  $\Phi(G_h)$  so that  $x_1(h) \geq x_2(h) \geq \dots \geq x_n(h)$ .

#### RELATIONS BETWEEN THE MO ENERGIES OF THE HETEROCONJUGATED MOLECULE AND ITS PARENT HYDROCARBON

We show first the following general result.

*Rule 1.* (a) Whenever the heteroatom is more electronegative than carbon (i. e.  $h > 0$ ), then all the HMO energy levels of the heteroconjugated system lie below the corresponding energy levels of the parent hydrocarbon:  $E_j(h) \leq E_j$  for all  $j=1, 2, \dots, n$ . (b) Whenever the heteroatom is less electronegative than carbon (i. e.  $h < 0$ ), then the reverse is true:  $E_j(h) > E_j$  for all  $j=1, 2, \dots, n$ .

Having in mind eqs. (2) and (3), it is sufficient to prove that  $x_j(h) \geq x_j$  for  $h > 0$  and  $x_j(h) \leq x_j$  for  $h < 0$ . We shall, however, demonstrate a stronger result, namely that for positive  $h$ ,

$$x_1(h) \geq x_1 \text{ and } x_j \geq x_{j+1}(h) \geq x_{j+1} \text{ for } j=1, 2, \dots, n-1 \quad (4)$$

whereas for negative  $h$ ,

$$x_j \geq x_j(h) \geq x_{j-1} \text{ for } j=1, 2, \dots, n-1 \text{ and } x_n > x_n(h). \quad (5)$$

In order to deduce the relations (4) and (5) note that the zeros  $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$  of  $\Phi(G-v_r)$  conform to the so called Cauchy interlacing relations<sup>6,7</sup>

$$x_j \geq y_j \geq x_{j-1} \text{ for } j=1, 2, \dots, n-1 \quad (6)$$

If  $x_0$  is a zero of  $\Phi(G)$ , having multiplicity  $d$  ( $d \geq 2$ ), then because of (6),  $x_0$  must be a zero of  $\Phi(G-v_r)$ , having multiplicity  $d-1$ . Because of (1),  $x_0$  is then also a zero of  $\Phi(G_h)$ , having multiplicity  $d-1$ . Let  $\beta(x)$  be the greatest common divisor of  $\Phi(G_h)$ ,  $\Phi(G)$  and  $\Phi(G-v_r)$  and let  $\Phi(G_h) = \Phi_0(G_h) \cdot \beta(x)$ ,  $\Phi(G) = \Phi_0(G) \cdot \beta(x)$  and  $\Phi(G-v_r) = \Phi_0(G-v_r) \cdot \beta(x)$ . Then obviously the relation

$$\Phi_0(G_h) = \Phi_0(G) - h \Phi_0(G-v_r) \quad (7)$$

holds. All the zeros of  $\Phi_0(G_h)$ ,  $\Phi_0(G)$  and  $\Phi_0(G-v_r)$  are non-degenerate and distinct. It is important to note that each zero of  $\Phi(G)$  is also a zero of  $\Phi_0(G)$ .

The Cauchy inequalities (6) become now (after a pertinent relabelling of the numbers  $x_j$  and  $y_j$ ),

$$x_j > y_j > x_{j-1} \quad \text{for } j=1, 2, \dots, n_0-1, \quad (8)$$

where  $n_0$  is the number of distinct zeros of  $\Phi(G)$  and hence the degree of the polynomial  $\Phi_0(G)$ .

For those zeros of  $\Phi(G_h)$  and  $\Phi(G)$  which are the zeros of  $\beta(x)$ , the relations (4) and (5) hold in a trivial manner. Therefore we need to prove (4) and (5) only for the zeros of  $\Phi_0(G)$  and  $\Phi_0(G_h)$ , which, on the other hand, satisfy the inequalities (8).

Now, for  $x > x_1$ ,  $\Phi_0(G, x)$  is necessarily positive; for  $x_1 > x > x_2$ ,  $\Phi_0(G, x)$  is negative; for  $x_2 > x > x_3$ ,  $\Phi_0(G, x)$  is positive etc. Similarly, for  $x > y_1$ ,  $\Phi_0(G - v_r, x)$  must be positive; for  $y_1 > x > y_2$ ,  $\Phi_0(G - v_r, x)$  is negative; for  $y_2 > x > y_3$ ,  $\Phi_0(G - v_r, x)$  is positive etc.

Let  $h > 0$ . Since  $\Phi_0(G)$  is a polynomial of degree  $n_0$  and  $\Phi_0(G - v_r)$  is a polynomial of degree  $n_0 - 1$ , the expression  $\Phi_0(G) - h \Phi_0(G - v_r)$  will be positive for a sufficiently large value of  $x$ . In addition,  $\Phi_0(G) - h \Phi_0(G - v_r)$  will be necessarily positive for those values of the variable  $x$  for which  $\Phi_0(G, x)$  is positive and  $\Phi_0(G - v_r, x)$  is negative. Such intervals are  $x_2 > x > y_2$ ,  $x_4 > x > y_4$  etc. For the same reasons  $\Phi_0(G) - h \Phi_0(G - v_r)$  must be negative valued for  $x_1 > x > y_1$ ,  $x_3 > x > y_3$  etc. We conclude therefore that the polynomial  $\Phi_0(G_h)$  changes sign in the intervals  $x > x_1$ ,  $y_1 > x > x_2$ ,  $y_2 > x > x_3$ ,  $y_3 > x > x_4$  etc. Therefore the zeros of  $\Phi_0(G_h)$  must lie in these intervals and (4) follows.

The proof of (5) is completely analogous.

Although the dependence of  $\Phi(G_h)$  on  $h$  is simple and well-known (see eqn. (1)), the way in which the MO energy levels of  $G_h$  depend on  $h$  is by no means obvious. The following result says something about this matter.

**Rule 2.** If  $E_0$  is a  $d$ -times degenerate energy level of the parent hydrocarbon, then  $E_0$  is a  $(d-1)$ -times degenerate energy level of the heteroconjugated molecule.

Rule 2 is an immediate corollary of the arguments used in the proof of Rule 1 and is based on the Cauchy inequalities<sup>7</sup>.

The energy levels of the heteroconjugated molecule, described in Rule 3 are, of course, independent of the parameter  $h$ .

**Rule 3.** If  $E_j(h)$  is a HMO energy level of the heteroconjugated molecule which differs from the energy levels of the parent hydrocarbon, then we can write

$$E_j(h) = E_j + (A_j h + B_j h^2 + C_j h^3 + \dots) \beta \quad (9)$$

where

$$A_j = \Phi_0(G - v_r, x_j) / \Phi_0'(G, x_j), \quad (10)$$

$$B_j = [\Phi_0'(G - v_r, x_j) \cdot A_j - \Phi_0''(G) \cdot (A_j)^2 / 2] / \Phi_0'(G, x_j), \quad (11)$$

$$C_j = [\Phi_0'(G - v_r, x_j) \cdot B_j + \Phi_0''(G - v_r, x_j) \cdot (A_j)^2 / 2 - \Phi_0''(G, x_j) \cdot A_j B_j - \Phi_0'''(G, x_j) \cdot (A_j)^3 / 6] / \Phi_0'(G, x_j). \quad (12)$$

In order to demonstrate the validity of Rule 3 it is sufficient to prove that for all zeros of  $\Phi_0(G_h)$ ,

$$x_j(h) = x_j + A_j h + B_j h^2 + C_j h^3 + \dots \quad (13)$$

Substituting  $x_j(h)$  in the right-hand side of eqn. (7) we obtain an identity

$$\Phi_0(G, x_j(h)) - h \Phi_0(G - v_r, x_j(h)) = 0, \quad (14)$$

which (by definition) holds for all values of  $h$ .



If we expand  $x_j(h)$  in a power series of  $h$ , we obtain (13). Therefore,

$$A_j = [\partial x_j(h) / \partial h]_{h=0},$$

$$B_j = 1/2[\partial^2 x_j(h) / \partial h^2]_{h=0},$$

$$C_j = 1/6[\partial^3 x_j(h) / \partial h^3]_{h=0}.$$

Differentiation of (14) with respect to  $h$  gives

$$[\partial \Phi_0(G, x_j(h)) / \partial x_j(h)] [\partial x_j(h) / \partial h] - \Phi_0(G, -v_r, x_j(h)) - h[\partial \Phi_0(G - v_r, x_j(h)) / \partial x_j(h)] [\partial x_j(h) / \partial h] = 0 \quad (15)$$

By setting  $h=0$ , (15) becomes

$$\Phi_0'(G, x_j) [\partial x_j(h) / \partial h]_{h=0} - \Phi_0(G - v_r, x_j) = 0,$$

from which eqn. (10) follows immediately.

By differentiating (15) with respect to  $h$  and then setting  $h=0$  we get (11). By differentiating (15) twice and then setting  $h=0$  we get (12).

The accuracy of the approximate formulas for  $E_j(h)$ , which can be obtained from the expansion (9) is illustrated in Table I on the example of the pyridine-like system.

TABLE I. The zeros of the characteristic polynomial of the pyridine-like molecular graph as calculated according to the formulas (a)  $x_j + A_j h$ , (b)  $x_j + A_j h + B_j h^2$ , and (c)  $x_j + A_j h + B_j h^2 + C_j h^3$ . Results for  $h=0.5$  and  $h=1.0$  are presented.

$h$	$j$	formula (a)	formula (b)	formula (c)	exact $x_j(h)$
0.5	1	2.08333	2.10361	2.10721	2.10745
0.5	2	1.16667	1.17130	1.16770	1.16719
0.5	3	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.5	4	-0.83333	-0.83796	-0.84156	-0.84096
0.5	5	-1.00000	-1.00000	-1.00000	-1.00000
0.5	6	-1.91667	-1.93695	-1.93335	-1.93368
1.0	1	2.16667	2.24769	2.27650	2.27841
1.0	2	1.33333	1.35185	1.32304	1.31743
1.0	3	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
1.0	4	-0.66667	-0.68518	-0.71399	-0.70462
1.0	5	-1.00000	-1.00000	-1.00000	-1.00000
1.0	6	-1.83333	-1.91435	-1.88554	-1.89122

From Table I is seen that even the first order approximation

$$E_j(h) \approx E_j + A_j h \quad (16)$$

will suffice for practically all purposes. We show now that  $A_j$  is a positive quantity for all molecular orbitals and for all conjugated molecules.

*Rule 4.* If  $E_j(h)$  is a HMO energy level of the heteroconjugated molecule which differs from the energy levels of the parent hydrocarbon, then  $A_j > 0$ . (If  $E_j(h) = E_j$  then, of course,  $A_j = 0$ .)

Rule 4 is consistent with Rule 1 and (provided the approximation (16) is accepted), leads to the same conclusions.

In order to prove Rule 4 note that because of the interlacing relations (8),  $\Phi_0(G-v_r, x_1) > 0$ ,  $\Phi_0(G-v_r, x_2) < 0$ ,  $\Phi_0(G-v_r, x_3) > 0$  etc. If  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$  are the zeros of  $\Phi'_0(G, x)$ , then by a well-known result of mathematical analysis,  $x_j > x_{j+1}$  for  $j=1, 2, \dots, n_0-1$ . Therefore  $\Phi'_0(G, x_1) > 0$ ,  $\Phi'_0(G, x_2) < 0$ ,  $\Phi'_0(G, x_3) > 0$  etc. Hence  $\Phi_0(G-v_r)$  and  $\Phi'_0(G)$  have the same sign for all  $x=x_j$ ,  $j=1, 2, \dots, n_0$ . Consequently, their quotient, the right-hand side of eqn. (10) is positive.

This proves Rule 5.

#### BOUNDS FOR TOTAL $\pi$ -ELECTRON ENERGY OF A HETEROCONJUGATED MOLECULE

The total  $\pi$ -electron energy of the heteroconjugated molecule under consideration and of its parent hydrocarbon are given by

$$E(G_h) = \sum_{j=1}^n g_j E_j(h) \text{ and } E(G) = \sum_{j=1}^n g_j E_j,$$

where  $g_j$  is the occupation number of the  $j$ -th MO. Of course,

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = n_e \quad (17)$$

with  $n_e$  being the number of  $\pi$ -electrons.

As an immediate consequence of Rule 1 we have the following relation between  $E(G_h)$  and  $E(G)$ .

**Rule 5.** If the heteroatom is more electronegative than carbon, then  $E(G_h) < E(G)$ . If the heteroatom is less electronegative than carbon, then  $E(G_h) > E(G)$ . This result holds for arbitrary number of  $\pi$ -electrons.

Because of (2) and (17),

$$E(G_h) = n_e \alpha + \beta \sum_{j=1}^n g_j x_j(h) \quad (18)$$

It can be shown that

$$x_1(h) + x_2(h) + \dots + x_n(h) = h \quad (19)$$

and

$$x_1(h)^2 + x_2(h)^2 + \dots + x_n(h)^2 = 2m + h^2 \quad (20)$$

where  $m$  is the number of conjugated bonds in the molecule considered.

We proceed now to find the maximal possible value of the expression

$$\sum_{j=1}^n g_j x_j(h) \quad (21)$$

under the condition that (19) and (20) hold. In order to do this we have to calculate the variation of the function

$$\sum_{j=1}^n g_j x_j(h) - \lambda \left[ \sum_{j=1}^n x_j(h) - h \right] - \mu \left[ \sum_{j=1}^n x_j(h)^2 - 2m - h^2 \right]$$

and equate it to zero. Straightforward calculation gives then the condition  $g_j - \lambda - 2\mu x_j(h) = 0$ , which must be satisfied for all values of  $j = 1, 2, \dots, n$ . Hence

$$g_j = \lambda + 2\mu x_j(h) \quad (22)$$

and

$$2g_j = \lambda^2 + 4\lambda\mu x_j(h) + 4\mu^2 x_j(h)^2. \quad (23)$$

In (23) we used the fact that  $g_j$  is either equal to 0 or is equal to 2, and therefore  $g_j^2 = 2g_j$ .

Summing (22) and (23) over all  $j = 1, 2, \dots, n$  and using (17), (19) and (20), we obtain

$$n_e = n\lambda - 2h\mu$$

and

$$2n_e = n\lambda^2 - 4h\lambda\mu + 4(2m + h^2)\mu^2$$

from which the Lagrange multipliers  $\lambda$  and  $\mu$  are readily determined.

Multiplying eqn. (2) by  $x_j$  and summing over all  $x_j$ , we conclude that the maximal value of (21) is equal to  $\lambda h + 2\mu(2m + h^2)$ . Straightforward calculation yields then

$$\left[ \sum_{j=1}^n g_j x_j(h) \right]_{\max} = h n_e / n + [n_e(2n - n_e)(2m + h^2)/n^2]^{1/2},$$

which combined with (18) gives the following result.

**Rule 6.** The total  $\pi$ -electron energy of a heteroconjugated molecule having  $n$  conjugated atoms,  $m$  conjugated bonds and  $n_e$   $\pi$ -electrons satisfies the inequality

$$E \geq n_e \alpha + h n_e / n \beta + [n_e(2n - n_e)(2m + h^2)/n^2]^{1/2} \beta.$$

Note that in the special case when  $n = n_e$  and  $h = 0$ , the above bound reduces to a previously known result,<sup>8</sup> namely  $E \geq n\alpha + (2mn)^{1/2}\beta$ .

#### ИЗВОД

#### ТОПОЛОШКА ИСТРАЖИВАЊА ХЕТЕРОКОНЈУГОВАНИХ МОЛЕКУЛА. IV. УТИЦАЈ ХЕТЕРОАТОМА НА ЕНЕРГИЈЕ МОЛЕКУЛСКИХ ОРБИТАЛА

ИВАН ГУТМАН

*Универзитет Јужне Каролине, Колумбија, С.А.Д.*

Добивене су процене и апроксимативне формуле за енергије молекулских орбитала конјугованих молекула са једним хетероатомом.

(Примљено 15. новембра 1983)

## REFERENCES

1. Part I: I. Gutman, S. Bosanac, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 371 (1976)
2. Part II: I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta* **50**, 287 (1979)
3. Part III: I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **36a**, 1112 (1981)
4. A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić, "*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*", Springer-Verlag, Berlin 1977
5. C. A. Coulson, B. O'Leary, R. B. Mallion, "*Hückel Theory for Organic Chemists*", Academic Press, London 1978, pp. 49—51
6. See for example: R. Bellman, "*Introduction to Matrix Analysis*", McGraw-Hill, New York 1960, p. 115
7. For chemical applications of Cauchy inequalities see: W. T. Dixon, *J. Chem. Soc. Faraday II* **72**, 282 (1976); **73**, 67 (1977); I. Gutman, N. Trinajstić, *Ibid.* **73**, 435 (1977).
8. B. J. McClelland, *J. Chem. Phys.* **54**, 640 (1971).



## УТИЦАЈ КАТЈОНА АЛКАЛНИХ МЕТАЛА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ИЗДВАЈАЊЕ ВОДНИКА НА ЦИНКУ У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ и МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ\*

*Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, Вељка Влаховића 2, 21000 Нови Сад и  
\*Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 18. маја 1983)

Испитивани су кинетика и механизам електрохемијског издвајања водоника на цинканој електроди у алкалним растворима хидроксида и перхлората калијума, натријума и литијума. Варирана је укупна концентрација катјона алкалних метала ( $0,01\text{--}5,0\text{ mol/dm}^3$ ) при неколико константних вредности рН ( $8,0\text{--}14,7$ ) при чему је константна вредност рН одржавана променом односа концентрација хидроксида и соли. Одређивања стационарних поларизационих кривих галваностатском техником и њихова анализа показали су да пораст концентрације катјона доводи до повећања брзине катодног процеса и да је ред катодне реакције по катјонима калијума, натријума и литијума близак јединици. Установљено је да постоји утицај врсте катјона на кинетику електрохемијског издвајања водоника. Брзина издвајања водоника повећава се према редоследу  $K^+Na^+Li^+$ , што одговара редоследу повећања негативне вредности промене енталпије хидратације ових јона, односно редоследу смањења кристалографског радијуса (или редоследу повећања густине наелектрисања). Дискутоване су различите могуће интерпретације уоченог ефекта.

Кинетика и механизми електрохемијског издвајања водоника на металима су до сада веома много проучавани. Међутим, преглед података који су сумирани у низу реферативних радова<sup>1-4</sup> показује да се већина података односи на киселе растворе (када је реактант хидроксонијум-јон), тако да су подаци за алкалне растворе (када је реактант, односно донор протона, вода) веома оскудни. Проучавање електрохемијског издвајања водоника на металима у алкалним растворима значајно је, међутим, не само са теоријског (обзиром да представља најпростији модел за реакције издвајања — јонизације гасова), већ и са практичног аспекта, јер се јавља у индустријским процесима (електролиза воде), електрохемијским изворима енергије (горивни галвански спреггови и др.) и као катодна полуреакција корозије метала у алкалним растворима.

Овај рад посвећен је специфичним ефектима катјона алкалних метала на кинетику електрохемијског издвајања водоника на цинку у алкалним растворима. За групу sp-метала, којој припада цинк (поред Cd, Pb, Tl, In, Ga и др.), карактеристично је, као што је познато<sup>4</sup>, да имају веома ниске вредности густине струје измене и малу покривеност атомским водоником при потенцијалима блиским равнотежном (у складу са малом енергијом везе метал — атомски водоник). За ову групу метала типично је да је спори ступањ укупне реакције издвајања водоника за обичне вредности пренапетости прва елементарна електрохемијска реакција (реакција Volmer-a), док издвајање

молекулског водоника (реакција Tafel-а или Neugovskyy-а зависно од реакционог пута) може евентуално да постане спори ступањ само у близини равнотежног потенцијала<sup>4</sup>.

Електрохемијско издвајање водоника на цинку у алкалним растворима компликовано је неким пратећим процесима као што су: 1) редукција јона цинката који се услед корозионе непостојаности цинка акумулирају у приелектродном слоју<sup>5</sup>, 2) формирање филма оксида (хидроксида) цинка променљивог састава и структуре који може да егзистира у околини стационарног потенцијала при нули укупне струје, а вероватно и при негативнијим потенцијалима<sup>5</sup> и 3) редукција катјона електролита уз формирање интерметалних једињења са цинком, која постаје могућа због веома негативних потенцијала при којима се одиграва издвајање водоника<sup>6-8</sup>. Наведени процеси, од којих неки под уобичајеним експерименталним условима могу бити нестационарног карактера, доводе до промене састава и структуре површине електроде, што утиче на услове адсорпције и издвајања водоника. Осим тога, могуће је и укључивање неких од ових процеса као ступња у реакциони пут издвајања водоника. Према томе, пратећи процеси могу имати утицаја како на кинетику, тако и на механизам издвајања водоника, а вероватно да представљају узрок недовољне репродуктивности експерименталних резултата.

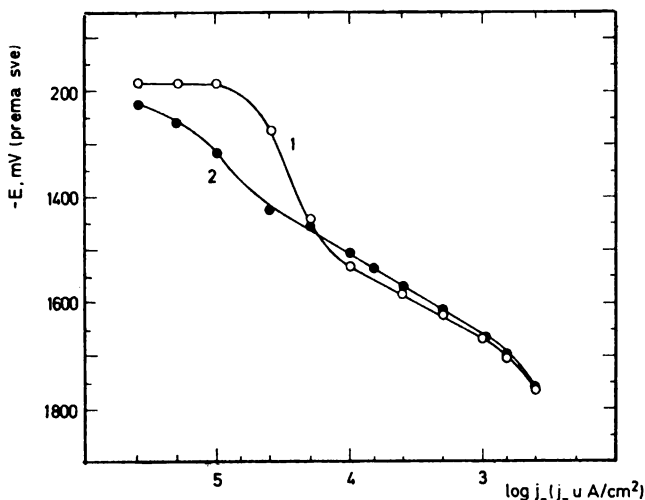
Без обзира на изнете компликације, параметри кинетике и механизма електрохемијског издвајања водоника на цинку у алкалним растворима (KOH) одређени су под дефинисаним експерименталним условима, са довољном поузданошћу у раду<sup>9</sup>. Нађено је да нагиб катодне поларизационе криве износи — 124 mV/dek, густина струје измене  $8,5 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> (6 mol/dm<sup>3</sup> KOH) и коефицијент преноса 0,48. Добијени подаци индицирају да је електрохемијско издвајање водоника на цинку спор процес и да се одиграва по механизму у коме је Volmer-ова елементарна реакција спора, што је у складу са напрзд изнетим типичним понашањем sp-метала са малом енергијом везе метал — атомски водоник. Анализа података из рада<sup>9</sup> показује, осим тога, да повећање концентрације хидроксида доводи до извесног пораста густине струје измене издвајања водоника, што је прошло без коментара од стране аутора. Сличан ефекат уочен је и од стране других аутора<sup>10-13</sup>. Осим тога, нађено је да и врста хидроксида (односно катјона алкалног метала) има такође извештан утицај на брзину издвајања водоника<sup>10,11,13,14</sup>. Пошто ови ефекти нису до сада систематски истражени, предузета су у оквиру овога рада испитивања са циљем да се утврде законитости утицаја концентрације и врсте катјона на кинетику електрохемијског издвајања водоника у алкалним растворима.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

Експерименти су се састојали у одређивању стационарних катодних поларизационих кривих галваностатском техником у растворима који су садржавали хидроксиде калијума, натријума и литијума, као и перхлорате ових метала. Укупна концентрација катјона варирана је од  $10^{-2}$  до 5,0 mol/dm<sup>3</sup> при чему је рН раствора променом односа концентрација хидроксида и перхлората одржан константним (испитивано је неколико серија раствора константног рН у области 8,0—14,7). Сва мерења вршена су у затвореној апаратури у атмосферни пречишћеног водоника. Ћелија за електрохемијска мерења од стакла имала је одвојене одељке за радну (цинк високе чистоће 99,9999% у облику жице пречника 1 mm), референтну (водонична електрода у истом раствору) и супротну (платински лим) электроду. Користићена је техника припреме електрода, раствора и гаса уобичајена у електрохемијској кинетици.

## РЕЗУЛТАТИ

На сл. 1 приказане су (на примеру раствора  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ ,  $\text{pH}=12,4$ ) типичне стационарне зависности потенцијала од логаритма катодне густине струје које се добијају на цинканој електроди у алкалним растворима. Прва крива (отворени кругови) снимана је од мањих



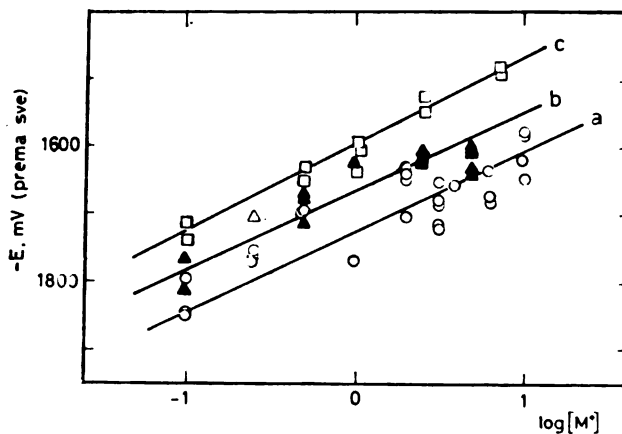
Слика 1 Figure  
Типичне  $E - \log j_c$  за-  
висности  
Typical  $E$  vs.  $\log j_c$  curves  
( $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,4$   
 $\text{mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ ,  $\text{pH} =$   
 $= 12,4$ )

густина струје ка већим, а друга (пуни кругови) у супротном смеру. Појава хистерезиса, која се може уочити, понавља се при оваквом начину снимања готово у свим експериментима. Нагиб праволинијског дела који одговара издвајању водоника у првом случају је близак  $-120 \text{ mV/dek}$ , а у другом је знатно већи. Појава праволинијског дела са већим нагибом у позитивнијој области потенцијала је карактеристична такође за дуготрајна или више пута поновљена одређивања на истој електроди и у истом раствору. Најбоља репродуктивност резултата постигнута је када је цинкана електрода (претходно третирана финим брусним папиром, одмашћена и испрана раствором који се испитује), у посебној ћелији катодно поларизована  $10-20 \text{ min}$  са густином струје  $30 \text{ mA/cm}^2$ , а затим пренета у ћелију за мерења и под малом катодном струјом ( $2,5-10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ) уроњена у свеже припремљен испитивани раствор zasiћен водоником после чега је снимана катодна поларизациона крива полазећи од мањих ка већим густинама струје. Гранична струја која се уочава на катодним поларизационим кривама (у области  $10-25 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ) одговара редукцији јона цинката који се као продукти корозије цинка, услед споре дифузије у раствор, акумулирају у прикатодном слоју<sup>10,12</sup>, што је посебним експериментима (додатком цинката у раствор) и директно експериментално утврђено. Стационарне катодне поларизационе криве добијене у присуству осталих катјона алкалних метала (раствори  $\text{KOH} + \text{KClO}_4$  и  $\text{LiOH} + \text{LiClO}_4$ ) аналогне су кривама приказаним на сл. 1.

Анализа стационарних поларизационих кривих, добијених за различите укупне концентрације катјона (при константној вредности  $\text{pH}$ ), показала је



да постоји утицај концентрације катјона на брзину реакције издвајања водоника, што илуструју дијаграми на сл. 2. Као што се види, потенцијали (на скали



Слика 2 Figure  
Зависности  $E(j_- = 10^{-3}$   
 $\text{A/cm}^2) - \log(M^+)$   
Dependences of  $E(j_- = 10^{-3}$   
 $\text{A/cm}^2)$  vs.  $\log[M^+]$   
a)  $\circ$ ,  $M = \text{K}$ , b)  $\blacktriangle$ ,  $M = \text{Na}$   
c)  $\square$ ,  $M = \text{Li}$

стандардне водоничне електроде) читани са поларизационих кривих при константној густини катодне струје ( $j_- = 1 \text{ mA/cm}^2$ ) померају се ка позитивнијим вредностима (брзина катодног процеса расте) са порастом логаритма укупне концентрације катјона. Мада је расипање експерименталних вредности знатно, услед у целини недовољне репродуктивности катодних поларизационих кривих, тренд пораста брзине катодног процеса је очигледан, па се са довољно основа могу повићи праволинијске зависности чији је нагиб у свим случајевима близак  $120 \text{ mV/dek}$ . Ово индицира да катодна реакција има привидни ред по катјонима алкалних метала близак јединици, тј. да ови катјони на неки начин учествују као реактанти у процесу издвајања водоника. Исти закључак изведен је на основу експерименталних резултата у растворима калијум-хидроксида различите концентрације у раду<sup>12</sup>.

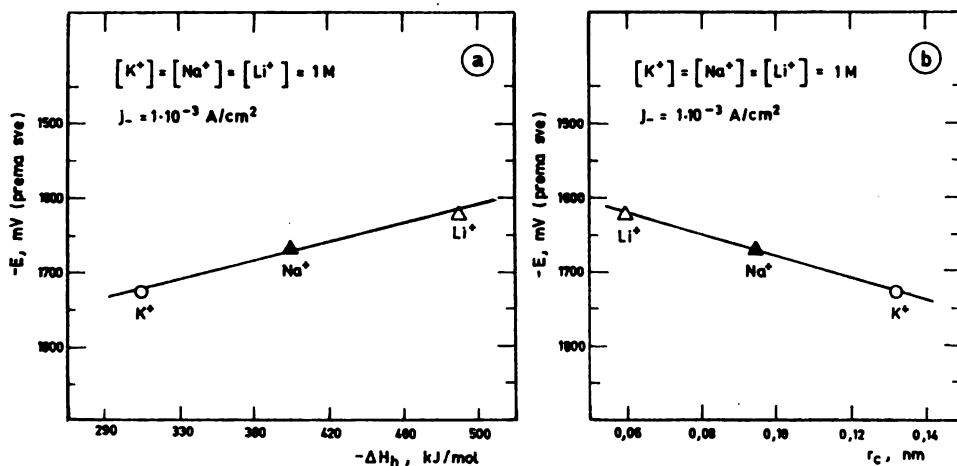
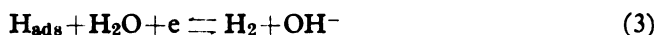
Поређењем зависности  $E(j_- = \text{const}) - \log[M^+]$  датих на сл. 2 може се уочити да и врста катјона има одређени утицај на брзину издвајања водоника. На сл. 3 приказане су корелације потенцијала (за  $j_- = 1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  и  $[M^+] = 1 \text{ mol/dm}^3$ ) и промене енталпије хидратације катјона (сл. 3а), односно кристалног радијуса катјона (сл. 3б), које илуструју утицај природе катјона. Супротан тренд приказаних корелација је последица чињенице да је енергија хидратације грубо узевши обрнуто пропорционална радијусу јона. Као што се види, брзина процеса издвајања водоника расте уколико је присутан катјон мањег радијуса са већом енергијом хидратације.

#### ДИСКУСИЈА

Укупна реакција електрохемијског издвајања водоника у алкалним растворима



може се остварити комбиновањем елементарних реакција<sup>1-4</sup>

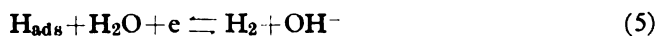
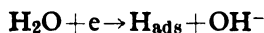


Слика 3 Figure

а) Корелација  $E(j_- = \text{const})$  и топлоте хидратације  
Correlation of  $E(j_- = \text{const})$  and the heat of hydration

б) Корелација  $E(j_- = \text{const})$  и кристалографског радијуса  
Correlation of  $E(j_- = \text{const})$  and the crystallographic radius

Комбиновањем елементарних реакција (2)—(4) (реакције Volmer-а, Heyrovsku-а и Tafel-а, респективно) добијају се два могућа реакциона пута електрохемијског издвајања водоника од којих сваки даје три могућа механизма зависно од претпостављених односа брзина елементарних реакција. У конкретном случају електрохемијског издвајања водоника на цинку, експерименталне вредности нагиба катодних поларизационих кривих блиске  $-120 \text{ mV/dek}$  индицирају механизам са спором реакцијом Volmer-а. Која елементарна реакција следи ову реакцију не може се поуздано установити, јер експерименталне вредности параметара кинетике у случају електрохемијског издвајања водоника нису дискриминантне у односу на различите механизме. Међутим, пошто цинк припада групи *sp*-метала са малом вредношћу енергије везе метал — атомски водоник за које су типичне ниске вредности покривености атомским водоником, може се са довољно основа претпоставити да је друга елементарна реакција у механизму реакција Heyrovsku-а. Према томе, механизам издвајања водоника на цинку био би



Израз за густину катодне струје је у том случају при довољно великој катодној поларизацији

$$j_- = k_- a(\text{H}_2\text{O}) \exp\left[-\frac{\alpha F(E-\psi)}{RT}\right] \quad (6)$$

где је  $\psi$  потенцијал (према дубини раствора) у тачки унутар Helmholtz-овог дела двојног слоја у којој је лоциран молекул воде који реагује, док остале ознаке имају уобичајено електрохемијско значење. Из (6) следи једначина катодне поларизационе криве за ( $\alpha=1/2$ )

$$E = \text{const.} + \left[\frac{2 RT}{F} \ln a(\text{H}_2\text{O}) + \psi\right] - \frac{2 RT}{F} \ln j_- \quad (7)$$

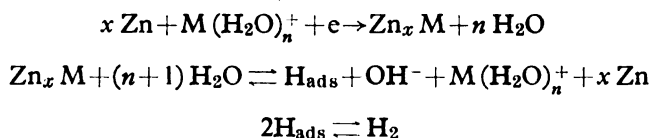
која предвиђа вредност нагиба  $E-\log j_-$  зависности блиску  $-120 \text{ mV/dek}$  као што се експериментално и налази. Међутим, механизам (5) и једначина (7) не предвиђају у експлицитној форми могућност утицаја врсте и концентрације катјона на брзину издвајања водоника. Имплицирно овај утицај би се могао испољити преко члана у угластој загради у једначини (7). Прво, пораст концентрације катјона може довести до смањења активности воде, али је у релативно уској области промене концентрације овај ефекат мали. Друго, утицај концентрације катјона могао би се испољити преко потенцијала  $\psi^4$ . У првој апроксимацији овај потенцијал је дат са<sup>13,14</sup>

$$\psi \approx \psi_0 \approx \text{const.} + \frac{RT}{z_+ F} \ln c - \frac{2 RT}{z_+ F} \ln \epsilon \quad (8)$$

где је  $\psi_0$  потенцијал (према дубини раствора) спољне Helmholtz-ове равни у одсуству специфичне адсорпције,  $\epsilon$  наелектрисање површине електроде,  $z_+$  наелектрисање катјона електролита (у нашем случају  $z_+=1$ ) и  $c$  укупна концентрација електролита у раствору.

Заменом (8) у (7) добија се зависност потенцијала од укупне концентрације електролита, која предвиђа (при  $j_- = \text{const}$ ) и за релативно узак интервал довољно негативних вредности  $\epsilon$ ) пораст потенцијала са концентрацијом електролита (супротан ефекат је у киселим растворима) и то за  $\approx 60 \text{ mV}$  по декади повећања концентрације, тј. привидни ред катодне реакције по катјонима електролита близак  $1/2$ . Према томе, на основу оваквог разматрања може да се покаже да теоријски треба очекивати ефекат концентрације катјона у квалитативној сагласности са експериментом, али је величина ефеката према теоријском предвиђању знатно мања од експерименталне. Осим тога, мора се имати у виду да је приближна релација (8) изведена на основу теорије дифузног двојног слоја<sup>13</sup>, па стога важи само за разблажене растворе. Ова релација не узима у обзир сопствене димензије јона, степен њихове солватације и дискретни карактер структуре двојног слоја. Према томе, механизам (5) и одговарајућа једначина катодне поларизационе криве (7) у коју је уведена корекција за утицај концентрације електролита на структуру двојног слоја, не пружају основу за објашњење уочених ефеката концентрације и врсте катјона на кинетику издвајања водоника у одабраним експерименталним условима.

Друга могућност да се објасни ефекат концентрације и врсте катјона је механизам издвајања водоника



који претпоставља да се у првој елементарној реакцији (која је уједно и спори ступањ) електрохемијски формира интерметално једињење цинка и алкалног метала,  $\text{Zn}_x \text{M}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ ). Егзистенција оваквих једињења (на пример,  $\text{Zn}_{12}\text{Na}$ ) доказана је експериментално, а из термодинамичких података може се оценити да се она могу електрохемијски формирати у воденим растворима. Овакве оцене<sup>6-8</sup> показују да је могућа област потенцијала формирања  $-1,35$  до  $-2,0$  V, а то је управо област потенцијала у којој се водоник издваја на цинку. Једначина катодне поларизационе криве (за довољно велику катодну поларизацију и  $\alpha = 1/2$ ) је

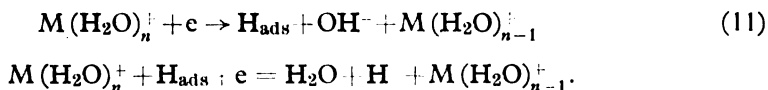
$$E = \text{const} + \frac{2 RT}{F} \ln a (\text{M} (\text{H}_2\text{O})_n^+) - \frac{2 RT}{F} \ln j_- \quad (10)$$

Ова једначина предвиђа нагиб катодне поларизационе криве близак  $-120$  mV/dek и ред катодне реакције по катјонима електролита једнак јединици, што одговара нађеним експерименталним вредностима.

Механизам (9) помоћу кога је ефекат концентрације катјона на издвајање водоника објашњаван и у ранијим радовима<sup>10-12</sup> добро предвиђа величину ефекта. Оцене потенцијала формирања интерметалних једињења  $\text{Zn}_x \text{M}$  показују да они расту ка позитивнијим вредностима према редоследу  $\text{K} - \text{Na} - \text{Li}$ <sup>6-8</sup>. Пошто је спора елементарна реакција у (9) електрохемијско формирање интерметалног једињења требало би очекивати, да се утицај катјона (при константној укупној концентрацији електролита) повећава према истом редоследу, што је експериментално и нађено.

Експериментално је доказано да на sp-металима (Zn, Cd, Pb и др.) у алкалним растворима долази до формирања интерметалних једињења<sup>6-8</sup> у области потенцијала издвајања водоника. Не постоје, међутим, једнозначни докази да могуће издвајање водоника путем разлагања интерметалних једињења, као што то предвиђа механизам (9), представља и главни реакциони пут издвајања водоника на sp-металима у алкалним растворима. Стога треба имати у виду и друга могућа објашњења.

Алтернативни механизам који такође добро предвиђа експериментално установљене ефекте концентрације и врсте катјона на кинетику издвајања водоника је



Једначина катодне поларизационе криве за механизам (11) је са тачношћу до константног члана идентична са једначином (10), тј. одговара експериментално нађеним вредностима параметара кинетике катодне реакције.

Механизам (11) формално претпоставља да је реактант (донор протона) у реакцији издвајања водоника вода из хидратационе сфере катјона, тако да се катјон индиректно појављује као реактант у катодном процесу. Оваквом формализму може се, међутим, дати и физичка интерпретација на основу савремене квантно-механичке теорије кинетике електрохемијског издвајања водоника<sup>15-22</sup>. Ова теорија је развијена за механизам издвајања водоника са спором Volmer-овом реакцијом и за ниске вредности покривености електроде атомским водоником што је управо случај са групом sp-метала којој припада цинк. Полазна претпоставка теорије је да се прелаз протона са  $\text{H}_3\text{O}^+$  јона (донор протона у киселој средини) или  $\text{H}_2\text{O}$  (донор протона у алкалној средини) у адсорбовани атомски водоник на електроди одиграва као квантни процес, тј. да долази до тунелирања протона (уз истовремени прелаз електрона). Оваква претпоставка заснива се на разматрању<sup>16</sup> фреквенције вибрације O—H веза (почетно стање) које износи  $\omega_t = 5,8 \cdot 10^{14} - 6,2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  и M—H<sub>ads</sub> веза (крајње стање) чија је вредност  $\omega_a \approx 1,7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Пошто је задовољен услов  $\omega_t, \omega_a > kT/\hbar = 4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ( $k$  Boltzmann-ова и  $\hbar$  de Broglie-ва константа) излази да су и почетном и у крајњем стању вибрације протона квантног карактера, тј. да систем не може да савлада активациону баријеру растезањем хемијских веза O—H (у  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) путем прелаза протона у ексцитована вибрациона стања као што то предвиђа класична теорија<sup>15-20</sup>. Прорачуни<sup>16</sup> показују да би енергија активације у случају активирања протона по класичном моделу морала бити знатно већа од експериментално нађених вредности и да протон који се налази на растојању од електроде мањем од 0,25 nm мора да пређе у коначно стање M—H<sub>ads</sub> тунелирањем кроз потенцијалну баријеру. Уз претпоставку да у реакцији долази једино до првог стања протона (атом кисеоника и други протони у  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{H}_2\text{O}$  остају у миру), који се креће перпендикуларно на површину електроде, квантно-механичка теорија даје израз за катодну струју издвајања водоника<sup>15,16</sup>

$$j_- = k' \times \Phi(c_s) \exp \left[ -\frac{E_s + 2H_{1a}}{4RT} \right] \exp \left[ -\frac{FE}{2RT} \right] \quad (12)$$

где је  $k'$  константа (за дати електродни материјал и растварач),  $\times$  трансмисиони коефицијент,  $\Phi(c_s)$  функција концентрације донора протона унутар Helmholtz-овог слоја, која одражава вероватноћу да се донор протона налази на оптималном растојању од електроде и да има повољну оријентацију према електроди,  $E_s$  енергија реорганизације растварача (енергија преоријентације дипола растварача око реактанта услед термалних флукуација при чему се успоставља оријентација која одговара продукту реакције) и  $\Delta H_{1a}$  топлота реакције прелаза протона за дати потенцијал која обухвата и електрон на Fermi-нивоу метала електроде.

Једначина (12) предвиђа обичну Tafel-ову зависност  $E - \log j_-$  са нагибом блиским  $-120 \text{ mV/дек}$  и енергију активације

$$E^* = -\frac{E_s}{4} - \frac{\Delta H_{1a}}{2} \quad (13)$$

Према једначинама (12) и (13) утицај концентрације и врсте катјона на брзину издвајања водоника не би се могао испољити преко енергије активације, јер су величине  $E_s$  и  $\Delta H_{1a}$  одређене првенствено природом укупне реакције, одабраним растварачем и материјалом електроде. Међутим, овај

утицај може се у значајној мери испољити преко предекспоненцијалног фактора у једначини (12), тј. преко величина  $x$  и  $\Phi(c_s)$ .

Трансмисиони коефицијент, који одражава вероватноћу тунелирања протона, одређен је интегралом преклапања таласних функција протона у почетном ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и крајњем ( $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ ) стању, а ова величина врло брзо опада са растојањем донора протона од електроде. Према

$$x \sim \exp[-aR^2] \quad (14)$$

( $a$  — константа,  $R$  — растојање протона од електроде).

Расподела концентрације донора протона у приелектродном слоју, тј. облик функције  $\Phi(c_s)$ , није позната, јер за сада нема теорије која би обухватила дискретну структуру електрохемијског двојног слоја. У циљу квалитативног разматрања претпоставићемо да важи равнотежна расподела Boltzmann-овог типа

$$c_s = c \exp\left[-\frac{\Psi(R)F}{RT}\right] \quad (15)$$

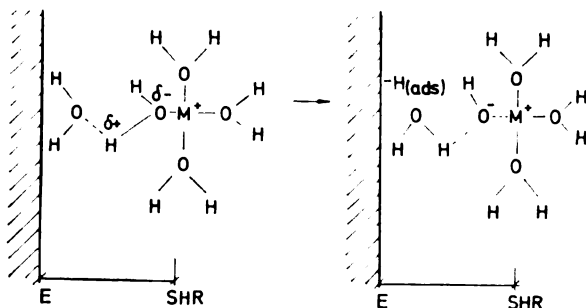
где је  $c_s$  концентрација донора протона унутар двојног слоја,  $c$  концентрација у дубини раствора, а  $\Psi(R)$  локални потенцијал на растојању од електроде са кога се одиграва прелаз протона (супротног знака у киселим и алкалним растворима).

Према једначинама (14) и (15), уколико је у присуству катјона алкалних метала из основног електролита могуће мање растојање донора протона од електроде и ако је вредност  $\Psi(R)$  потенцијала знатно позитивнија у односу на дубину раствора, треба очекивати повећање брзине издвајања водоника. У киселим растворима овакав ефекат није могућ због електростатичке репулсије у двојном слоју између  $\text{H}_3\text{O}^+$  јона као донора протона и катјона алкалних метала. У алкалним растворима где су донори протона неутрални молекули воде могуће је да се они распореде у близини катјона двојног слоја, а најповољнији положај је између катјона и површине електроде. У том положају је брзина издвајања водоника највећа због повећане вероватноће тунелирања и битно позитивније вредности  $\Psi(R)$  у односу на дубину раствора. Другим речима, брзина издвајања водоника биће највећа ако донори протона буду молекули воде из хидратационе сфере катјона лоцираних у приелектродном слоју. При томе треба имати у виду да су молекули воде из хидратационе сфере катјона поларизовани сразмерно густини наелектрисања катјона. При повољној оријентацији,  $\text{O}-\text{H}$  веза једног од молекула воде из хидратационе сфере катјона је окренута атомом водоника ка површини електроде и услед поларизације у пољу катјона издужена. Парцијално позитивно наелектрисање на атому водоника ове  $\text{O}-\text{H}$  везе услед интеракције са електродом, која је на високом негативном потенцијалу, омогућује додатно истезање везе. Према томе, овај модел предвиђа да ће се вероватноћа тунелирања протона из  $\text{O}-\text{H}$  везе молекула воде у крајње стање  $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$  у присуству катјона битно повећати.

Очигледно је да ће повећање брзине катодне реакције бити утолико значајније уколико је већа енергија хидратације и мањи радијус катјона, што је у складу са експериментално одређеним корелацијама (сл. 3). При оваквом

карактеру катодне реакције као донор протона јављају се хидратисани катјони тако да брзина реакције треба да расте са повећањем њихове концентрације, као што је експериментално и нађено.

Описани ефекти катјона могу се објаснити и помоћу комплекснијег модела, који представља модификацију претходног, ако се издвајање водоника замисли као кооперативни квантномеханички процес<sup>23</sup>. У оваквом процесу могу да учествују протони из молекула воде на површини електроде и из молекула воде у хидратационој сфери катјона, као што је приказано схематски на сл. 4. Молекули воде на површини ср-метала су слабо адсорбо-



Слика 4 Figure

Схематски приказ реакције електрохемијског издвајања водоника  
Schematic presentation of the electrochemical hydrogen evolution

вани и немају положај максималне оријентације (са хемисорпционом везом метал — кисеоник као што је типично за d-метале)<sup>4</sup>. Довољна покретљивост молекула воде на површини метала, са атомом кисеоника оријентисаним према раствору, омогућује да се погодном ротацијом успостави у односу на поларизовану O—H везу из хидратационе сфере катјона (који су лоцирани у спољној Helmholtz-овој равни) такав положај који омогућује кооперативни прелаз протона са молекула воде на површини у стање  $M-H_{ads}$  и са поларизоване O—H везе у хидратационој сфери катјона на молекул воде на површини.

#### S U M M A R Y

### INFLUENCE OF ALKALI METAL CATIONS ON THE ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION ON ZINC FROM ALKALINE SOLUTIONS

OLIVERA Z. PAVLOVIĆ and MILAN V. VOJNOVIĆ\*

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

The kinetics and mechanism of the electrochemical hydrogen evolution on a zinc electrode in alkaline solutions of potassium, sodium and lithium hydroxide/perchlorate mixtures were investigated. The total concentration of (alkali) metal cations was varied (0.01—5.0 mol/dm<sup>3</sup>) at

several constant pH values (8.0—14.7). The pH was kept constant by changing the ratio of hydroxide and salt concentrations. Determination of steady state polarization curves by the galvanostatic technique and the analysis of the curves showed that the increase of the concentration of cations was followed by the increase of the rate of the cathodic process, and that the order of the cathodic reaction with respect to potassium, sodium and lithium cations was close to one. The existence of the dependence of the electrochemical hydrogen evolution kinetics on the nature of cations was proved. The rate of hydrogen evolution increases in the sequence  $K^+ < Na^+ < Li^+$ , being in agreement with the increase of the negative value change of their hydration enthalpies, i. e. with the decrease of their crystallographic radii (or increase of the charge density). Various possible interpretations of the observed effect are discussed.

(Received 18 May 1983)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1095 (1966)
2. A. T. Kühn, C. J. Mortimer, G. C. Bond, J. Lindley, *J. Electroanal. Chem.* **34**, 1 (1972)
3. А. Беланже, А. К. Вих, *Электрохимия* **10**, 1954 (1974)
4. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39**, 163 (1972)
5. J. O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanović, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 285 (1972)
6. И. И. Попова, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, *Ж. прикл. хим.* **36**, 1743 (1963)
7. Д. П. Александрова, И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, *Ж. физ. хим.* **38**, 1493 (1964)
8. И. Г. Киселева, Н. Н. Томашова, Б. Н. Кабанов, *Ibid.* **38**, 1188 (1964)
9. T. S. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1278 (1971)
10. Љ. Бугарин, С. Миловић, М. Војновић, Саопштено на XIX Савезовану хемичара СР Србије, Београд 1975, *Гласник Хем. друштва Београд* **40**, 76 (1975)
11. О. Pavlović, Lj. Bugarin, M. Vojnović, Commun. presented at 4th Yugoslav Symp. on Electrochemistry, Dubrovnik, 1975
12. L. Z. Vorkarić, D. M. Dražić, A. R. Despić, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1385 (1974)
13. И. П. Гладких, В. Н. Корушнов, *Электрохимия* **9**, 250 (1973)
14. В. Е. Паст, М. Хара, *Ibid.* **5**, 319 (1969)
15. R. R. Dogonadze, "Theory of Molecular Electrode Kinetics", in N. S. Hush, Ed., "Reaction of Molecules at Electrodes", J. Wiley, London — New York, 1971, pp. 135—227
16. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, *Prog. Surf. Sci.* **6**, 3 (1975)
17. L. I. Krishtalik, V. M. Tsionsky, *J. Electroanal. Chem.* **31**, 363 (1971)
18. Р. Р. Догонадзе, Л. И. Кришталик, *Усп. хим.* **44**, 1987 (1975)
19. L. I. Krishtalik, V. M. Tsionsky, G. E. Titova, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.* **22**, 101 (1975)
20. Л. И. Кришталик, *Электрохимия* **15**, 435 (1979)
21. Е. Н. Потапова, Л. И. Кришталик, И. А. Багоцкая, *Ibid.* **10**, 53 (1974)
22. Е. Д. Герман, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В. Г. Левич, Ю. И. Харкац, *Ibid.* **6**, 350 (1970)
23. Yu. I. Harkats, J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* **65**, 555 (1975).





THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF METHANE.  
A PARTIAL REASSIGNMENT\*

SLOBODAN V. RIBNIKAR and STOJAN R. STOJKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 December 1983)

A simplified equation for the calculation of energy levels of tetrahedral  $XY_4$  molecules is proposed. It was checked against the observed band frequencies of gaseous  $CH_4$  and  $CD_4$ , dissolved and liquid  $CH_4$ . The agreement for most of the bands was found satisfactory. For bands of gaseous  $CH_4$  appearing at 5861, 8421, 8604, 8807, 8900 and  $9047\text{ cm}^{-1}$  a reassignment is proposed as  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4$ ,  $2\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_3$ ,  $3\nu_3$  and  $2\nu_2 + 2\nu_3$  respectively. Resonance does not seem to play a significant role in determination of the energy levels of methane.

The vibrational spectrum of methane has been recorded in an unusually wide frequency range, first of all because of the necessity of explanation of the reflection spectra of large planets and their satellites. Many of the features of these spectra can namely be attributed to methane absorption<sup>1,2</sup>.

The detected and assigned bands of methane in the middle and near infrared were first reviewed by Herzberg<sup>3</sup> in 1945, who made also a significant contribution to the clarification of some parts of the spectrum. The listed frequencies and assignments have been undisputed for a long time. It should be noted that these assignments were necessarily incomplete and for several frequency groups only the most probable transitions were listed within these groups, without specific assignments.

In order to account for the energy levels of tetrahedral  $XY_4$  molecules one may use three relations, all derived by the perturbation theory. The first (general) one is due to Nielsen<sup>4</sup>. Next to four harmonic frequencies,  $\omega_i$ , fifteen anharmonicity constants are at least necessary to describe the energy level scheme of this type of molecule (ten of the type  $x_{ik}$  and five of the type  $g_{ik}$ ). In order to solve the system, one therefore needs a minimum of 19 reliably assigned vibrational frequencies.

A further development in theory has been given by Hecht<sup>5</sup>. It retains the anharmonicity constant  $x_{ik}$  of the Nielsen equation, but instead of the anharmonicity constants of the  $g_{ik}$  type it introduces ten constants designated as  $G_{ik}$ ,  $T_{ik}$  and  $S_{ik}$ , describing thus the energy levels of  $XY_4$  molecules with 23 constants.

Later, Sadullaev and Sushchinskii<sup>6</sup> proposed a different form of the energy level equation, requiring next to four harmonic frequencies, only ten more anharmonicity constants.

\* Reported at the 23rd Colloquium Spectroscopicum Internationale, Amsterdam 1983 (*Spectrochim. Acta* **28B**, Supplement 1983, p. 320).

Despite the availability of calculated values of anharmonicity constants of methane required for the three mentioned formulae, there have not been published attempts to calculate the positions of the methane energy levels, except the lowest ones<sup>6,7</sup>.

The present authors have recently shown<sup>8</sup> a successful way of calculating the energy levels of a tetrahedral  $XY_4$  molecule, carbon tetrachloride, by using both the Nielsen and Sadullaev-Sushchinskii equations. Since a rather extensive number of methane near-infrared frequencies are known, it was thought of interest to try out the same method for gaseous, dissolved and liquid methane.

## EXPERIMENTAL

Methane from a natural source of a declared purity of 99.6 per cent\* was subjected to repeated ampoule-to-ampoule distillations, discarding head and tail fractions. Chilled carbon tetrachloride (E. Merck, Darmstadt, *p. a.* purity grade) was saturated with the gas immediately prior to recording the absorption spectrum. It was done in 100 mm cells with a Cary 17D spectrophotometer, keeping a cell with the pure solvent in the reference beam.

## CALCULATIONAL PROCEDURE

A finding described in a previous paper<sup>8</sup> was followed, where it was shown that the infrared-active transitions of tetrahedral  $XY_4$  molecules occur between the ground level and upper sublevels, defined by quantum numbers  $l_i$  which equal to the corresponding quantum number  $v_i$ . For example, the band of  $2\nu_3$  is a transition  $002^20 \leftarrow 0000$  instead of  $002^0 \leftarrow 0000$ . The following was established:

1) In the cases when applicable, in the Nielsen equation only combinations of anharmonicity constants  $x_{ik} + g_{ik}$  appear, making it unnecessary to derive the constants  $g_{ik}$  separately. These sums are presently designated as  $X_{ik}$ .

2) Since the frequencies  $\omega_i^0$  are defined as<sup>3b</sup>

$$\omega_i^0 = \nu_i - (x_{ii} + g_{ii}),$$

it follows from the above that  $\omega_i^0 = \nu_i - X_{ii}$ . This avoids the need to calculate the constants  $\omega_i^0$  separately and the energy level evaluation can be performed with the use of fundamentals alone. The energy-level equation can be therefore written as

$$G(v_1, v_2, v_3, v_4) = \sum_i v_i \nu_i + \sum_i X_{ii} v_i (v_i - 1) + \sum_{i \neq k} X_{ik} v_i v_k. \quad (1)$$

## DERIVATION OF ANHARMONICITY CONSTANTS

The accessible methane spectrum does not contain a sufficient number of bands belonging to transitions to levels surely unperturbed by resonance in order to allow derivation of a complete set of anharmonicity constants. A straightforward

\* For the gas and its analysis the authors are indebted to Mr. Petar Ristić of the Nafagas Laboratory, Novi Sad.

derivation can be done only for  $X_{22}$ ,  $X_{23}$ ,  $X_{24}$  and  $X_{44}$ . The influence of resonance can be avoided by taking sums of resonating levels which by definition equal to the sums of unperturbed ones. In such a way the sums  $X_{14} + X_{34} = -14.6 \text{ cm}^{-1}$  and  $X_{13} + 2 X_{33} = -108.5 \text{ cm}^{-1}$  were obtained using sums of the diads (1001)/(0011) and (1010)/(0020)\*.

On the other hand, the sequence of bands belonging to the transitions ( $v_1 0 1 0$ ) has been identified by Giver<sup>1</sup> up to  $v_1 = 8$ . The spacings  $\Delta v$  between the members of it can be expressed as

$$\Delta v = v_1 + 2v_1 X_{11} + X_{13} \quad (2)$$

and a least-squares fit yields the two involved constants. A negligible influence of resonance is assumed here, as it will be discussed later.

According to both the theory of Sadullaev and Sushchinskii<sup>6</sup> and the finding of Jones and McDowell<sup>7</sup>, the constants  $x_{12}$  and  $x_{14}$  equal zero. Since  $g_{12}$  and  $g_{14}$  do not participate in the energy-level equation ( $l_t = 0$ ), the constants  $X_{12}$  and  $X_{14}$  are also zeros. This allows a derivation of the complete set of required constants shown in Table I.

TABLE I. Fundamental frequencies and anharmonicity constants of gaseous  $\text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$  used in the calculations ( $\text{cm}^{-1}$ )

Constant	$\text{CH}_4$	$\text{CD}_4$	Constant	$\text{CH}_4$	$\text{CD}_4$
$\nu_1$	2916.5	2107.8	$X_{14}$	0	0
$\nu_2$	1533.3	1092.2	$X_{22}$	- 0.8	- 0.4
$\nu_3$	3019.2	2258.6	$X_{23}$	- 2.6	- 1.4
$\nu_4$	1310.8	996.0	$X_{24}$	-13.8	- 7.4
$X_{11}$	-56	-28	$X_{33}$	-20.8	-11.4
$X_{12}$	0	0	$X_{34}$	-14.6	- 8.2
$X_{13}$	-67	-35	$X_{44}$	- 3.7	- 2.1

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Gaseous methane*

In Table II the recorded band frequencies of gaseous methane up to  $14640 \text{ cm}^{-1}$  are listed corresponding mostly to Herzberg's review<sup>3</sup>, but with updated frequency values when available. The assignments are due generally to Herzberg. Columns 4 to 6 of the Table contain calculated frequencies taken from literature<sup>6,7,9</sup>. The last column shows the presently calculated frequencies according to Eq. (1) and Table I data.

In spite of the fact that the calculation yields unperturbed frequencies which are not expected to match most of the recorded ones, it is quite obvious that some of the old assignments should be revised. The first one is the band recorded at  $5861 \text{ cm}^{-1}$  which has been assigned as (0111)<sup>3</sup>, while no place is given for (1010). This transition should be quite prominent in the spectrum, especially when con-

\* In the following this way of designation means a transition from the ground state, e. g. (1001) stands for  $1001 \leftarrow 0000$ .

TABLE II. Observed and calculated vibrational frequencies of gaseous methane (transitions from ground level),  $\text{cm}^{-1}$ 

Frequency	Reference to frequency measurement	Assignment <sup>a</sup>		Calculated			
		Herzberg <sup>3</sup> <sup>a</sup>	This work	Ref. 7	Ref. 6	Ref. 10	This work <sup>b</sup>
1310.8	13	0001		1303.8	1309	1308.4	1310.8*
1533.3	13	0100		1533.7	1538	1532.4	1533.3*
2614.2	14	0002		2595.6	2608	2604.1	2614.2*
2830.3	15	0101		2826.3	2847		2830.3*
2916.5	16	1000		2916.3	2929	2920.9	2916.5*
3019.2	10	0010		3018.5	3023.5	3022.5	3019.2*
3065.1	15	0200			3071	3056.9	3065.1*
4123	3	0102					4120
4223.5	17	1001		4220.1	4238	4235.4	4227 }*
4319.2	18	0011		4310.3	4322.5	4324.8	4315 }*
4549.9	19	0110		4537.2	4561.5	4547.5	4549.9*
5585	3	0012					5604
5775	3	1101					5747
5861	3	0111	1010	5869.8 <sup>c</sup>	5880.5 <sup>c</sup>		(5832) <sup>b</sup> 5869 }*
6004.6	20	0020		6002.0	6007	5983.7	5997 }*
7514	3	0120					7525
8421	3	2002	1012				(8335) 8454
8604	3	0022	2010				(8553) 8606*
8807	3	2010	1020				(8606) 8779
8900	3	1020	0030				(8779) 8933
9047	3	0030	0220				(8933) 9051
10114	3		2110				10140
10300	3		1120				10310
			0130				10460
11220	9		3010				11230*
			2020				11450
11600	9		1030				11650
11885	3		0040				11830
12755	3		3110				12760
			2120				12980
			1130				13170
			0140				13350
13750	9		4010				13750*
			3020				14010
14220	9		2030				14250
			1040				14480
14640	9		0050				14680

\* Frequencies or their sums used to set the system of anharmonicity constants. a) Levels connected by brackets are very probably in resonance. b) Figures in parentheses refer to calculations of frequencies of levels referring to the old assignment (left-hand column). c) Values calculated for the level 1010.

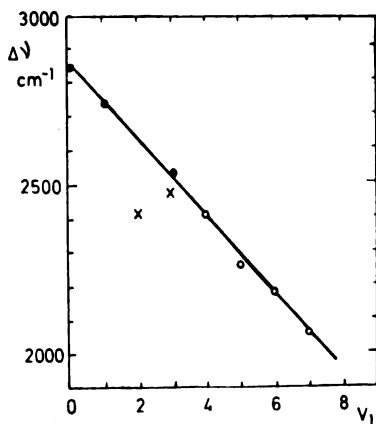


Fig. 1. Spacings,  $\Delta\nu$ , between bands of the sequence  $(\nu_1 010)$  against the vibrational quantum number  $\nu_1$  of the lower level. Open circles are assignments of Giver<sup>1</sup>, crosses the ones of Herzberg<sup>3</sup>, and full circles of this paper.

sidering the finding<sup>1</sup> that all the transitions beginning with (3010) up to (8010) have been located in the spectrum. In connection with this, the band at  $8604 \text{ cm}^{-1}$  could not possibly correspond to (0022), but to (2010). The two proposed changes

appear also quite convincingly when the spacings,  $\Delta\nu$ , between the members of this sequence are plotted against  $\nu_1$ , as shown in Fig. 1. The old assignments are marked by crosses in the diagram.

Further, if  $8604\text{ cm}^{-1}$  belongs to the transition (2010), the places of other associated transitions, (1020) and (0030), should be shifted, as shown in Table II.

#### *Dissolved and liquid methane*

A further check of the calculation was extended both to dissolved and liquid methane. In the former case the available data are rather scant. Next to the presently recorded band group of the  $\text{CCl}_4$  solution in the  $4200$  to  $4500\text{ cm}^{-1}$  region, another one of a liquid argon solution in the  $5500$  to  $6300\text{ cm}^{-1}$  region has been published by Pavlushkov and Shchepkin<sup>20</sup>. For liquid methane two studies are available. The first one with a low-resolution spectrum of Corin and Herry<sup>10</sup> from 1936, and another, more recent one due to Ramaprasad *et al.*<sup>2</sup> aimed unfortunately only toward band strength determination.

In the  $\text{CCl}_4$  solution of methane, bands due to the (1001)/(0011) diad could be readily identified at  $4202$  and  $4299\text{ cm}^{-1}$ . The calculation (with fundamentals taken as  $2907$ ,  $1533$ ,  $3008$  and  $1303\text{ cm}^{-1}$  and anharmonicity constants of Table I) yielded in very good agreement  $4210$  and  $4300\text{ cm}^{-1}$ . Other two bands at  $4390$  and  $4517\text{ cm}^{-1}$  of smaller intensity could not be identified with certainty.

In the liquid argon solution of Pavlushkov and Shchepkin<sup>20</sup> four bands have been recorded at  $5580$ ,  $5612$ ,  $5810$  and  $6002\text{ cm}^{-1}$ . Their assignment was (0202), (0012), (0111) and (0020) respectively. Our calculation with dissolution shifts of the fundamentals (zero-order frequencies) reported by the above authors, yield full agreement with the last two band assignments [(0111) =  $5822\text{ cm}^{-1}$  and (0020) =  $5988\text{ cm}^{-1}$ ]. The first two rather closely lying bands appear to belong to (0202) and (0012) but in a reversed order [(0012) =  $5588\text{ cm}^{-1}$  and (0202) =  $5612\text{ cm}^{-1}$ ]\*. It is somehow surprising that the band of (1010), expected at about  $5860\text{ cm}^{-1}$ , did not appear in this spectrum.

When dealing with spectra of methane dissolved in non-polar solvents, the appearance of "rotational wings" is expected to occur<sup>21</sup>. Sometimes it is rather difficult to distinguish regular vibrational bands from the wings. There seems to be no reason why the same should not appear in liquid methane, but to our knowledge no mention has been made of it.

In liquid methane the overtone (0002) has been found by Orlova *et al.*<sup>11</sup> at  $2585 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ , while the calculation (with fundamentals taken as  $2905$ ,  $1533$ ,  $3010$  and  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) yields  $2590\text{ cm}^{-1}$  in good agreement. A lone doublet band has been recorded by Ramaprasad *et al.*<sup>2</sup> at about  $5095$  and  $5155\text{ cm}^{-1}$ . The authors assign the latter band to  $4\nu_4$  while for the former no explanation has been given. Our calculation yields for (0004)  $5156\text{ cm}^{-1}$  in perfect agreement with the latter figure. No transition could, however, be ascribed to the first (less intense) band. It could be either a result of splitting of the level 0004 or just an impurity. A similarly shaped doublet has been detected at roughly  $3000\text{ cm}^{-1}$  higher frequencies,

\* If the band of (0012) appears in the gas<sup>3</sup> at  $5585\text{ cm}^{-1}$  (which is in agreement with our calculation too), the assignment of the  $5612\text{ cm}^{-1}$  band to it, with a positive dissolution shift, does not seem reasonable.

i. e. at about 8052 and 8094  $\text{cm}^{-1}$ , which can be readily ascribed to (1004) and (0014) respectively (calcd. 8061 and 8107  $\text{cm}^{-1}$ ). Further, a band is seen at about 10900  $\text{cm}^{-1}$ , belonging most probably to unresolved (2004) and (1014) (calcd. 10850 and 10950  $\text{cm}^{-1}$  respectively).

A band group in the liquid has been recorded<sup>2</sup> in the 9600 to 10400  $\text{cm}^{-1}$  region. It is an obvious overlapping of many bands with two distinct maxima at about 9870 and 10090  $\text{cm}^{-1}$ . The latter is most probably dominated by (2110) (calcd. 10110  $\text{cm}^{-1}$ ) but no consistent picture could be obtained both for the frequency and intensity distribution of the rest of the bands. Other recorded band groups, extending into the visible region<sup>2</sup>, display an increasingly poorer resolution, obviously due to overlapping of many bands. Maxima of these bands appear at about 11250, 13730 and 16100  $\text{cm}^{-1}$  indicating the domination of the sequence ( $\nu_1010$ ), similar to the gaseous spectrum. [Calculated figures: (3010)=11190  $\text{cm}^{-1}$ , (4010)=13690  $\text{cm}^{-1}$  and (5010)=16080  $\text{cm}^{-1}$ , in reasonable agreement with the above figures].

### *Deuteromethane*

An independent check on the  $\text{CH}_4$  calculation may be made by use of known  $\text{CD}_4$  data. The  $\text{CH}_4$  anharmonicity constants can be recalculated for the isotope effect using the relation<sup>7</sup>

$$X'_{ik} = \frac{\omega'_i \omega'_k}{\omega_i \omega_k} X_{ik}$$

where the primed quantities refer to deuteromethane. As an approximation, the fundamentals instead of the zero-order frequencies ( $\omega$ ) were used. The derived anharmonicity constants are shown in Table I, while the values of the fundamentals are experimental values as given in Ref. 6. The results are shown in Table III. They are rather satisfying.

TABLE III. Vibrational frequencies of  $\text{CD}_4$

Transition	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	exp.*	calcd.
2000	—	4157
0200	—	2184
0020	4496.4	4494
0002	1986.8	1988
1100	—	3200
1010	4331	4330
1001	3105	3104
0110	3338	3349
0101	2084	2081
0011	3255	3246
0030	—	6707
2010	—	6343
3010	—	8298

\* Ref. 6

*Influence of resonance*

At the present level of approximation the calculation yields necessarily energies of levels unperturbed by quantum mechanical resonance. Since the resonance is very probable between levels being of the same symmetry species, a question arises about the magnitude of the resonance shifts. The general feeling is that this influence is not particularly great. This can be illustrated when considering, for example, the suspected resonating diad (1010)/(0020):

Level	Observed	Calculated	Difference
1010	5861	5869	+8 cm <sup>-1</sup>
0020	6005	5997	-8 cm <sup>-1</sup>

meaning that the influence of the resonance does not play a significant role even though the resonance interaction constant  $|W|$  has here a medium magnitude of about 30 cm<sup>-1</sup>\*. The small shifts are obviously a result of a relatively large spacing between unperturbed levels.

Another judgment about the intensity of the resonance shifts can be obtained from the analysis of spacings of levels belonging to the sequence ( $v_1$ 010), shown in Fig. 1. These levels are first members of suspected resonating groups of the general formula  $v_1$ 010/( $v_1-1$ )020/( $v_1-2$ )030... The resonance intensity is expected to increase with the increase of  $v_1$ . If this actually occurs, a non-linear relationship should be found between the spacings,  $\Delta v$ , and  $v_1$ , and eq. (2) would not be applicable. Since a linear relationship exists, within the experimental uncertainties, one may ascribe the decrease of spacings solely to anharmonicity.

## CONCLUSIONS

The simplified energy-level relation given by eq. (1) yields a satisfactory agreement with the observed band frequencies of gaseous CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> and of methane in dissolved and liquid states.

Resonance does not seem to have a significant influence on the energy levels of methane.

When recording and analysing the methane spectra one should be aware of the relatively very low absorption power of this compound. The most likely impurity, ethane, has, for example, one order of magnitude more intense absorption than methane<sup>22</sup>; in addition it displays bands in the same regions.

\* It should be noted that the theoretically derived value of this constant<sup>20</sup> is -67 cm<sup>-1</sup>.



## ИЗВОД

## ВИБРАЦИОНИ СПЕКТАР МЕТАНА. ДЕЛИМИЧНА ИЗМЕНА АСИГНАЦИЈЕ

СЛОБОДАН В. РИБНИКАР и СТОЈАН Р. СТОЈКОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, бр. 550, 11001 Београд*

Предложена је поједностављена једначина за израчунавање положаја енергетских нивоа тетраедарских молекула типа  $\text{XY}_4$ . Проверена је према фреквенцијама трака гасовитих  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  као и метана у растворима и у течном стању. За шест трака  $\text{CH}_4$  предложена је измена порекла прелаза (асигнације). Резонанција међу нивоима изгледа да нема значајнијег утицаја на облик спектра.

(Примљено 6. децембра 1983)

## REFERENCES

1. L. P. Giver, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **19**, 311 (1978)
2. K. R. Ramaprasad, J. Caldwell, D. S. McClure, *Icarus* **35**, 400 (1978)
3. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York 1945, a) p. 308 and references therein, b) p. 211
4. H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **60**, 794 (1941)
5. K. T. Hecht, *J. Mol. Spectry* **5**, 355 (1960)
6. B. L. Sadullaev, M. M. Sushchinskii, *Opt. Spektroskopiya* **23**, 46 (1967)
7. L. H. Jones, R. S. McDowell, *J. Mol. Spectry* **3**, 632 (1959)
8. S. R. Stojković, S. V. Ribnikar, *Glasnik Hem. društva Beograd* **45**, 29, 309 (1980)
9. D. L. Gray, A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979)
10. C. Corin, J. Herry, *Compt. Rend.* **202**, 41 (1936)
11. N. D. Orlova, L. A. Pozdnyakova, *Opt. Spektroskopiya* **44**, 924 (1978)
12. D. L. Gray, A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **32**, 1609 (1976)
13. P. Lepage, R. Saint-Loup, *J. Phys. Letters* **40** (4) 63 (1979)
14. J.-P. Champion, G. Pierre, H. Berger, J. Cadot, *J. Mol. Spectry* **79**, 291 (1980)
15. A. Owyong, C. W. Patterson, R. S. McDowell, *Chem. Phys. Letters* **59**, 156 (1978); **61**, 636 (1979)
16. B. Bobin, *J. Phys Letters* **35**, 121 (1974)
17. B. Bobin, G. Guelachvili, *Ibid.* **39**, 33 (1978)
18. J. C. Hilico, *Ibid.* **31**, 289 (1970)
19. B. Bobin, *Ibid.* **33**, 345 (1972)
20. I. V. Pavlushkov, D. N. Shchepkin, *Opt. Spektroskopiya* **51**, 749 (1981)
21. J. Lascombe, P. V. Huong, M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. France* 1175 (1959)
22. L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krainov, "Kolebatel'nye Spektry Mnogoatomnykh Molekul", Nauka, Moscow 1970, pp. 157, 165.

## THEORETICAL INVESTIGATION OF THE BACKGROUND BAND INTENSITY IN GRAPHITE ARC BURNING IN AIR

JELENA RADIĆ-PERIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 14 December 1983)

Optimum temperatures for the emission of some bands of  $C_2$ , CN, CO and  $C_3$  molecules as well as band intensities at temperatures arising in the graphite arc are calculated. These molecules produce the background band spectra in the graphite arc.

This paper is directly connected with earlier papers concerning the investigation of the influence of added ("third") substances (fluorine) on a d. c. arc freely burning between graphite electrodes in air, and thus on the spectral line intensities of the elements to be determined<sup>1-4</sup>. The detection of elements in traces in the arc plasma is considerably influenced by the spectral background intensity. The background in this type of arc is chiefly caused by the band emission besides continuous emission. The presence of the third substance in the arc could cause a change in the plasma composition and plasma parameters (temperature, electron density etc.) and therefore a change in band background intensity.

In this work the optimum temperatures for the emission of some bands of  $C_2$ , CN, CO and  $C_3$  molecules as well as band intensities under temperature conditions in the graphite arc are calculated. The radiation of  $C_2$ , CN, etc. produce the background band spectra in the graphite arc.

### RESULTS

#### *Optimum temperatures*

The intensity of radiation emitted by a species  $j$  in the plasma is proportional to the product  $p_j \exp(-\varepsilon_q/kT)$  where  $p_j$  is the partial pressure of species  $j$  (either  $C_2$ , CO or  $C_3$  in this paper),  $\varepsilon_q$  the excitation potential,  $k$  the Boltzmann constant and  $T$  the absolute temperature. To determine optimum temperatures for the emission of the molecular bands appearing in the arc, the products  $p_j \exp(-\varepsilon_q/kT)$  are calculated in the temperature range between 2000 and 6000 K. Partial pressures of CN, CO,  $C_2$  and  $C_3$  in gas mixtures with constant N/O ratio (0.79/0.21) with 1% C, for different temperatures are taken from ref. 1. This gas mixture reproduces the plasma composition of a graphite arc freely burning in air. The values of the excitation potentials of the relevant molecular bands are listed in Table I<sup>5</sup>. A plot of the product  $p_j \exp(-\varepsilon_q/kT)$  as a function of temperature is presented in Fig. 1.

TABLE I

Molecule	Electronic transition	$\epsilon_q/\text{eV}$
CN	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	3.19
C <sub>2</sub>	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$	2.39
CO	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$	8.06
C <sub>3</sub>	$^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	3.06

The existence of a maximum of the curve at certain temperature indicates the optimum temperatures for the emission of the corresponding band. From Fig. 1

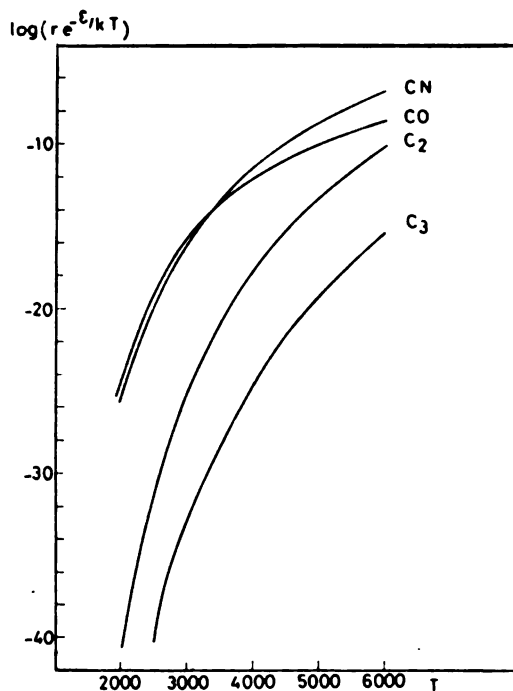


Fig. 1. Temperature dependence of  $\log p \times \exp(-\epsilon_q/kT)$  for CN, C<sub>2</sub>, CO and C<sub>3</sub>.

it is obvious that optimum temperatures for the relevant electronic transitions of CN, CO, C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> all exceed 6000 K and consequently that the band emission of these molecules originate predominantly from the arc core.

#### *Band intensities*

Assuming no axial dependence of radiation density, the intensity values proportional to the measured spectral band intensity in a usual spectrochemical analysis are obtained integrating the radial intensity distribution over the arc radius. In our calculation, the arc was treated as a cylinder of radius  $R$  and height  $l$ . The partial pressure of species  $j$  ( $j = \text{CN, CO, C}_2, \text{C}_3$ ) is a function of temperature.

Since the temperature is a function of coordinates of the chosen volume element,  $p$  is also the function of coordinates:  $p_j(r, \varphi, z) \approx p_j(r)$ . After integration over  $\varphi$  and  $z$ , the integrated radiation  $I_{jq}$  of a given band  $q$ , of the observed molecule  $j$ , can be obtained<sup>1</sup>:

$$I_{jq} \sim 2\pi l \cdot C_{jq} \int_0^R p_j \exp(-\varepsilon_q/kT) r dr \quad (1)$$

where  $\varepsilon_q$  is the excitation potential and  $C_{jq}$  includes the transition probability from the state  $q$  to the ground state.  $I_{jq}$  can be obtained by numerical integration of eq. (1). On the basis of the experimentally determined temperature distributions and

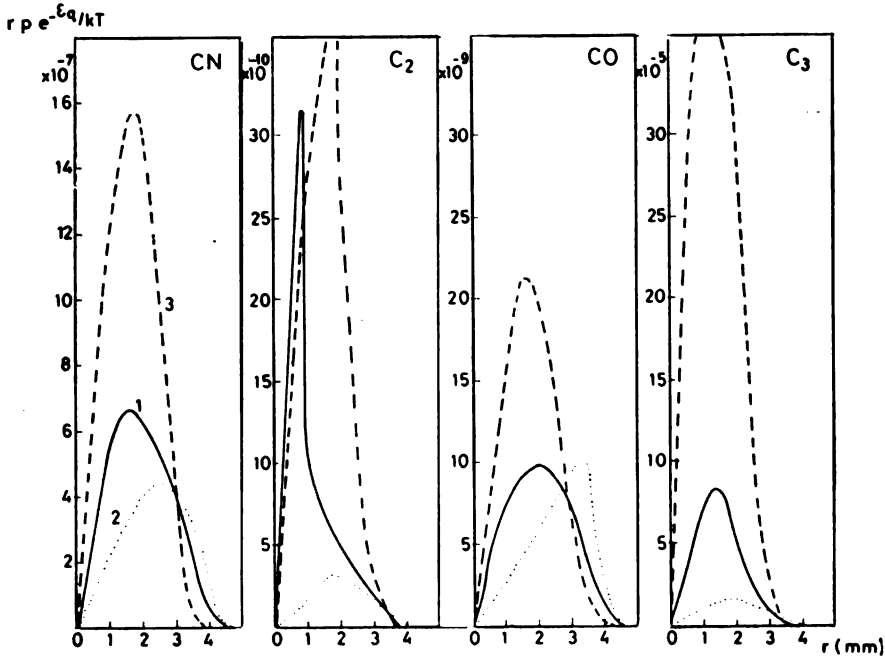


Fig. 2. Radial distributions of products  $r p_j \exp(-\varepsilon_q/kT)$ ,  $j = \text{CN}, \text{C}_2, \text{CO}$  and  $\text{C}_3$ ; full line:  $T(r)-1$ , dotted line:  $T(r)-2$ , dashed line:  $T(r)-3$  from Fig. 3.

calculated plasma composition in the arc, the values of  $r p_j \exp(-\varepsilon_q/kT)$  for  $\text{C}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{C}_3$  are calculated and presented as a function of  $r$  in Fig. 2. The surface bounded by the curves is proportional to  $I_{jq}$ . Each single curve of the three presented, for each molecule, in Fig. 2 is related to the particular temperature distribution in the arc<sup>4</sup>, Fig. 3. Curve 1 of Fig. 3, corresponds to the radial temperature distribution for a 9A d. c. arc freely burning between the graphite electrodes; Curve 2 represents the arc in the presence of 0.01% Ca; Curve 3 represents the arc with 0.1% F and a small amount of Ca (0.0001%).

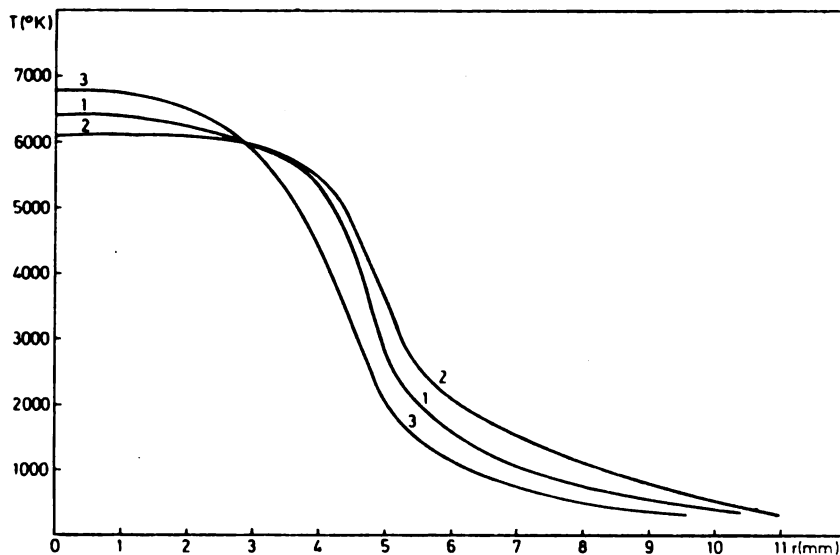


Fig. 3. Radial temperature distributions. 1: graphite arc in air; 2: graphite arc in air with 0.01% Ca; 3: graphite arc in air with 0.1% F.

#### DISCUSSION

The influence of temperature and radial temperature distribution in the arc on band intensities of  $C_2$ , CN, CO and  $C_3$  molecules is shown in Fig. 2. In Table II band intensities are presented for each of the three temperature distributions,

TABLE II

Molecule	$I_{jq}$		
	$T(2)-3$	$T(r)-1$	$T(r)-2$
$C_2$	7.4	3.9	1.0
CN	3.6	1.3	1.0
CO	1.7	1.1	1.0
$C_3$	19.7	3.5	1.0

taking the intensity for  $T(r)-2$  (the lowest temperature at the arc centre) as one. It is obvious that the high temperature conditions are very convenient for the formation of  $C_2$ , CN, CO and  $C_3$  molecules and their band spectra, and because of that the highest band intensity for  $T(r)-3$  (the highest temperature at the arc centre). These results are in accordance with the reduction of  $C_2$ , CN band intensities, experimentally observed<sup>6</sup>, when the arc temperature is lowered by the addition of an easily-ionized substance, in our case the arc with Ca.

To calculate the real value of band intensity it is necessary to take into account the transition probabilities.  $C_{jq}$  from eq. (1) is proportional to  $g_q A_{qp}$ , where  $g_q$  is the statistical weight of the upper  $q$  state and  $A_{qp}$  is the Einstein probability for

the spontaneous emission from  $q \rightarrow p$ . In Table III the literature values<sup>7-10</sup> of the life times  $\tau$  of the excited states and the Einstein transition probabilities  $A$  for electronic transitions of  $C_2$ , CN, CO and  $C_3$  molecules are given.  $A$  is reciprocal to  $\tau$  in the simple case of unique transition.

TABLE III

Molecule	$\tau$ (ns)	$A$ ( $10^7 s^{-1}$ )	$gA$ ( $10^7 s^{-1}$ )
$C_2$	170 <sup>7</sup>	0.59	3.5
CN	60 <sup>8</sup>	1.6	3.2
CO	9.4—10.7	10.3 <sup>9</sup>	20.6
$C_3$	200 <sup>10</sup>	0.5	1.0

The band intensity can be determined by multiplying the integrated products  $p_j r \exp(-\epsilon_q/kT)$  by  $g_q A_{qp}$ . With 1% C in plasma, which reproduces a usual situation in graphite arc<sup>6</sup>, the integrated values of  $p_j r \exp(-\epsilon_q/kT)$  for  $C_2$  and CO have the same order of magnitude  $10^{-8}$ — $10^{-9}$ , CN about  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  and  $C_3$   $10^{-13}$ — $10^{-14}$  atm mm<sup>2</sup>. The values for  $gA$  of  $C_2$  and CN are very close to one another since the value for  $gA$  of CO is six times higher compared to the value

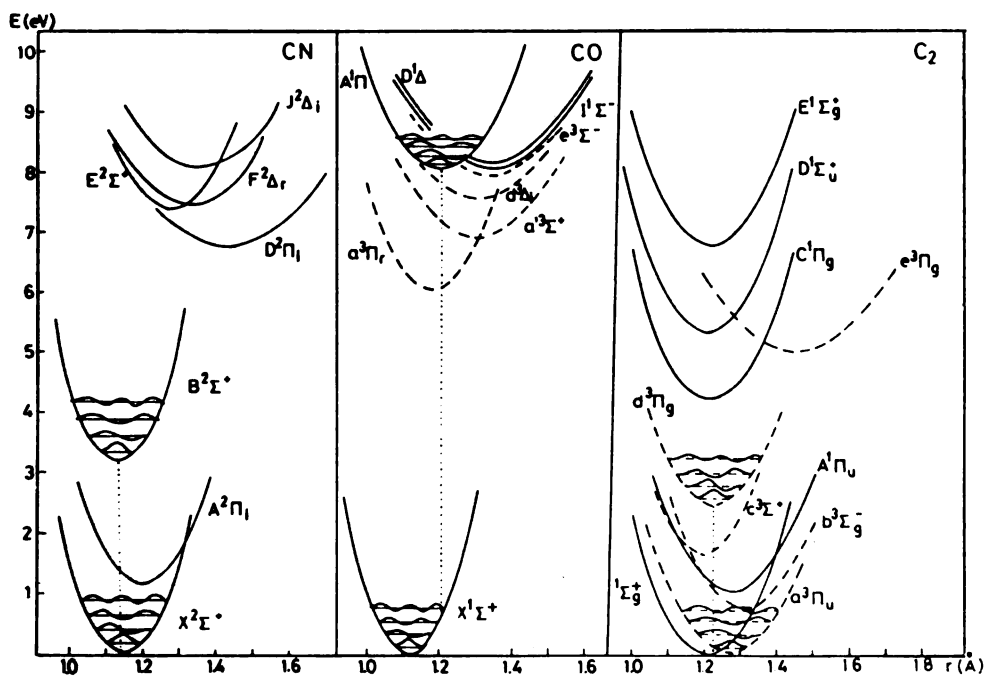


Fig. 4. Electronic states of CN,  $C_2$ , and CO molecules. Vibrational levels and wave functions for electronic states relevant for the transitions observed in the arc are indicated.

of  $C_2$  and CN. On the basis of these facts a comparable band radiation intensity can be expected in the arc from CN,  $C_2$  and CO molecules. The graphite arc, as it is experimentally found, is a suitable excitation source for certain CN and  $C_2$

bands. However, the relevant emission of CO from the graphite arc is very weak<sup>5</sup>. The possible explanation could be in the fact that the equilibrium C—O distances of the ground and electronic excited states are rather different. Because of that a longer band progression is expected with the bands having relatively small intensities, Fig. 4. The emission band intensity of C<sub>3</sub> is expected to be very low in the arc with 1% C in the plasma, but would be appreciably higher for higher concentrations of carbon because of the cubic dependence of the C<sub>3</sub> concentration on the concentration of carbon.

The potential curves in Fig. 4 are constructed using the molecular constants given in ref. 7 and assuming the harmonic approximation. On the basis of this figure the appearance of B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> of CN, A<sup>1</sup>Π→X<sup>1</sup>Σ of CO and d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>→a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> of C<sub>2</sub> in the graphite arc can be explained. The vibrational levels and wave functions for these states are also indicated. Other transitions allowed according to dipole and spin selection rules are either in the IR region (as b<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>→a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) or with too small transition probability<sup>7</sup> (as A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>→X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) of C<sub>2</sub> or originate from a lowly populated upper state (as C<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>→A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) of C<sub>2</sub>.

## ИЗВОД

## ТЕОРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ИНТЕНЗИТЕТА ТРАКАСТОГ ДЕЛА ПОЗАДИНСКОГ ЗАЦРЊЕЊА У ГРАФИТНОМ ЛУКУ КОЈИ СЛОБОДНО ГОРИ У ВАЗДУХУ

ЈЕЛЕНА РАДИЋ-ПЕРИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд*

Израчунате су оптималне температуре за емисију трака C<sub>2</sub>, CN, CO и C<sub>3</sub> молекула. Под температурским условима који владају у графитном луку који слободно гори у ваздуху одређени су интензитети ових трака које дају битни део позадинског зацрњења у графитном луку.

(Примљено 14. децембра 1983)

## REFERENCES

1. J. Radić-Perić, M. Perić, *Spectrochim. Acta* **35B**, 297 (1980)
2. J. Radić-Perić, V. Vukanović, M. Perić, M. Rekalic, *Ibid.* **35B**, 307 (1980)
3. J. Radić-Perić, *Ibid.* **38B**, 1021 (1983)
4. J. Radić-Perić, *Ibid.* **38B**, 1031 (1983)
5. P. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman and Hall, London 1976
6. P. W. J. M. Boumans, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts, London 1966
7. K. P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co., New York 1979
8. C. K. Luk, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **58**, 2153 (1973)
9. M. J. Mumma, E. J. Stone, E. C. Zipf, *Ibid.* **54**, 2627 (1971)
10. K. H. Becker, T. Tatarczyk, J. Radić-Perić, *Chem. Phys. Letters* **60**, 502 (1979).

## INVESTIGATION OF URANIUM(VI) AND MERCURY(II) COMPLEXES WITH MONOHYDROXYBENZENE

DRAGAN S. VESELINOVIĆ and DUŠAN L. MALEŠEV\*

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and\* Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, P. O. Box 146, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 19 November 1983)

It was found by spectrophotometric and pH-metric measurements that uranyl ions and monohydroxybenzene form complexes  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  and  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  in the region  $2.0 \leq \text{pH} \leq 2.5$  and  $3.0 \leq \text{pH} \leq 4.0$ , respectively. The stability constant of the first complex  $\log K_1 = 9.62$ , was determined by the Job, Bent-French and Sommer methods, at the ionic strength of  $\mu = 0.54$ , at room temperature ( $\approx 20^\circ$ ). The stability constant of the second complex,  $\log \beta_2 = 13.2$ , was determined by using the pH-metric method according to Job, at the ionic strength  $\mu = 0$  and at  $20 \pm 0.5^\circ$ . Composition and stability constants of mercury-monohydroxybenzene complexes were also determined by using the pH-metric method according to Job. Two complexes,  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  and  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  are formed in the interval  $3.2 \leq \text{pH} \leq 3.6$ , at the temperature  $20 \pm 0.5^\circ$ , with the stability constants  $\log K_1 = 6.22$  at  $\mu = 0.30$ ,  $\log K_2 = 7.01$  at  $\mu = 0.25$  and  $\log \beta_2 = 10.8$  at  $\mu = 0$ .

Uranyl — monohydroxybenzene complexes have already been investigated. Nageswara and Raghava<sup>1</sup> established the formation of a 1 : 1 complex. They also recorded the absorption spectrum of this complex with two characteristic maxima at 420 and 480 nm.

Bartušek and Ružičkova<sup>2</sup> investigated the uranium — monohydroxybenzene complex by using potentiometric methods and have found that a  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  complex with the stability constant  $\log K_1 = 3.80$  is formed at  $\text{pH} > 0.4$ . No data have been found in the literature on complex compounds of mercury and monohydroxybenzene.

### EXPERIMENTAL

Measurements were performed by using spectrophotometers Beckman DU-2 and Unicam SP 8000 with 1 cm quartz cells.

For pH-metric measurements pH-meters Radiometer pHM 28 and pH 26 were used.

The reagents used were: monohydroxybenzene,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$ , Merck, all *p. a.*,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  and potassium biphthalate, Fluka AG, *p. a.*,  $\text{HgCl}_2$  and  $\text{KNO}_3$ , Lafoma, *p. a.* and buffer solutions S 1001 and S 1231, Radiometer.



## RESULTS

*Determination of the composition and stability constants of uranyl — monohydroxybenzene complexes by spectrophotometry*

The absorption spectra of uranyl nitrate and monohydroxybenzene solution mixture, uranyl nitrate solution and monohydroxybenzene solution were measured. Measurements were performed at pH=2.5, 3.0, 3.5, 4.0 and 4.5, and room temperature ( $\approx 20^\circ$ ). The colour of the complex disappeared at pH<2, and at pH=4.5 a dark precipitate appeared due to hydrolysis of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions. For the same reason the increase of pH caused the change of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  spectra and shifting of the band maximum from 410 nm (pH=2.5) to 420 nm (pH=4.5).

Figure 1 shows the spectrophotograms of uranyl nitrate and monohydroxybenzene mixture at different pH values. Uranyl nitrate solutions of the same concentration as that of the mixture with monohydroxybenzene were used as

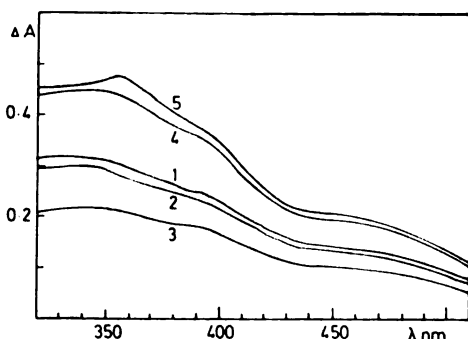


Fig. 1. Spectrophotograms of solutions: 1. 0.01 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —0.4 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (pH=2.5), 2. 0.005 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —0.2 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (pH=3.0), 3. 0.0025 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —0.1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (pH=3.5), 4. 0.0025 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —0.1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (pH=4.0), 5. 0.0025 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —0.1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (pH=4.5), Reference:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

reference. The absorbance of monohydroxybenzene being negligible in the spectral region above 300 nm, the spectra in Fig. 1 belong only to uranyl-monohydroxybenzene complexes. These spectra have two wide bands in the regions of about 350 nm and 460 nm. From pH=2.5 to 4.0 positions of the maxima remain unchanged, while at pH=4.5 one characteristic maximum appears at 355 nm, probably due to the effect of hydrolysis of the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion bound in the complex.

On the basis of the spectra presented in Fig. 1 the composition of the complexes was investigated by using suitable spectrophotometric methods in the spectral region 470—500 nm, where only these complexes absorb.

The composition of the uranyl complexes was determined by using the Job<sup>3</sup> method. Figure 2a shows the Job curves for the solution mixtures prepared from  $x$  cm<sup>3</sup> of 0.2 mol/dm<sup>3</sup> uranyl nitrate solution and  $(10-x)$  cm<sup>3</sup> of 0.2 mol/dm<sup>3</sup> monohydroxybenzene solution at pH=2.0 and at the ionic strength  $\mu=0.54$ ;  $\Delta A$  is the difference between absorbances of the prepared solution mixture and of the uranyl nitrate solution of the same concentration, and  $n_V$  — the molar ratio of uranyl nitrate. The monohydroxybenzene in the complex being in the ionic state, the Job curve maximum  $n_{\text{max}}=0.5$ , points to the formation of the complex  $\text{UO}_2^{2+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- = 1 : 1$ , and the inflection at  $n_V=0.33$  indicates presence of the complex  $\text{UO}_2^{2+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- = 1 : 2$ . Fig. 2b shows the Job curves for 0.05 mol/dm<sup>3</sup> solution mixture

of uranyl nitrate and monohydroxybenzene at  $\text{pH}=4.0$  and at the ionic strength  $\mu=0.15$ . The curve maximum,  $n_{\text{max}}=0.33$  corresponds to the formation of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex. The inflexion at  $n_{\text{U}}=0.5$  indicates formation of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^{+}$  complex.

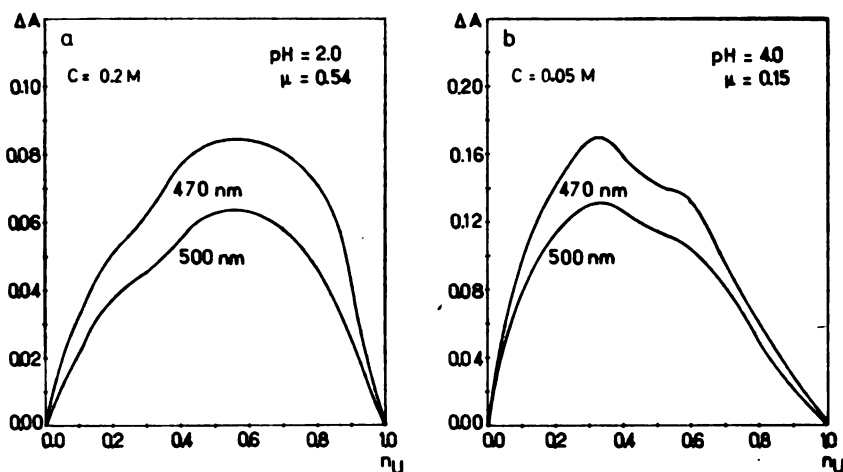


Fig. 2. The Job curves used for determination of the composition of uranyl-mono-hydroxybenzene complexes.

Composition of the uranyl-mono-hydroxybenzene complex at  $\text{pH}=2.5$  and  $\mu=0.3$  was also determined by employing the Bent-French method<sup>4</sup>. Solutions with different concentrations of uranyl nitrate ( $0.02\text{--}0.10\text{ mol/dm}^3$ ) and with constant concentration of monohydroxybenzene ( $0.25\text{ mol/dm}^3$ ) were prepared. Absorbances of these solutions were measured using uranyl nitrate solution of corresponding concentration as a reference. Fig. 3a shows the dependence of absorb-

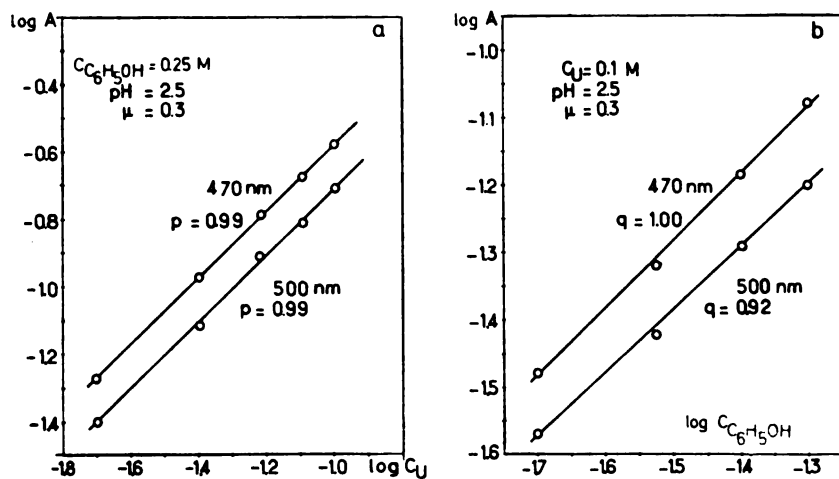


Fig. 3. Spectrophotometric determination of uranyl-mono-hydroxybenzene complex composition by the Bent-French method: a) determination of the number of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions in the complex, b) determination of the number of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  ions in the complex.

ances of these solutions on uranyl nitrate concentration. The slope,  $p=1$ , indicates the participation of one  $\text{UO}_2^{2+}$  ion in the formation of the complex.

In order to determine the number of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  ions in the complex,  $q$ , absorbances of solutions with different concentrations of monohydroxybenzene (0.02—0.05 mol/dm<sup>3</sup>) and with constant concentration of uranyl nitrate (0.1 mol/dm<sup>3</sup>) were measured using 0.1 mol/dm<sup>3</sup> uranyl nitrate solution as a reference. The obtained results are presented in Fig. 3b. The slope,  $q=1$  points, as well as  $p=1$ , to the formation of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  complex.

These results are in good agreement with those obtained by the Job method which show formation of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  complex in the region  $2.0 \leq \text{pH} \leq 2.5$ .

General equations established for the relative and concentration stability constants of the complex with monohydroxybenzene in the ionic form,  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ , have been given, in a previous paper<sup>5</sup>.

Partial relative stability constant  $K'_1$  of the complex  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  was determined by the Sommer<sup>6</sup> method for calculation the points from the Job curves presented in Fig. 2a. Because of the deformation of the inflection on the left hand side of the curve, caused by the presence of  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  in that region of molar ratios, only the points near the maximum on the right hand side of the curve were used for calculation.

The partial concentration stability constant  $K_1^h$  is calculated from  $K'_1$ , the concentration of  $\text{H}^+$  ions and the monohydroxybenzene dissociation constant<sup>7</sup> ( $k_d = 2.06 \times 10^{-10}$  at 20°). The partial thermodynamic stability constant,  $K_1$ , from  $K_1^h$  and from the activity factor of ions is calculated. The results are presented in Table I.

TABLE I. The molar absorptivity, relative and concentration stability constants,  $\text{UO}_2^{2+}$  ion activity factor and thermodynamic stability constants of the complex  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ , calculated from absorbances measured at different wavelengths

$\lambda$ nm	$a$	$K'_1$	$K_1^h \times 10^{-8}$	$f_{2+}$	$\bar{K}_1 \times 10^{-9}$	$\log \bar{K}_1$ $\mu = 0.54$
470	2.31	8.57	6.79	0.140	4.18	9.62
500	1.98	6.20	4.92			

*Determination of composition and stability constants of  $\text{UO}_2^{2+}$  — monohydroxybenzene and Hg(II) — monohydroxybenzene complexes by pH-metry*

Formation reaction of mononuclear complexes of bivalent metal ions with a weak acid, as of  $\text{UO}_2^{2+}$  or Hg(II) ions and monohydroxybenzene, can be presented by a general expression:



where the bivalent cation is  $\text{M}^{2+}$  and the monohydroxybenzene molecule is HL. Liberated  $\text{H}^+$  ions form with the metal salt anion a strong ionogenic acid, suitable for investigation of the reaction by pH-metric measurements. The increment of  $\text{H}^+$

ion concentration in the mixture, which is directly proportional to the amount of the formed complex, is calculated from the expression<sup>6</sup>:

$$\Delta[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_s - \{[\text{H}^+]_{\text{HL}} + [\text{H}^+]_{\text{M}}\} \quad (2)$$

where  $[\text{H}^+]_s$  is the concentration of  $\text{H}^+$  ions in the mixture and  $[\text{H}^+]_{\text{HL}}$  and  $[\text{H}^+]_{\text{M}}$  are concentrations of  $\text{H}^+$  ions in monohydroxybenzene and uranyl nitrate solutions, respectively. Monohydroxybenzene and uranyl nitrate concentration is the same in their respective solutions and in their solution mixture.

Composition of the uranyl-monohydroxybenzene complex was determined according to the Job method, by preparing two series of solutions. In the first series, the solutions were prepared by mixing:  $x \text{ cm}^3$  of  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2$  with  $(10-x) \text{ cm}^3$  of  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  monohydroxybenzene, and in the second series  $x \text{ cm}^3$  of  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2$  with  $(10-x) \text{ cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$ . The value of  $x$  varied between 1 and 9. The third series of solutions, i. e. mixtures of monohydroxybenzene solutions with water, were not prepared because of the very low concentration of  $\text{H}^+$  ions formed by dissociation of monohydroxybenzene, which therefore had no effect on  $\Delta[\text{H}^+]$ , according to eq. (2). Immediately prior to pH measurements the solutions were thermostated at  $20^\circ$ . Activity values of  $\text{H}^+$  ions, measured by using a glass electrode, can be used to substitute concentration values in constructing the Job curve. Dependence of  $\Delta a_{\text{H}^+}$  on the molar fraction of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions is shown in Fig. 4. The part of the curve from  $n_{\text{U}}=0.7$  to 1.0 was approximated by a straight

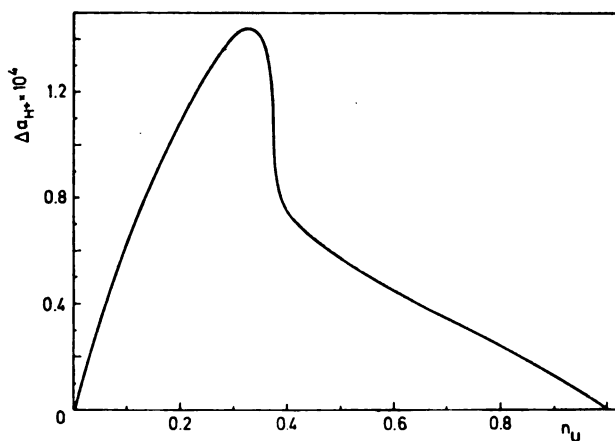


Fig. 4. The Job curve for determination of the composition of uranyl-monohydroxybenzene complex, obtained by pH-metric measurements.  $c=0.1 \text{ mol/dm}^3$ .

line because of insufficient precision of the apparatus used. It can be seen in Fig. 4, that the maximum at  $n_{\text{U}}=0.33$  points to the formation of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex and the inflexion at  $n_{\text{U}}=0.5$  — to the presence of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  complex.

Two series of solutions were prepared for determination of the Hg(II) — monohydroxybenzene complex, by mixing  $x \text{ cm}^3$  of  $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HgCl}_2$  with  $(10-x) \text{ cm}^3$  of  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  monohydroxybenzene and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively. The Job

curve is shown in Fig. 5. For the reasons given above, the part of the curve from  $n_{\text{Hg}}=0.8$  to 1.0 was also approximated by a straight line. The obtained curve has maxima at  $n_{\text{Hg}}=0.33$  and  $n_{\text{Hg}}=0.6$ , pointing, respectively, to the formation of

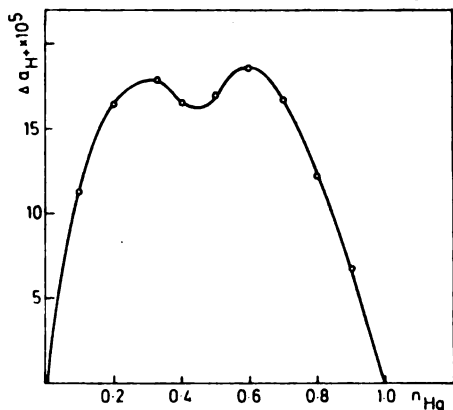


Fig. 5. The Job curve for determination of the composition of Hg(II)—monohydroxybenzene complex, obtained by pH-metric measurements.  $c=0.2 \text{ mol/dm}^3$ .

the complexes  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  and  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ , since  $n_{\text{Hg}}=0.6$  approximates the value  $n_{\text{Hg}}=0.5$ . Namely, the obtained second maximum value which would correspond to the complex  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- : \text{Hg}^{2+} = 2 : 3$  is not real, the monohydroxybenzene with one  $-\text{OH}$  group being capable of binding one metal ion only.

The cumulative concentration stability constant,  $\beta_2^k$ , of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex was calculated by the method described earlier<sup>9</sup> using  $\text{H}^+$  ion activity for the first series of solutions at the points  $n_{\text{U}}=0.1, 0.2$  and  $0.33$  (Fig. 4) from where the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex predominates.

Since the  $\beta_2^k$  values are derived from solutions of sufficiently low ionic strengths (Table II), a plot of  $\mu^{1/2}$  vs.  $\log \beta_2^k$  shows a linear dependence. The extrapolated value to  $\mu=0$  represents thus the cumulative thermodynamic stability constant of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex with the value of  $\log \beta_2 = 13.17 \pm 0.09$ .

TABLE II. The ionic strengths,  $\text{H}^+$  ions concentrations, concentration stability constants at different molar ratios of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions and thermodynamic stability constant of the  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  complex.

$n_{\text{U}}$	$\mu$	$[\text{H}^+] \times 10^8$	$\beta_2^k \cdot 10^{-14}$	$\log \beta_2^k$	$\log \beta_2$ $\mu=0$
0.10	0.030	0.99	1.55	14.2	13.17 ± 0.09
0.20	0.059	1.53	3.58	14.6	
0.33	0.098	2.25	10.0	15.0	

The partial concentration stability constant of the complex  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ ,  $K_1^k$ , was calculated in the same way as for the uranium — monohydroxybenzene complex. Calculations were performed by using  $\text{H}^+$  activities of the first series of solutions which this complex predominates ( $n_{\text{Hg}}=0.5, 0.6$  and  $0.7$ ).

The partial thermodynamic stability constant,  $K_1$ , was calculated from  $K_1^k$  and the activity factor. The results are presented in Table III.

TABLE III. The ionic strengths,  $H^+$  ion concentration, concentration stability constants, activity factor of  $Hg^{2+}$  ions and thermodynamic stability constant of the  $[Hg(C_6H_5O)]^+$  complex at different molar ratios of  $Hg^{2+}$  ions.

$n_{Hg}$	$\mu$	$[H^+] \times 10^4$	$K_1^k \times 10^{-5}$	$f_{a+}$	$K_1 \times 10^{-6}$	$\log K_1$
0.5	0.300	8.10	3.24	0.194	1.67	6.22
0.6	0.359	8.88	4.08	0.176	2.32	6.37
0.7	0.419	10.2	6.16	0.161	3.82	6.58

The cumulative concentration stability constant of the complex  $[Hg(C_6H_5O)_2]$ ,  $\beta_2^k$ , was calculated in the same way as  $K_1^k$ , i. e. by using activities of  $H^+$  ions of the first series of solutions at  $n_{Hg}=0.1, 0.2$  and  $0.33$  where this complex predominates.

The partial thermodynamic stability constant  $K_2$  can be calculated in the case when both  $K_1$  and  $\beta_2$  values are determined at equal ionic strengths. In this case  $\log K_2$  approximate value was calculated from  $\log K_1=6.22$  ( $\mu=0.3$ , Table III) and  $\log \beta_2=13.2$  ( $\mu=0.198$ ), calculated from  $\beta_2^k$  given in Table IV. At a medium ionic strength,  $\mu=0.25$ , the value  $\log K_2$  is 7.01. The results are presented in Table IV.

TABLE IV. The ionic strengths,  $H^+$  ion concentrations, concentration stability constant at different molar ratios of  $Hg^{2+}$  ions, and thermodynamic stability constant of the  $[Hg(C_6H_5O)_2]$  complex

$n_{Hg}$	$\mu$	$[H^+] \times 10^4$	$\beta_2^k \times 10^{-11}$	$\log \beta_2^k$	$\log \beta_2$ $\mu=0$	$\log K_2$ $\mu=0.25$
0.10	0.060	2.88	4.39	11.64		
0.20	0.120	4.16	8.43	11.93	$10.8 \pm 0.1$	7.01
0.33	0.198	5.82	19.9	12.30		

## DISCUSSION

Present investigations have shown that uranyl ion and hydroxybenzene form two complexes,  $[UO_2(C_6H_5O)]^+$  and  $[UO_2(C_6H_5O)_2]$ , in the interval  $2.0 \leq pH \leq 0.4$ .

The complex  $[UO_2(C_6H_5O)]^+$  is formed in the region  $2.0 \leq pH \leq 2.5$ .

Increasing pH increases the concentration of  $C_6H_5O^-$  ions thus enabling the formation of the complex  $[UO_2(C_6H_5O)_2]$ .

The spectrophotogram at  $pH=4.5$  differs from those at lower pH values due to hydrolysis, and probably to formation of hydroxocomplexes.

Our results are compared to those obtained by other authors for the formation of uranium — monohydroxybenzene complexes. Nageswara and Raghava<sup>1</sup> detected the formation of a 1:1 complex but did not determine its stability constant. The absorption maximum of this complex at 420 nm nearly coincides with the uranyl

nitrate absorption maximum determined by the authors of this paper. This would lead to the conclusion that Nageswara and Raghava measured only the absorption spectrum of the solution with a predominant concentration of uranyl ions.

Bartušek and Ružičkova<sup>2</sup> have established one complex only,  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ , at  $\text{pH} > 4$ , with the stability constant  $\log K_1 = 3.80$ . According to our investigations, hydrolysis of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions occurs in this region and affects potentiometric measurements, which also explains the considerable difference in the values of stability constants (our value  $\log K_1 = 9.62$  at  $\mu = 0.54$ ) and in pH regions in which the complex appears.

We also compared our results with those of investigations of uranyl ion complexes with other organic ligands. The stability constants for different complexes vary from 4.45 to 11.14 for  $\log K_1$ ; from 6.49 to 9.93 for  $\log K_2$ , while for the complex  $\text{UO}_2^{2+}$  — salicylaldehyde the value for  $\log \beta_2 = 12.83$ . Our values,  $\log K_1 = 9.62$  and  $\log \beta_2 = 13.2$  are in good agreement with the above cited literature data.

We have also found that mercury forms with monohydroxybenzene colourless complexes  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  and  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ . No data have been found in the literature on mercury — monohydroxybenzene complexes. For this reason the obtained stability constants are compared to those of mercury complexes with other organic ligands. Values for  $\log K_1$  for different complexes vary in a wide region from 3.57 to 25.8;  $\log K_2$  values from 3.2 to 9.4 and  $\log \beta_2$  from 7.28 to 43.8. As it can be seen from Tables III and IV, the stability constants of the obtained mercury-monohydroxybenzene complexes are within the range of the above given values.

#### ИЗВОД

#### ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА УРАНА(VI) И ЖИВЕ(II) СА МОНОХИДРОКСИБЕН- ЗЕНОМ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДУШАН Л. МАЛЕШЕВ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Завод за физичку хемију, Фармацеутички факултет, Београд*

Применом спектрофотометријских и рН-метријских метода утврђено је да уранил-јон и монохидроксибензен у области  $2,0 < \text{pH} < 2,5$  образују комплекс  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  са константом стабилности:  $\log K_1 = 9,62$  ( $\mu = 0,54$ ), док се у области  $3,0 < \text{pH} < 4,0$  образује комплекс  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  са константом стабилности:  $\log \beta_2 = 13,2$  ( $\mu = 0$ ). Жива(II) са монохидроксибензеном образује два комплекса у области  $3,2 < \text{pH} < 3,6$ ;  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$  са константом стабилности:  $\log K_1 = 6,22$  ( $\mu = 0,30$ ) и комплекс  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$  са константама стабилности:  $\log K_2 = 7,01$  ( $\mu = 0,25$ ) и  $\log \beta_2 = 10,8$  ( $\mu = 0$ ). Сва мерења су вршена на собној температури ( $20^\circ$ ).

(Примљено 19. новембра 1983)

## REFERENCES

1. M. R. Nageswara, Z. R. Raghava, *Z. Phys. Phys. Chem. (Frankfurt)* **21**, 388 (1959)
2. M. Bartušek, J. Ružičková, *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 207 (1966)
3. P. Job, *Ann. Chim. Paris* **9**, 113 (1928)
4. H. Bent, C. French, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 568 (1941)
5. D. S. Veselinović, D. Malešev, Lj. Basarić-Dinić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 511 (1979)
6. L. Sommer, *Chem. Listy* **55**, 574 (1961)
7. D. S. Veselinović, D. Malešev, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 347 (1982)
8. D. S. Veselinović, M. V. Šušić, *Ibid.* **30**, 63 (1965)
9. D. S. Veselinović, M. V. Šušić, *Ibid.* **30**, 79 (1965).





SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF PALLADIUM(II)  
REACTIONS WITH 1,8-DIOXY-2-(2-PYRAZOLIN-5-YLAZO)-  
-NAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID

VESNA M. VASIĆ, OLIVER N. MOLNAR and AURORA A. MUK

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 21 December 1983)

The reactions of 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid with palladium(II) in aqueous media have been investigated. Three complex species of MeR type were formed in a wide range of proton activity (from 7 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> to pH 14). The spectral characteristics of the complexes formed depend on the medium acidity.

New reagents, azo-chromotropic acid derivatives with pyrazole as a heterocyclic diazo component<sup>1</sup> show considerable reactivity with some metal ions. It has been found<sup>1</sup>, that mono- and bis-pyrazolinylazo-chromotropic acid form different types of complexes with copper and nickel in aqueous media. They are considerably different in spectral characteristics. It was thought of interest to continue the investigations of their reactions with some other metals. The study of the complexation reactions with palladium in aqueous and mixed solutions seemed to be the most interesting at present time. This paper deals with the reactions of mono-pyrazolin-azo-chromotropic acid with palladium(II) in aqueous media. In order to avoid competitive complexing effects, palladium(II) was used in perchloric acid media, where it exists as the Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> ion<sup>3</sup>.

### EXPERIMENTAL

The reagent, 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid was synthesized as described in a previous paper<sup>2</sup>. The reagent stock solution was in the H-form, pH ≈ 5, concentration 1 × 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>.

Palladium(II) standard solution, Pd concentration 1 × 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> in 0.5 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub>; prepared by dissolving PdCl<sub>2</sub> as described in Ref. 4.

Other chemicals, HClO<sub>4</sub> and NaOH, were of *p. a.* grade.

All measurements were performed with Beckman 5260 spectrophotometer using 1.00 cm silica cells, and with the Beckman Expandomatic pH meter. All measurements were carried out at room temperature.

### RESULTS

#### *Absorption spectra of complexes*

The absorbance of the spectrophotometric system is a function of wavelength, medium acidity, time, ligand to metal molar ratio and order of addition of acid

or alkaline reagent and palladium. The acidity of the solution was carefully controlled by addition of perchloric acid in the acidic range; for pH 8—13 sodium hydroxide was used.

Absorption spectra of the reagent — palladium solutions at different pH values confirm that three complex species exist in the system (Fig. 1). The complex

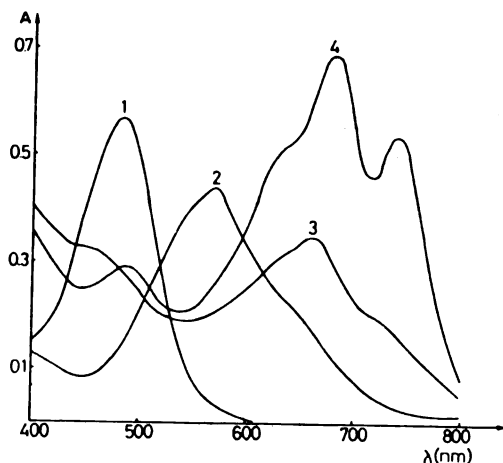


Fig. 1. Absorption spectra of reagent and complex species, **1** —  $C_R = 2.4 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$  (8.2 mol/dm $^3$  HClO $_4$ ); **2** —  $C_R = 8.87 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ,  $C_{Pd} = 3.0 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$  (6 mol/dm $^3$  HClO $_4$ ), ref. reagent; **3** —  $C_R = C_{Pd} = 4.0 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$  (pH 2.7); **4** —  $C_R = C_{Pd} = 4.0 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$  (pH 13.3).

formed in slightly acidic media (pH 3) has an absorption maximum at 660 nm. The order of addition was: perchloric acid, reagent and palladium solutions. Upon the increasing of the solution acidity up to 7 mol/dm $^3$  HClO $_4$  ( $H_0 = -3.5$ , Hammett function $^5$ ) the protonation of the pyrazole ring occurs, but the absorption spectra of the reagent remain unchanged $^2$ . The complex formed in very acidic media ( $H_0$  from  $-2$  to  $-3$  in perchloric acid) with the large excess of ligand to metal ion concentration has an absorption maximum at 575 nm. The colour appears very slowly (from 2 to 24 h, depending on the medium acidity), but the reaction rate considerably increases by changing the order of addition (reagent, palladium, acid). The absorption spectra of complex species formed at pH from 1 to 5 are shifted toward longer wavelengths (absorption maxima at 680 nm and 745 nm) when the pH was increased above 5. If the order of addition at pH 5 was: NaOH, reagent, palladium, no complex formation was observed.

The absorbance change vs. pH function was followed at the corresponding complex maximum (Fig. 2). In the very acidic media the order of addition was: HClO $_4$ , reagent, palladium. The spectra were recorded when the complex colour appeared (from 2 to 24 h after mixing of the solutions). In alkaline media the formed complex reaction with OH ions was followed by adding NaOH to the slightly acidic complex solution.

As it can be seen from the results obtained, the complex with the absorption maximum at 660 nm is stable in the pH range from 1 to 10. By increasing the pH from 10 to 13 this complex changes into another one, with the absorption maxima

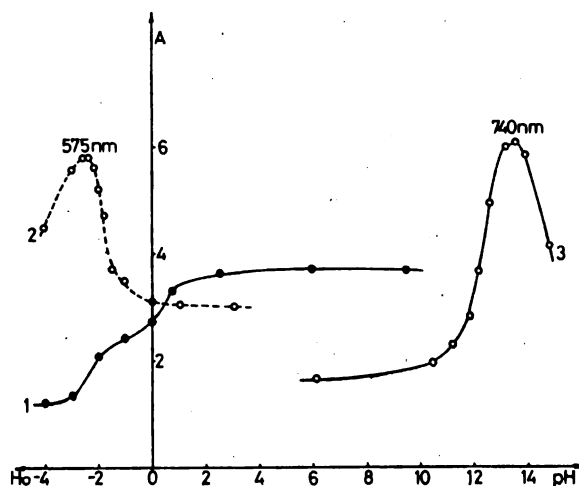


Fig. 2. Sigmoid curve (absorbance vs. pH,  $H_0$ ) for the PdR complexes **1** —  $C_R = C_{Pd} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (after 24 h); **2** —  $C_R = 40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{Pd} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , ref. reagent, (after 2 h), **3** —  $C_R = C_{Pd} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (after 4 h).

at 680 nm and 745 nm, which is stable in the pH range from 13 to 14. By increasing the acidity of solution a complex with an absorption maximum at 575 nm appears and is stable in acidic media,  $H_0$  from  $-3$  to  $-2$ .

#### Determination of complex species composition

The composition of the complexes was established by the Job and mole ratio methods<sup>6</sup> under optimum conditions for each type of complex. The existence of the MeR complex can be observed in all cases. In very acidic media ( $H_0 = -2.5$ ) the MeR complex appears only in the excess of the palladium(II) cation. The molar absorption coefficients of complexes were calculated by the mole ratio method<sup>7</sup>. The spectral characteristics of complexes are summarized in Table I.

TABLE I. Spectral characteristics of Pd(II) — mono-pyrazolin-ylazo-chromotropic acid complexes

Complex mole ratio R : Pd	pH <sub>opt</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$a \times 10^{-4}$ (mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )
1 : 1	7—5 mol/dm <sup>3</sup> HClO <sub>4</sub>	575	90	1.60
1 : 2*				
1 : 1	1—10	660	175	0.87
1 : 1	13—14	680	195	1.67
		745	260	1.45

\* In excess of Pd (II)

## DISCUSSION

A comparison of spectra in Fig. 1, referring to the uncomplexed reagent and complex species, shows the favourable spectrophotometric characteristics of the complex formation involved: considerable bathochromic shifts were observed, as well as considerable hyperchromic effects. A study of the absorbance vs. pH with an excess of palladium(II) or ligand concentration, gives a preliminary indication of the complicated characteristics of the system. Various types of complexes formed have quite different kinetic characters.

The real composition of the different complex species will follow the general formula  $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_m\text{R}$  wherein the possible existence of different acid — base isomers must be taken into account. It can be supposed that the pyrazole ring protonation process<sup>2</sup> is concurrent with the complexation with the metal ion in very acidic media (7—5 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub>). It may effect the decrease of the reaction rate. The complex absorption spectrum is similar to the spectra of the protonated ionic form of the reagent (protonation on the azo-group)<sup>2</sup>. This type of spectrum is common for arsenazo III complexes in acidic media. The reagent seems to be bonded to palladium(II) in a complex of type I via the *o*-oxy-azo-group<sup>8</sup>.

Any assumption regarding the structural form of the complex formed in slightly acidic media based on its spectral characteristics may be considered as quite speculative at present time. Hydrolysis of the metal ion which takes place at pH 5 is an undesirable side reaction. It can easily stop the complex formation. At higher pH (from 5 to 14) the complex of type I turns into another one which is similar to the arsenazo complexes of type III. The spectrum of this type has also been recorded for the copper and nickel mono- and bis-pyrazolylazo-chromotropic acid complexes in aqueous media<sup>1</sup>. The complex has a higher molar absorption coefficient compared to the values for the other two complex species. A bathochromic effect was produced when going from acidic to alkaline media. A new spectral band with an absorption maximum at 745 nm appeared when the alkalinity was increasing.

## ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА ПАЛАДИЈУМА(II) СА  
1,8-ДИОКСИ-2-(2-ПИРАЗОЛИН-5-ИЛАЗО)-НАФТАЛЕН-3,6-  
-ДИСУЛФОНСКОМ КИСЕЛИНОМ

ВЕСНА М. ВАСИЋ, ОЛИВЕР Н. МОЛНАР и АУРОРА А. МУК

*Институй за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, њ. бр. 522, 11001 Београд*

Испитане су реакције паладијума(II) са 1,8-диокси-2-(2-пиразолин-5-илазо)-нафта-лен-3,6-дисулфонском киселином у воденим срединама. У широком интервалу киселости (од 7 mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> до pH 14) образују се три комплекса типа MeR. Спектралне карактеристике комплекса зависе од киселости средине.

(Примљено 21. децембра 1983)

## REFERENCES

1. A. A. Muk, V. N. Nikolich, V. M. Vasich, *Zh. Analit. Khim.* **37**, 935 (1982)
2. V. N. Nikolić, V. M. Samac, A. A. Muk, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 425 (1979)
3. S. Z. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, 5091 (1957)
4. L. Bocanegra Sierra, J. A. Perez-Bustamante, F. Burriel-Marti, *Anal. Chim. Acta* **59**, 231 (1972)
5. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932)
6. F. J. Rossotti, H. Rossotti, "*The Determination of Stability Constants*", McGraw-Hill, New York 1961
7. A. K. Babko, A. T. Pilipenko, "*Fotometricheskii analiz*", Khimiya, Moscow 1968
8. S. B. Savvin, "*Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III*", Atomizdat, Moscow, 1971



## ПРОУЧАВАЊЕ ПОВРШИНСКОГ СЛОЈА ГАЛЕНИТА И ТАЛОЖЕНОГ ОЛОВО-СУЛФИДА ТРЕТИРАНИХ РАСТВОРОМ КСАНТАТА У РАЗЛИЧИТИМ УСЛОВИМА МЕТОДОМ ИНФРАЦРВЕНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈЕ

СВЕТЛАНА Р. ПОПОВ и ДУШИЦА Р. ВУЧЕНИЋ

*Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, Булевар 7, 11000 Београд*

(Примљено 9. децембра 1983)

Вршена су испитивања утицаја пораста рН вредности раствора К-етилксантата (од 9 до 12) са којим су третирани минерал галенит и синтетизовани олово-сулфид, као и утицаја дужине третирања, на састав површинског слоја. Сва испитивања су извршена применом методе инфрацрвене спектрофотометрије. Показано је да са порастом рН вредности раствора ксантата долази до распадања Рб-ксантата из површинског слоја галенита или олово-сулфида и да се на рН вредности изнад 11 не може идентификовати ни једно једињење типа ксантата у површинском слоју. Исти ефекат распадања Рб-ксантата је добијен кад је било продужено време третирања галенита (до 4 часа) раствором ксантата одређене рН вредности у интервалу од 10 до 12. При рН вредности раствора ксантата 9,2 продужено време третирања нема утицаја на састав површинског слоја.

Ксантати су органска једињења, која се користе за флотирање сулфидних минерала односно минерала који су по хемијском саставу сулфиди тешких метала. Из тих разлога је испитивање начина адсорпције, састава адсорпцијског слоја и утицаја рН вредности на адсорпцију ксантата на галениту од посебног интереса и представља предмет истраживања, већ дуго година, великог броја истраживача.

За проучавање адсорпцијског слоја ксантата на галениту коришћено је више различитих метода<sup>1-7</sup>, међутим најефикаснијом се показала спектрофотометријска метода и то нарочито инфрацрвена спектрофотометрија.

Истраживања која су извршена применом инфрацрвене спектрофотометрије показала су да се у адсорпцијском слоју галенита третираног раствором ксантата налази Рб-етилксантат. Присуство диксантогена није могло да буде доказано, или се доказује у незнатним количинама. Диксантоген за кога се зна да се налази у адсорпцијском слоју галенита, вероватно не може да се идентификује због тога што је његова количина у односу на Рб-етилксантат веома мала<sup>3,4,6,10</sup>.

Утицај рН вредности раствора ксантата са којим се третира галенит представља посебан интерес истраживача.

Наиме, познато је да сви сулфидни минерали имају неку критичну вредност рН, изнад које се за дату концентрацију колектора не може постићи



довољан степен хидрофобизације површина минерала, нити висока флотабилност. Тако, на пример, за галенит, при концентрацији раствора К-етилксантата 25 g/l у литератури се наводи као критична вредност рН 10,5<sup>11,12</sup>.

Са порастом концентрације хидроксилних јона запажено је смањење густине адсорпцијског слоја реагенса-коллектора. Спектрофотометријска испитивања су показала да се при високим вредностима рН тј. при рН 11 до 12 распада Рб-ксантат, па се у раствору добија само трака на 301 nm, која припада јону ксантата. На тај начин се претпоставља да високе концентрације јона  $\text{OH}^-$  ометају стварање Рб-ксантата<sup>8,11</sup>.

Више аутора претпоставља да у алкалним растворима долази до распадања Рб-ксантата са површине галенита и вероватно стварања једињења — монотиокарбоната ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSK}$ ). Показано је да су монотиокарбонати тешких метала растворљивији у односу на одговарајуће ксантате, и да имају слабе колекторске особине према сулфидним минералима<sup>9</sup>.

У оквиру истраживања приказаних у овоме раду, праћене су промене у саставу адсорпцијског слоја галенита третираног раствором ксантата са променом рН вредности раствора од 9 до 12. Осим тога испитиван је утицај дужине третирања галенита раствором ксантата на одређеној рН вредности на адсорпцију односно на састав адсорпцијског слоја реагенса на минералу. Сва испитивања су вршена применом методе инфрацрвене спектрофотометрије.

С обзиром да галенит представља нетранспарентан минерал за испитивања у инфрацрвеној области, то ова испитивања подразумевају изналажење специјалне технике рада. Из тих разлога су испитивања вршена са сече исталоженим олово-сулфидом, који је транспарентан и располаже високим вредношћу специфичне површине, па су на тај начин остварени услови за идентификацију једињења из површинског слоја. Осим тога, испитивања су вршена и са галенитом уз коришћење органског растварача — етра за екстракцију једињења из површинског слоја галенита третираног раствором К-етилксантата. Екстракти наведеног растварача су затим испитивани у инфрацрвеној области спектра.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Калијум-етилксантат коришћен у овим истраживањима је производње „Жупа“, Крушевац, а пречишћен је вишеструком рекристализацијом из ацетона.

Регулатор рН вредности раствора ксантата, NaOH, био је аналитичке чистоће. Сви други реагенси и растварачи коришћени у току ових експеримената такође су били аналитичке чистоће.

Галенит који је коришћен у овим испитивањима је лежишта „Благодат“ (Југославија). Анализа на Pb и S показује да он садржи 99,9% PdS.

Узорак галенита је био подвргнут дуготрајном уситњавању у ахатном авану, како би се добио минерал високе специфичне површине.

Олово-сулфид је добијен таложењем, увођењем сумпор-водоника у раствор олово-нитрата. Талог је испиран дестилованом водом и сушен у ваздуху на собној температури.

Инфрацрвени спектри су били одређивани на Perkin-Elmer уређају, тип 397.

Први експерименти обухватили су испитивање утицаја рН раствора на адсорпцију ксантата на олово-сулфиду, при чему су испитивања вршена у интервалу рН од 9 до 12.

500 mg олово-сулфида је третирано са 50 ml раствора К-етилксантата у времену од 1 часа на одређеној рН вредности. Због велике специфичне површине исталоженог олово-сулфида, коришћени су раствори ксантата високе концентрације ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ). Затим је вршено филтрирање и сушење у ваздуху на собној температури. Овако припремљен олово-сулфид је затим коришћен за снимање инфрацрвених спектра техником КВг пилула.

Наредни експерименти су обухватили испитивање адсорпције ксантата на галениту такође у функцији рН коришћењем етра као растварача адсорпцијског слоја на галениту. Припрема узорака галенита за ову серију опита се састојала у следећем: 500 mg галенита је мешано са 50 ml раствора ксантата концентрације  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  у времену од 15 min. Галенит је затим филтриран, сушен у ваздуху на собној температури и затим мешан са 5 ml органског растварача (етар) у времену од 15 min. Екстракт етра је затим коришћен за испитивања применом методе инфрацрвене спектрофотометрије.

Инфрацрвени спектри екстракта етра су добијени коришћењем технике КВг пилула. Екстракт етра је мешан са КВг прахом и остављен да се суши на ваздуху 1 до 1,5 часа, како би се постигло што потпуније упаравање, а затим су обичајеном техником прављене КВг пилуле.

Експерименти у којима је испитиван утицај дужине третирања олово-сулфида и минерала галенита раствором ксантата одређене рН вредности (у интервалу од 9 до 12), на састав површинског слоја вршени су на исти начин. Време третирања је било различито и износило је 15 минута, 1 час и 4 часа у зависности од врсте испитивања.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### *Испитивање утицаја рН вредности раствора ксантата на састав површинског слоја*

Прва серија опита обухватала је испитивање површинског слоја олово-сулфида третираног раствором К-етилксантата у области рН 9—12. Наиме, коришћењем методе инфрацрвене спектрофотометрије праћене су промене састава површинског слоја олово-сулфида у функцији рН у алкалној средини.

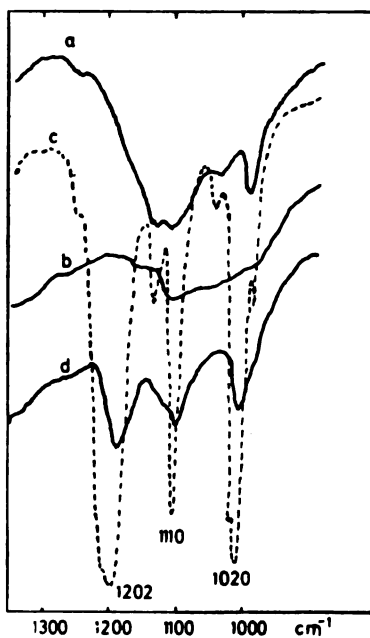
На слици 1 (d) приказан је инфрацрвени спектар олово-сулфида третираног К-етилксантатом на природној рН вредности (око 9,2). Упоређења ради на истој слици дати су спектри: а) К-етилксантата; б) сталоженог олово-сулфида; с) олово-ксантата. На основу приказаних спектра очигледно је присуство Рb-ксантата на површини олово-сулфида. Траке таласних бројева 1202, 1110 и 1020  $\text{cm}^{-1}$  означавају присуство Рb-ксантата и осим што су слабијег интензитета, практично су исте као и траке у спектру исталоженог олово-ксантата (спектар с).

Према литератури, асиметричне истежуће вибрације групе С—О—С се јављају у области таласних бројева од 1150—1085  $\text{cm}^{-1}$ , а вибрације истог типа за тиокарбонил групу С=S у области од 1250—1020  $\text{cm}^{-1}$ . Пошто ове две групе показују апсорпционе траке у истој области, постоји вероватноћа преклапања ових трака.

На основу овога траке у спектру d сл. 1 у области од 1250—1000  $\text{cm}^{-1}$  припадају вибрацијама група С=S и С—О—С, при чему су 1202 и 1020  $\text{cm}^{-1}$  вероватно апсорпционе траке везе С=S, а 1110  $\text{cm}^{-1}$  везе С—О—С.

Наредни експерименти су обухватили испитивање састава површинског слоја олово-сулфида у функцији рН раствора ксантата, којим је олово-сулфид третиран. Добијени спектри површинског слоја олово-сулфида су приказани

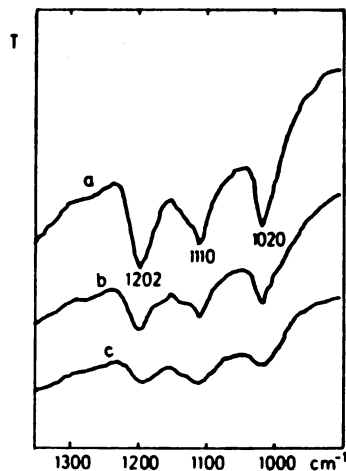
на сл. 2, где спектар а) приказује резултате испитивања на природној рН вредности (9,2), спектар б) се односи на рН=10,5, а спектар с) на рН=11,6. Траке таласних бројева 1020, 1110 и 1202  $\text{cm}^{-1}$ , које су карактеристичне за



Слика 1 Figure

Инфрацрвени спектри: а) калијум-етил-ксантата; б) сталоженог олово-сулфида, с) олово-ксантата, д) сталоженог олово-сулфида третираног ксантатом.

Infrared spectra of: а) potassium ethyl xanthate, б) precipitated lead sulphide, с) lead xanthate, д) xanthate-treated precipitated lead sulphide.



Слика 2 Figure

Инфрацрвени спектри сталоженог олово-сулфида третираног ксантатом 1h на рН: а) 9,2, б) 10,5, с) 11,6. Infrared spectra of xanthate-treated precipitated lead sulphide for 1h at pH values: а) 9.2, б) 10.5, с) 11.6.

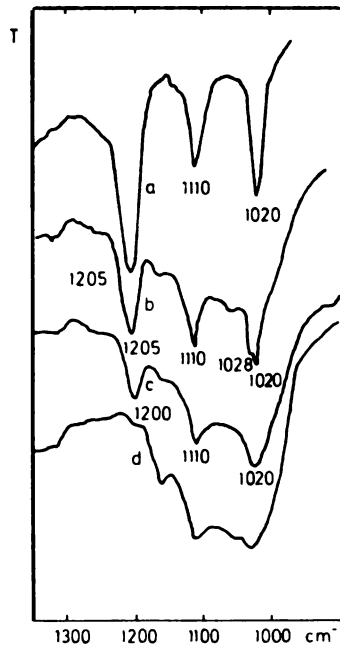
олово-ксантат, учогавају се и интензивне су на спектру а), нешто су мањег интензитета на спектру б), док су на спектру с) исте траке нешто померене и знатно слабијег интензитета.

На основу ових података може се рећи да са порастом рН раствора ксантата долази до смањења интензитета трака карактеристичних за олово-ксантат, што показује да у условима високе алкалности раствора долази до распадања олово-ксантата из површинског слоја. Спектар с) на сл. 2, који је добијен за рН вредност раствора ксантата 11,6, показује присуство незнатних количина олово-ксантата, који је по мишљењу неких аутора<sup>4</sup> чврсто везан за кристалну решетку и назива се „површинским олово-ксантатом”, формуле  $-\text{Pb}-\text{X}$  (где је X - ксантатни јон).

Следећи експерименти вршени су коришћењем етра као растварача једињења из површинског слоја галенита третираног раствором ксантата.

Екстракт етра је затим коришћен за испитивања применом методе инфрацрвене спектрофотометрије.

Екстракција површинског слоја етром вршена је са галенита третираног раствором ксантата 15 min на рН=9,2 (сл. 3а), на рН=10,5 (сл. 3б) и на рН=11,6 (сл. 3с), такође са циљем да се испита утицај пораста рН раствора ксантата на састав адсорпцијског слоја. На истој слици сектар d) представља чист етар, а добијен је на исти начин као и када је вршена екстракција, тј. уклањањем етра у КВг прах, који је затим мешан и сушен у ваздуху на собној температури, како би дошло до што потпунијег испаравања етра из КВг пилуле. Мале количине етра ипак заостају у пилули и дају свој спектар (сл. 3д).



Слика 3 Figure

Спектри етарских екстракта ксантатом третираног галенита у току 15 min на рН: а) 9,2, б) 10,5, с) 11,6, д) спектар чистог етра.

Spectra of the surface ether extracts of xanthate-treated galena for 15 min at pH values: a) 9.2, b) 10.5, c) 11.6, d) spectrum of pure ether.

Очигледно је да етар располаже апсорпционим тракама у области таласних бројева 1000 до 1200  $\text{cm}^{-1}$ , која је такође карактеристична за ксантате. Због тога је вршено дуготрајно сушење КВг праха у ваздуху како би се постигло што потпуније испаравање етра из пилуле.

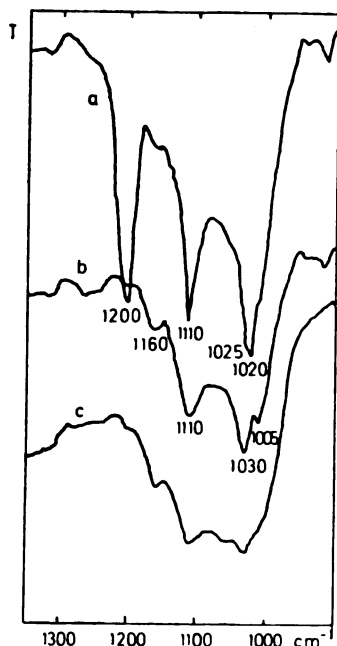
Упоређење спектара са сл. 3 указује на чињеницу да са порастом рН раствора ксантата долази до смањења трака које су карактеристичне за једињење олово-ксантат. Иако се и на рН 11,6 запажа у одређеном степену присуство олово-ксантата, упоређење са спектром чистог етра (3д) указује и на одређену сличност са њима. Наиме, заостала количина етра у КВг пилули даје свој спектар који се може запазити у случају када су количине Рб-ксантата у екстракту етра мале. Међутим, постојањем траке на око 1200  $\text{cm}^{-1}$  у спектру с) не може се искључити постојање одређених количина Рб-ксантата у површинском слоју галенита третираног раствором К-етилксантата на рН=11,6.

Постоје радови у којима је екстракцијом етром, и такође применом инфрацрвене спектрофотометрије, добијен диксантоген, као основни облик присутан у површинском слоју галенита<sup>10</sup> третираног раствором ксантата. Други истраживачи<sup>6</sup>, међутим, побили су ове резултате, сматрајући да је неодговарајућом техником рада, коришћењем етра као екстракционог средства, дошло у току припреме за снимање спектра, до прелажења Рb-ксантата у диксантоген, што је довело до некоректне идентификације.

У овим истраживањима коришћењем етра као растварача и уз припрему узорка која је напред описана доказан је Рb-ксантат као основни производ реакције галенита раствором ксантата у испитиваном опсегу рН.

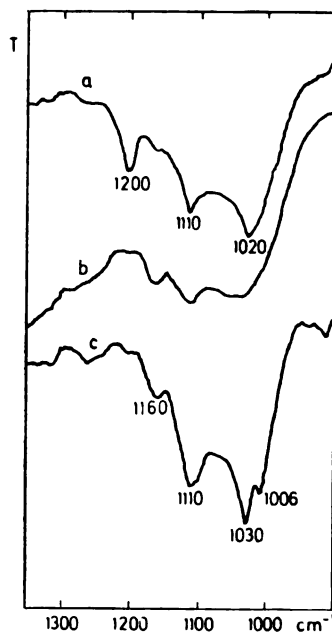
*Испитивање утицаја дужине претравања галенита раствором ксантата на састав површинског слоја*

Утицај дужине третирања Рb-сулфида и галенита раствором ксантата одређене рН вредности (у интервалу од 9 до 12) утврђен је истом експерименталном техником која је коришћена при испитивању утицаја рН раствора.



Слика 4 Figure

Спектри етарских екстракта ксантатом третираног галенита у току 4 часа на рН: а) 9,2, б) 11,6, в) спектар чистог етра. Spectra of the surface ether extracts of xanthate-treated galena for 4 hours at pH values: а) 9.2, б) 11.6, в) spectrum of pure ether.



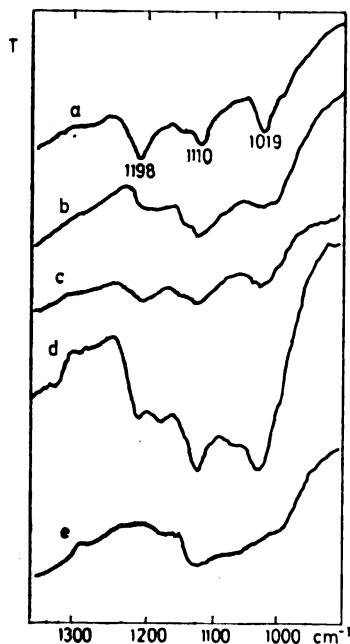
Слика 5 Figure

Спектри етарских екстракта ксантатом третираног галенита на рН=11,6: а) 15 min, б) 1h, в) 4h. Spectra of the surface ether extracts of xanthate-treated galena at a pH value of 11.6 for a period of: а) 15 min, б) 1h, в) 4h.

На сл. 4 и 5 приказани су спектри који се односе на испитивања на галениту, екстракцијом етром, а на сл. 6 испитивања на исталоженем олово-сулфиду.

Очигледно је да при рН вредности раствора ксантага 9,2 (природна рН вредност) ни после 4 часа третирања галенита овим раствором није дошло до распадања и одлажења Рб-ксантага из површинског слоја. Екстракт етра, добијен растварањем површинског слоја галенита у наведеним условима, даје спектар са изразитим тракама карактеристичним за Рб-ксантат (сл. 4а).

При већој рН вредности односно при рН раствора ксантага 11,6 третирање галенита у времену од 4 часа дало је другачији резултат. У овим условима долази до потпуног распадања Рб-ксантага из површинског слоја (сл. 4б). Наиме, спектри екстракта етра добијених растварањем површинског слоја галенита у условима третирања галенита раствором ксантага чији је рН износио 11,6 показује да се само за време третирања 15 min идентификује Рб-ксантат у површинском слоју, (сл. 5а). Већ после 1 h, а такође и после 4 h третирања долази до потпуног распадања и одлажења са површине Рб-ксантага, (сл. 5б,с), што се објашњава нестајањем у спектру траке на  $1200\text{ cm}^{-1}$ , која је карактеристична за ово једињење. Траке присутне у наведеним спектрима се могу приписати искључиво етру заосталом у пилули.



Слика 6 Figure

Спектри сталоженог олово-сулфида третираног ксантагом: а) на рН=10,5 1h, б) на рН=10,5 4h, с) на рН=11,6 1h, д) на рН=11,6 4h, е) сталожени олово-сулфид.

Spectra of xanthate-treated precipitated lead sulphide: а) at рН 10.5 for 1h, б) at рН 10.5 for 4h, с) at рН 11.6 for 1h, д) at рН 11.6 for 4h, е) precipitated lead sulphide.

Слична испитивања са олово-сулфидом показују да при рН раствора ксантага 10,5 и 11,6 (сл. 6) продужено време мешања олово-сулфида у раствору К-стилксантага има исти или сличан ефекат као и пораст рН вредности раствора. На површини олово-сулфида идентификује се у незнатној количини Рб-ксантат, када је време третирања износило 4 часа, при рН 10,5 (сл. 6б).

После 4 часа третирања олово-сулфида раствором ксантата чији рН износи 11,6 (спектар d, на сл. 6) добија се спектар у коме се не уочавају траке карактеристичне за Рb-ксантат. Добијени спектар који се разликује и од спектра чистог олово-сулфида (сл. 6e) није могао да буде идентификован.

Значи да у условима високих рН вредности раствора ксантата (између 10 и 12) утицај дужине третирања минерала овим раствором је исти као и утицај пораста рН, и води распадању Рb-ксантата и нестајању из површинског слоја.

### ЗАКЉУЧАК

Сва испитивања приказана у овој раду извршена су применом методе инфрацрвене спектрофотометрије.

На основу резултата приказаних у претходном тексту, а који се односе на испитивање утицаја рН раствора ксантата (од 9 до 12) и дужине третирања галенита или олово-сулфида овим раствором на адсорпцију могу се извести ови закључци:

— На рН око 9,2 добијен је као основни облик у површинском слоју Рb-ксантат. Продужено време третирања (до 4 часа) на истом рН не мења састав површинског слоја.

— На рН=10,5 такође се у површинском слоју идентификује Рb-ксантат, при чему су траке у инфрацрвеном спектру слабијег интензитета него у претходном случају. Продуженим третирањем (до 4 часа) при истој рН вредности, долази до распадања Рb-ксантата, тако да се у спектру површинског слоја опажају слабе и незнатно померене траке карактеристичне за Рb-ксантат.

— На рН=11,6 Рb-ксантат се налази у незнатној колични у површинском слоју (траке јако слабог интензитета). Дужим третирањем минерала (до 4 часа) добија се спектар у коме се не идентификује ни једно једињење типа ксантата.

На основу тога може се рећи да у интервалу рН раствора ксантата од 10 до 12 са порастом времена третирања минерала овим раствором, долази до распадања Рb-ксантата из површинског слоја. Из тих разлога, после 4 часа третирања, у површинском слоју ово једињење се идентификује у малим количинама (на рН=10,5) или се не идентификује (на рН=11,6).

Исти ефекат распадања Рb-ксантата запажа се када рН вредност раствора ксантата расте од 9 до 12, при константном времену третирања. Из тих разлога се на рН=11,6 добијају спектри у којима се Рb-ксантат идентификује у незнатној количини (15 min) или се не идентификује (4 часа).

На основу тога може се извести закључак да се са порастом рН вредности раствора ксантата, скраћује време стабилности Рb-ксантата из површинског слоја, чије је присуство неопходно за постизање високе флотабилности овог минерала.

Према томе, резултати ових испитивања могу да буду од користи при објашњавању узрока слабе флотабилности галенита у условима високих рН вредности између 10 и 12.

## SUMMARY

## INFRARED STUDY OF GALENA AND PRECIPITATED LEAD SULPHIDE SURFACE LAYERS IN XANTHATE SOLUTIONS

SVETLANA R. POPOV and DUŠICA R. VUČINIĆ

*Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djušina 7, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

The effect of pH values of xanthate solutions on the adsorption of this reagent on the surface of galena and precipitated lead sulphide was investigated by infrared spectrophotometry. The influence of various contact times was also examined. The decomposition of adsorbed lead xanthate was followed in alkaline solutions of xanthate. Above pH 11 the spectra of surface films show an absence of xanthate compounds. Adsorbed lead xanthate decomposes at longer contact times in solutions with pH above 10. At pH values below 9.2 prolonged contact times do not affect the composition of the adsorbed surface layers.

(Received 9 December 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hagihara, *J. Phys. Chem.* **56**, 610 (1952)
2. М. П. Соложенкин, Н. И. Кошиця, в. кн. VIII *Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых*, Ленинград 1969, стр. 170
3. L. Leja, H. L. Little, W. G. Polling, *Trans. Inst. Mining Met. Sec. C* **72**, 407 (1963)
4. G. R. Greenler, *J. Phys. Chem.* **66**, 879 (1962)
5. R. Tolun, A. J. Kichener, *Trans. Inst. Mining Met. Sec. C* **78**, 191 (1969)
6. A. S. Allison, P. N. Filkelstein, *Ibid.* **80**, 235 (1971)
7. Л. Лейа, в. кн. VIII *международный конгресс по обогащению полезных ископаемых*, Ленинград 1969, стр. 215
8. G. M. Fleming, *Mining Eng.* **4**, 1231 (1952)
9. P. J. Harris, N. P. Filkelstein, *Int. J. Miner. Process* **2**, 77 (1975)
10. A. A. Abramov, *Sov. Min. Sci.* 1968, 384—9; [*C. A.* **70**, 80115z (1969)]
11. С. О. Богданов, А. И. Вайшенкер, А. К. Поднек, В. М. Рыабой, А. Н. Янис, *Цветн. Мет.* **4**, 72 (1976)
12. С. О. Богданов, К. Л. Максимов, А. Н. Поднек, „*Теория и технология флотации руд*”, Недра, Москва 1980, стр. 112.





NOTE — БЕЛЈШКА

COMPARISON OF CUBIC EQUATIONS OF STATE IN THE PREDICTION OF ISOTHERMAL VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIA OF THE ETHANE — CO<sub>2</sub> SYSTEM

SLOBODAN ŠERBANOVIĆ, BRANKA DRAGOJLOVIĆ and BOJAN ĐORĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 2 June 1983; revised 5 March 1984)

**Abstract.** Isothermal vapour-liquid equilibrium predictions for the ethane — CO<sub>2</sub> system at 223 to 283 K were done by use of several cubic equations of state. In terms of its predictive ability for the vapour composition, the *K*-factor and the equilibrium pressure, the Peng-Robinson equation was found to be most suitable.

\*

The prediction of isothermal vapour-liquid equilibrium data of the ethane(1)—CO<sub>2</sub>(2) system was performed by means of frequently used cubic equations of state such as Soave (SRK)<sup>1</sup>, Soave-Graboski-Daubert (SGD)<sup>2</sup> and Peng-Robinson (PR)<sup>3</sup>. These equations were discussed in our earlier work<sup>4</sup>. Equilibrium data for the chosen system at 223, 243, 263 and 283 K are taken from literature<sup>5</sup>.

The direct method (fugacity coefficients of the vapour and liquid phases are evaluated from cubic equations mentioned above) used in this work has been already described<sup>6,7</sup>. The interaction parameters *C<sub>ij</sub>* of the SRK, SGD and PR equations were found by the Fibonacci method<sup>8</sup> minimizing the sum of the absolute deviations between the experimental and calculated pressures. The objective function, OF, is defined in same manner as previously<sup>7</sup>.

Results of our predictions summarized in Table I indicate that for all investigated temperatures the mole fraction of the vapour phase *y*, the *K*-factor and the total equilibrium pressure *P* are adequately represented by the SRK, SGD and PR equations. In most instances the PR equation gave best result in *y*<sub>1</sub>, except at 223 K where the SRK model is better. Results of the SRK and SGD equations are similar and satisfactory. Predictions of the *K*-factor on higher temperatures are good in all cases, but at lower temperatures the PR gave larger deviations.

TABLE I. Vapour-liquid equilibrium calculations of ethane(1)-CO<sub>2</sub>(2) system by means of cubic equations of state

Model	Δ <i>y</i> <sub>1</sub>	Δ <i>K</i> <sub>1</sub> %	Δ <i>P</i> %
T = 223.16 K			
SRK	0.0080	2.36	0.81
SGD	0.0082	2.42	0.89
PR	0.0086	2.63	0.85
T = 243.16 K			
SRK	0.0059	1.49	0.31
SGD	0.0058	1.54	0.34
PR	0.0057	1.82	0.33
T = 263.16 K			
SRK	0.0045	1.04	0.58
SGD	0.0044	1.04	0.62
PR	0.0038	1.02	0.43
T = 283.16 K			
SRK	0.0056	2.28	0.55
SGD	0.0055	2.29	0.55
PR	0.0052	2.28	0.44

$$\Delta y_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{exp,i} - y_{calc,i}|$$

$$\Delta P \% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right|$$

$$\Delta K_1 \% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{K_{exp,i} - K_{calc,i}}{K_{exp,i}} \right|$$

$$K_{exp,i} = \frac{y_{exp,i}}{x_{exp,i}}; K_{calc,i} = \frac{\varphi_1^L}{\varphi_1^V}$$

$\varphi_1^L$  — fugacity coefficient of ethane in liquid phase

$\varphi_1^V$  — fugacity coefficient of ethane in vapour phase

TABLE II. Total mean deviations of Δ*y*<sub>1</sub>, Δ*K*<sub>1</sub> and Δ*P* for the system ethane(1)-CO<sub>2</sub>(2)

Equation	Δ <i>y</i> <sub>1</sub>	Δ <i>K</i> <sub>1</sub> %	Δ <i>P</i> %
SRK	0.0059	1.81	0.56
SGD	0.0059	1.84	0.59
PR	0.0058	1.95	0.50
JZ	0.0072	2.49	0.51
KCL	0.0076	2.83	0.59
HCEL	0.0087	3.20	0.53

Table I also compares the experimental and predicted data for the total equilibrium pressure; the SRK equation is superior to the other at low temperatures (223 and 243 K), while the PR equation is better at higher ones. The SGD equation over almost the entire range gave slightly worse results than the SRK.

Table II shows the total mean deviations in  $y_1$ ,  $K$  and  $P$ . Results obtained in our recent paper<sup>9</sup> using modifications of the Redlich-Kwong equation (Joffe-Zudkevitch (JZ))<sup>10</sup>, Kato-Chung-Lu (KCL)<sup>11</sup> and Hamam-Chung-Elshayal-Lu (HCEL)<sup>12</sup> are also included in the consideration.

Predictions in  $y_1$  and the  $K_1$ -factor show that the SRK, SGD and PR equations give

better results than the modified versions of Redlich-Kwong. On the other hand, the total mean deviations in predicting equilibrium pressures are more or less equal.

Finally, it may be concluded that the very satisfactory results obtained with optimized values of  $C_{ij}$  confirm the utility of our approach in accurate representation of vapour-liquid equilibrium data.

\*

*Acknowledgements.* For the financial support the authors are grateful to the Scientific Research Fund of the SR of Serbia and to the Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade.

### ИЗВОД

## ПОРЕЂЕЊЕ КУБНИХ ЈЕДНАЧИНА СТАЊА ПРИ ПРЕДСКАЗИВАЊУ ИЗОТЕРМСКЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ СИСТЕМА ЕТАН - CO<sub>2</sub>

СЛОБОДАН ШЕРБАНОВИЋ, БРАНКА ДРАГОЈЛОВИЋ И БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ

*Технолошко-механуршки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд*

Предсказивање изотермске равнотеже пара-течност смеше етан-CO<sub>2</sub> у температурном интервалу 223 до 283 К извршено је применом неколико кубних једначина стања (Soave, Soave-Graboski-Daubert и Peng-Robinson). Резултати добијени у нашем претходном раду<sup>9</sup> су такође укључени у анализу. У свим случајевима параметар  $C_{ij}$  је одређен оптимизацијом и такав приступ успешно репрезентује експерименталне резултате испитиваног система. При предсказивању молског удела парне фазе,  $K$ -фактора и укупног равнотежног притиска Peng-Robinson-ова једначина се показала најуспешнијом.

(Примљено 2. јуна 1983; ревидирано 5. марта 1984)

### REFERENCES

1. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972)
2. M. Graboski, T. Daubert, *Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**, 443 (1978)
3. D. Peng, D. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **15**, 59 (1976)
4. S. Šerbanović, B. Dragojlović, B. Đorđević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 505 (1981)
5. A. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc. Faraday I* **70**, 1653 (1974)
6. Šerbanović, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, 1981
7. S. Šerbanović, B. Đorđević, D. Grozdanić, A. Tasić, *Hem. Ind.* **36**, 59 (1982)
8. G. Beveridge, R. Schechter, "*Optimization: Theory and Practice*", McGraw-Hill, New York 1970
9. S. Šerbanović, O. Šipovac, B. Đorđević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 369 (1982)
10. J. Joffe, G. Schroeder, D. Zudkevitch, *AIChE J.* **16**, 496 (1970)
11. M. Cato, W. Chung, B. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* **55**, 701 (1977)
12. S. Hamam, W. Chung, J. Elshayal, B. Lu, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **16**, 51 (1977).

## ERRATUM

In the paper of I. J. Zsigrai and K. Mészáros Szécsényi "Dissolution equilibria of silver halides in molten calcium nitrate tetrahydrate" which appeared in the *Bulletin* 48, No. 11 (1983) at p. 733 in Table I the heading associated with AgI should read

$K_{sp} \times 10^{17}$  instead of  $K_{sp} \times 10^{18}$



*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 стaтје из области теоретичкој и прикладној химији на енглишком, немечком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтје просим направљати по следећем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, пошт. јакши 550, 11001 Белград, Југославија.

Стојност годовој подпски 70 доллaров США (или в любой другој конвертируемой алате, по курсу). Оплата осущестлается через предприятие „Југословенска књига”, вочт. јакши 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. VITROVIĆ 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. ŠE-  
PANOVIĆ M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAIGAND, A. VALČIĆ et I. VEIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

* <i>M. T. Соколов, Г. С. Николић и М. Д. Мушкаћировић</i> : Ацетоллиза циклопентенилметил и 2-циклопентенилметил- <i>p</i> -нитробензолсулфоната	145
* <i>A. M. El-Naggar, Ф. С. М. Ахмед, А. М. Абд Ел-Салам, А. М. Гома и С. Г. Дониа</i> : Синтеза неких нових деривата 2- и 3-супституисаних аминоацил-аминодибензотиофена	151
* <i>I. Гушман</i> : Тополошка истраживања хетероконјугованих молекула. IV. Утицај хетероатома на енергије молекулских орбитала	157
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Утицај катјона алкалних метала на електрохемијско издвајање водоника на цинку у алкалним растворима	165
* <i>С. В. Рибникар и С. Р. Стојковић</i> : Вибрациони спектар метана. Делимична измена асигнације	177
* <i>J. Радић-Перић</i> : Теоријско испитивање интензитета тракастог дела позадинског задрњења у графитном луку који слободно гори у ваздуху	185
* <i>Д. С. Веселиновић и Д. Л. Малешев</i> : Испитивање комплекса урана(VI) и живе(II) са монохидроксибензеном	191
* <i>В. М. Васић, О. Н. Молнар и А. А. Мук</i> : Спектрофотометријско испитивање реакција паладијума(II) са 1,8-диокси-2-(2-пиразолин-5-илазо)-нафтален-3,6-дисулфонском киселином	201
<i>С. Р. Попов и Д. Р. Вучић</i> : Проучавање површинског слоја галенита и таложеног олово-сулфида третираних раствором кантата у различитим условима методом инфрацрвене спектрофотометрије	207
* <i>С. Шербановић, Б. Драјковић и Б. Борђевић</i> : Поређење кубних једначина стања при предсказивању изотермске равнотеже пара-течност система $\text{C}_2\text{H}_6-\text{CO}_2$ (Белешка)	217
Erratum	219

\* На страном језику

## CONTENTS

<i>M. T. Sokolov, G. S. Nikolić and M. D. Muškatirović</i> : Acetolysis of cyclopenteny methyl and 2-cyclopentenylethyl- <i>p</i> -nitrobenzenesulphonates	145
<i>A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam, A. M. Gemma and S. G. Donia</i> : Synthesis of some new 2- and 3-substituted aminoacyl-aminodibenzothiophene derivatives	151
<i>I. Gutman</i> : Topological studies on heterogonjugated molecules. IV. Effect of a heteroatom on molecular orbital energies	157
* <i>O. Ž. Pavlović and M. V. Vojnović</i> : Influence of alkali metal cations on the electrochemical hydrogen evolution on zinc from alkaline solutions	165
<i>S. V. Ribnikar and S. R. Stojković</i> : The vibrational spectrum of methane. A partial reassignment	177
<i>J. Radić-Perić</i> : Theoretical investigation of the background band intensity in graphite arc burning in air	185
<i>D. S. Veselinović and D. L. Malešev</i> : Investigation of uranium(VI) and mercury(II) complexes with monohydroxybenzene	191
<i>V. M. Vasić, O. N. Molnar and A. A. Muk</i> : Spectrophotometric investigation of palladium(II) reactions with 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid	201
* <i>S. R. Popov and D. R. Vučić</i> : Infrared study of galena and precipitated lead sulphide rface layers in xanthate solutions	207
<i>S. Šerbanović, B. Dragović and B. Dordević</i> : Comparison of cubic equations of state in the prediction of isothermal vapour-liquid equilibria of the ethane — $\text{CO}_2$ system (Note)	217
Erratum	219

\* In Serbo-Croatian

UDC 54:66

GHDBAX 49 (5) 221—289 (1984)  
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 5 NO

PHYSICAL SCIENCE

AUG 15 1984

LIBRARY



БЕОГРАД

1984



*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 шрошкова штампања 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, 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: СТЕПАН П. РАДИЋ**

#### Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,  
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ С. РАПАЈСКИ, 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. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШЕВЦАНОВИЋ

### OBAVEŠTENJE AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

*Dedicated to Professor Đorđe Stefanović on the occasion of his 80th birthday*

OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF SOME  
5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -DIHYDROXY STEROIDS\*

LJUBINKA LORENC, MILAN DABOVIĆ, MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ\*\*

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

and

GORDANA PAVLOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Stomatology, University of Belgrade,  
Belgrade*

(Received 27 June 1983)

5 $\alpha$ -Cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**) and 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**8**) react with lead tetraacetate to give, in the first case, 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5-diol 3-acetate (**11**), and, in the second case, 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-8(14)-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**12**), 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-8(9)-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**13**), as well as 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5,6 $\alpha$ -triol 3,6-diacetate (**14**), all these products being probably derived from the corresponding intermediates with carbocation-like character at carbon C(8).

In this work the lead tetraacetate oxidations of some 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy steroids, i.e. 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**) and 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**8**), have been investigated. On the basis of previous findings that 5,10-seco-steroids **2a** (Scheme 1) can readily be prepared by oxidative fragmentation of the C(5)-C(10) bond in 5 $\alpha$ - or 5 $\beta$ -hydroxy steroids **1a** (for example, with lead tetraacetate under thermal<sup>2,3</sup> or UV-photolytic<sup>4,5</sup> conditions, or with mercuric oxide — iodine<sup>6</sup> or lead tetraacetate — iodine<sup>4,7</sup>), it was expected that similar oxidations of 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -diols of type **1b** (Scheme 1) could result in the cleavage of both C(5)-C(10) and C(8)-C(9) bonds to afford (for example, *via* 5,10-seco-steroids **2b**)\* \*\* 5,10;8,9-diseco-steroidal derivatives of type **3**, containing two fused five- and fourteen-membered rings (Scheme 1).

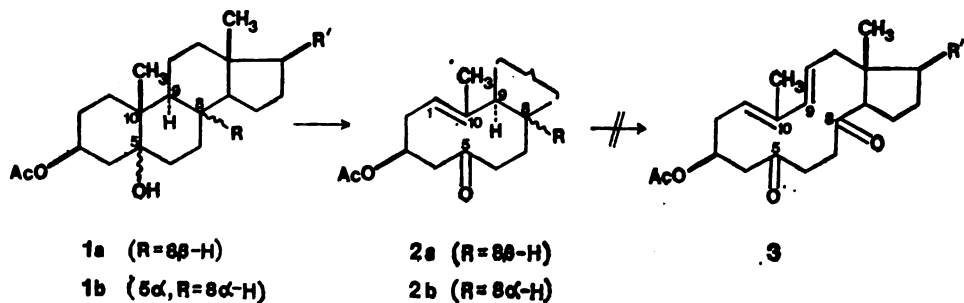
The preparation of such bicyclic compounds (of type **3**) seemed of particular interest, because of their similarity to the naturally occurring cembrenoids<sup>8</sup>, some derivatives of which, isolated from marine organisms, possess significant

\* Part 47 in the series „Reactions with lead tetraacetate”. For Part 46 see reference 1.

\*\* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

\*\*\* The oxidative C(5)-C(10) fragmentation in **1b**, which involves the quaternary C(10) atom, should be favoured over C(8)-C(9) fragmentation, involving the tertiary C(9) atom. However, subsequent cleavage of the C(8)-C(9) bond, in the once formed fragmentation 5,10-seco-steroids **2b**, should be facilitated, due to the allylic position of the  $\Delta^{1(10)}$ -double bond with respect to C(9).

cytotoxic and antineoplastic activity, and also because of the possibility of being transformed by suitable chemical reactions into prostaglandine-like systems.



SCHEME 1

The synthesis of the substrates 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**) and 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**8**) was carried out according to the reaction sequence shown in Scheme 2<sup>\*,\*\*</sup>. Bromination and debromination (with sodium hydrogen carbonate and  $\alpha$ -picoline) of cholesteryl acetate (**4**) afforded 7-dehydrocholesteryl acetate (**5**), which upon irradiation with a high pressure mercury lamp (TQ 150 Z2) in benzene-methanol (9 : 1) solution under oxygen and in the presence of eosin as sensitizer gave the epidioxy compound **6**. This product was then reduced with zinc (in 10% ethanolic potassium hydroxide) to give the triol **7**. Acetylation of this triol (with acetic anhydride and pyridine) afforded 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**8**), which was finally catalytically hydrogenated to the corresponding 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**).

Since, according to Scheme 1, the first step in the designed 5,10; 8,9-bis-fragmentation of 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -diols should consist in the cleavage of only one, i.e. the C(5)-C(10) bond, the saturated triol monoacetate **9** was treated with one molar equivalent (+ 20% excess) of lead tetraacetate in the presence of calcium carbonate in refluxing benzene for 31 h (i.e. until the oxidant had been consumed). The reaction mixture was isolated in the usual way and separated by column chromatography on silica gel. Analysis of the products revealed that the lead tetraacetate reaction did not effect fragmentation of the C(5)-C(10) bond (or the C(8)-C(9) bond) in compound **9**. Instead, it gave, in about 21% yield, a dehydration product, namely 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5-diol 3-acetate (**11**, Scheme 3, reaction a). In addition, a complex mixture and starting triol monoacetate **9** were isolated in about 20% and 54% yield, respectively<sup>\*\*\*,\*\*\*\*</sup>.

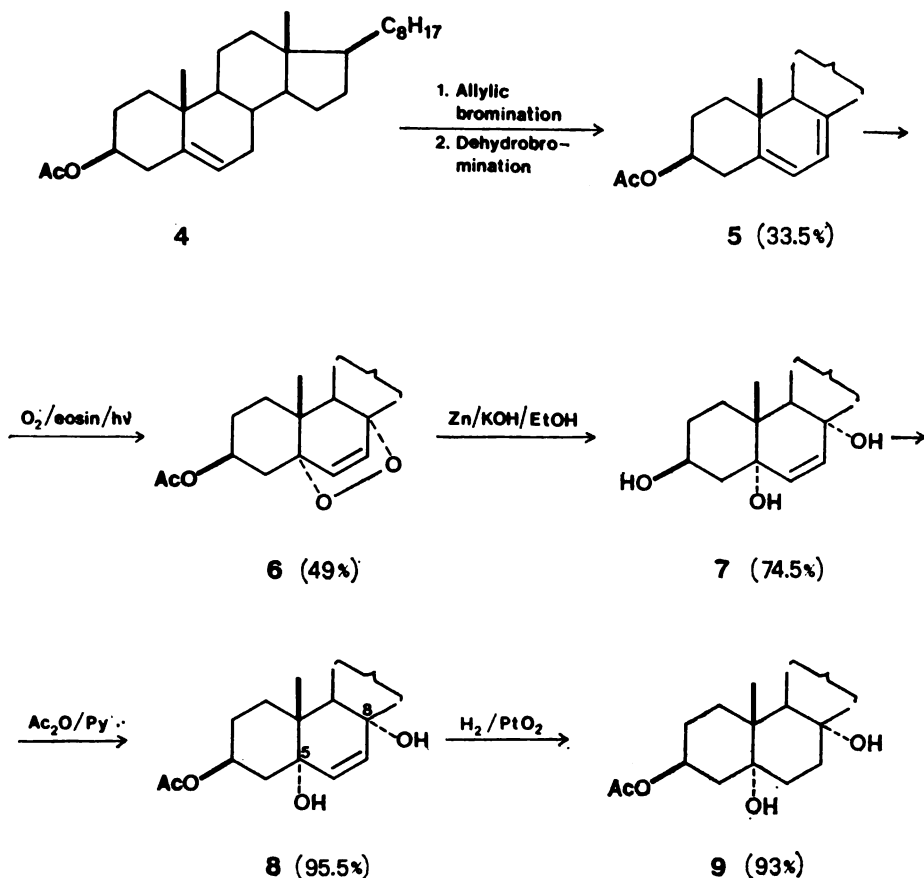
\* A similar procedure was previously described for the preparation of the corresponding ergosterol derivatives<sup>9</sup>.

\*\* All yields in Scheme 2 refer to recrystallized compounds.

\*\*\* Actually, the lead tetraacetate oxidation of the triol monoacetate **9**, in addition to the  $\Delta^7$ -dehydro derivative **11**, afforded also small amounts of the corresponding  $\Delta^{8(9)}$ - and  $\Delta^{8(14)}$ -isomers (detectable in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum). However, after recrystallization, only product **11** was obtained in the pure state (see Experimental).

\*\*\*\* All yields in Scheme 3 refer to crude products.

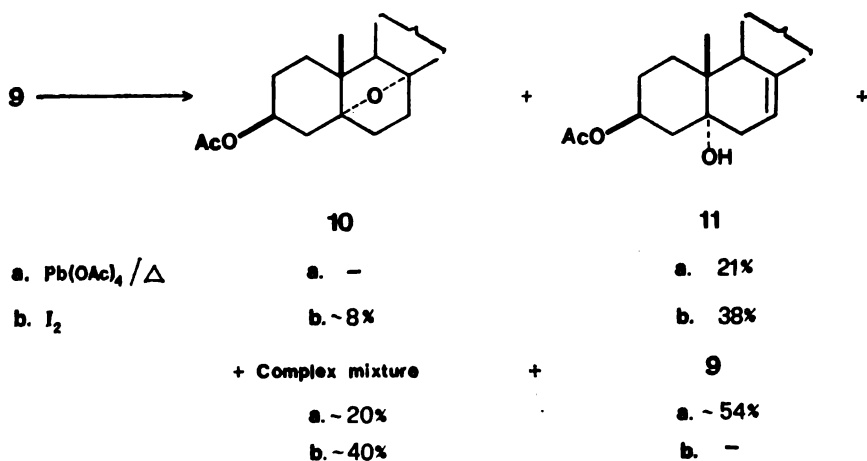
In order to get more information concerning the role of lead tetraacetate in the above water elimination process, the triol monoacetate **9** was refluxed in



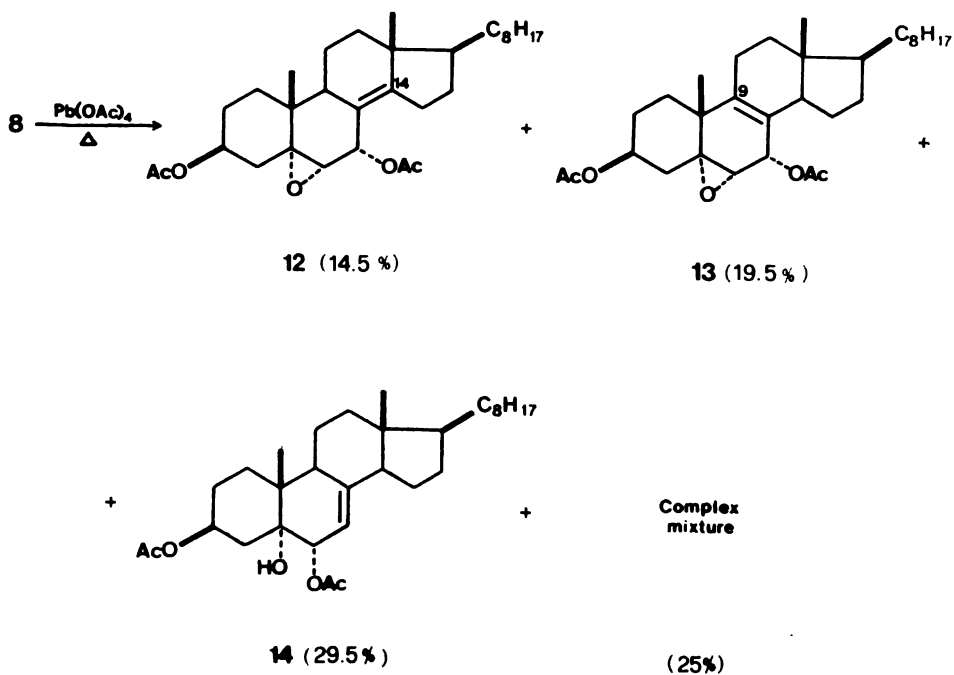
SCHEME 2

benzene solution for 31 h with 1.2 molar equivalents of lead diacetate, acetic acid and calcium carbonate (conditions similar to those existing during the lead tetraacetate reaction). However, in that case only unchanged starting material (i.e., the triol monoacetate **9**) was isolated in practically quantitative yield, thus indicating that lead tetraacetate is indispensable for the formation of the dehydro derivative **11**, whereby it probably acts as a Lewis acid. This assumption was substantiated by the fact that similar dehydration (involving the C(8)-hydroxy group) in the triol monoacetate **9** could also be effected with iodine. However, with this reagent, besides the 7-dehydro derivative **11** (obtained in about 38% yield, Scheme 3, reaction *b*), 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-cholestan-3 $\beta$ -ol acetate (**10**) was also formed (in about 8% yield) (while the rest, as found by column chromatography on silica gel, was a complex mixture, in an amount of approximately 40%).

The  $\Delta^6$ -unsaturated triol monoacetate **8** was oxidized with lead tetraacetate under similar experimental conditions as those described for the saturated analogue **9** (see above, i.e. with 1.2 molar equivalents of lead(IV) salt in boiling benzene



SCHEME 3



SCHEME 4

and in the presence of calcium carbonate for about 2 h, after which time the reaction was completed). This oxidation gave several products (which were separated on a silica gel column), none of these being the desired 5,10- and/or 8,9-seco compounds, but, as shown in Scheme 4\*: two isomeric acetoxy epoxides, i.e. 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-8(14)-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**12**) (in 14.5% yield) and 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-8(9)-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**13**) (in 19.5% yield), 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5,6 $\alpha$ -triol 3,6-diacetate (**14**) (in 29.5% yield), and a complex mixture (in about 25% yield).

It should be noted that in both oxidations (of **9** and **8**) the respective dehydro derivatives **11** and **14** obtained undergo further reaction with lead tetraacetate to give various products, as reported in a previous publication<sup>10</sup> describing the lead tetraacetate oxidations of **11** and **14**.

The structures of products **11** and **14** (in Schemes 3 and 4) were determined by direct comparison with authentic samples synthesized previously<sup>10</sup>, while those of compounds **10**, **12** and **13** (Schemes 3 and 4) were established by elemental microanalysis and spectral data. Thus, the 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -configuration of epoxide **10** was deduced by assuming that the stereochemistry of the reacting centers in the starting triol monoacetate **9** remained unchanged during water elimination, while the position of acetoxylation in compounds **12** and **13** was deduced from <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR data. Namely, in the <sup>13</sup>C NMR off-resonance spectra of the acetoxy epoxides **12** and **13** the signals for the unsaturated carbon atoms appear as singlets (at 121.0 and 154.3 ppm in compound **12**, and at 123.1 and 137.1 ppm in compound **13**), and for the newly acetoxyated carbon atoms as doublets (at 68.4 ppm in compound **12**, and at 70.2 ppm in compound **13**), indicating that both derivatives contain a tetrasubstituted double bond (i. e. 8(14) and 8(9), respectively) and an additional secondary acetoxy group (i. e. beside the 3 $\beta$ -OAc function, already present in the substrate molecules, a new 7 $\alpha$ -OAc group). These data and other selected <sup>13</sup>C chemical shifts, relevant for structural assignments are presented in Table I.

TABLE I. Selected signals from the <sup>13</sup>C NMR spectra of the 7 $\alpha$ -acetoxyated epoxides **12** and **13**<sup>a) b)</sup>

Carbon atom	Compound <b>12</b>	Compound <b>13</b>
3	71.0 (d)	70.9 (d)
5	65.8 (s)	63.8 (s)
6	58.0 (d)	59.3 (d)
7	68.4 (d)	70.2 (d)
8	121.0 (s)	123.1 (s)
9	c)	137.1 (s)
14	154.3 (s)	c)
18	16.4 (q)	11.1 (q)
19	18.2 (q)	18.2 (q)

<sup>a)</sup> Spectra were measured at 20 MHz in CDCl<sub>3</sub>. Chemical shifts are given in  $\delta$  ppm values, downfield from SiMe<sub>4</sub>. <sup>b)</sup> Multiplicities of the off-resonance signals are in parentheses: s, singlet; d, doublet; q, quartet. <sup>c)</sup> Not assigned.

Further evidence for the structures **12** and **13** was obtained from <sup>1</sup>H NMR data, i.e. by comparing the chemical shifts of the methyl protons at C(18) and C(19) in

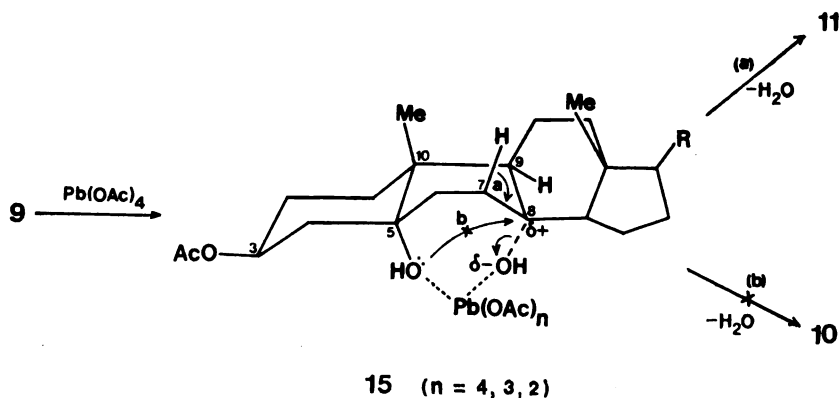
\* All yields in Scheme 4 refer to crude products.

these derivatives with the values calculated according to the additivity rules for the substitution effects in steroid systems<sup>11</sup>. The data given in Table II indicate that the 7 $\alpha$ -acetoxy epoxide **12** contains an 8(14) double bond, and the corresponding isomer **13** an 8(9) double bond.

TABLE II. Comparison of the observed and calculated <sup>1</sup>H NMR chemical shifts for the protons at C(18) and C(19) in the 7 $\alpha$  acetoxyated epoxides **12** and **13**

Compound	Position of the double bond	Protons	Chemical shift $\delta$ (ppm)	
			Observed	Calculated
7 $\alpha$ -Acetoxy-epoxide <b>12</b>	8(14)	CH <sub>3</sub> (18)	0.82	0.73
		CH <sub>3</sub> (19)	0.94	0.96
7 $\alpha$ -Acetoxy-epoxide <b>13</b>	8(9)	CH <sub>3</sub> (18)	0.56	0.57
		CH <sub>3</sub> (19)	1.18	1.20

From the results described above it can be concluded that the common feature of the lead tetraacetate reactions of 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**) and 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**8**) is the intermediacy of species with carbocation-like character at C(8) (which are most probably associated with lead(IV) salts). In the case of the saturated triol monoacetate **9** the intermediate of this type (such as **15**, Scheme 5) would be expected to undergo stabilization



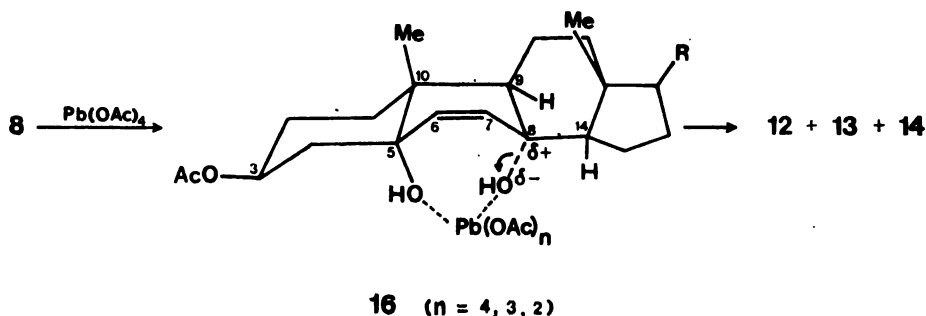
SCHEME 5

by proton elimination (preferentially from the adjacent C(7) position) to give the 7-dehydro derivative **11** (path a)\*.

\* The oxidation state of lead tetraacetate is not changed during the water elimination process. Therefore, consumption of lead(IV) salts in the course of this reaction can arise either from thermal decomposition<sup>12</sup>, or from further reaction (as mentioned above) with the dehydro product **11** formed<sup>10</sup> (thus producing about 20% of a complex mixture; see Scheme 3).

Dehydration of the same compound (i.e. **9**) to the  $5\alpha,8\alpha$ -ether **10** was observed (as mentioned above) in the reaction with iodine, but *not* in the lead tetraacetate oxidation (Scheme 3)\*. This would suggest that such a dehydration probably requires a more free (i. e. non- or less-coordinated) carbenium ion-type at C(8), in which attack by  $p$ -electrons from the  $5\alpha$ -hydroxy group is (also) feasible, and that this process cannot take place in the highly associated complex intermediate **15** (path b, Scheme 5).

In the lead tetraacetate oxidation of the unsaturated triol monoacetate **8** (see Scheme 4) the formation of a similar intermediate with carbocation-like character at C(8) (**16**, Scheme 6) could be accompanied (after complete loss of the  $8\alpha$ -hydroxy group): either by proton elimination from C(14 $\alpha$ ) or C(9 $\alpha$ ) and acetoxylation (by means of lead tetraacetate) at C(7 $\alpha$ ) with internal participation of the  $5\alpha$ -hydroxy group to give the isomeric olefinic acetoxy-epoxides **12** and **13** as final products,\*\* or by allylic migration of the olefinic  $\Delta^6$ -double bond and formal addition of an acetate anion at C(6 $\alpha$ ) to afford the acetoxy-dehydro alcohol **14**.



SCHEME 6

Therefore, this study has shown that steroidal  $5\alpha,8\alpha$ -dihydroxy derivatives, such as compounds **8** and **9**, are not suitable substrates for cleavage of the C(5)-C(10) and/or C(8)-C(9) bond with lead tetraacetate, since in these highly strained steroid molecules with unnatural  $8\alpha$ -configuration the loss of the  $8\alpha$ -hydroxy group (which represents also a potential reaction site in the designed fragmentation reactions) appears to be the energetically most favourable process, whereby the molecules reassume the natural unstrained configuration.

*Acknowledgement.* The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

\* Since the  $5\alpha,8\alpha$ -ether **10** remained practically unchanged when subjected to the conditions of the lead tetraacetate reaction for 31 hours, the possibility that this compound could be formed and subsequently destroyed with lead tetraacetate was excluded.

\*\* It should be noted that on the basis of available evidence it is not possible as yet to deduce a detailed mechanistic pathway leading to the acetoxy-epoxides **12** and **13**.



## EXPERIMENTAL\*

Melting points are uncorrected. Optical rotations were measured at 20° in CHCl<sub>3</sub> solution. <sup>1</sup>H-NMR spectra were obtained at 100 MHz with a Varian HA-100-D spectrometer in CDCl<sub>3</sub> solution, using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ (ppm) values, and coupling constants *J* in Hz; abbreviations: s singlet, d doublet, t triplet, q quartet, m multiplet. <sup>13</sup>C-NMR spectra were recorded at 20 MHz on a Varian FT-80A spectrometer, equipped with a Fourier transform accessory; solvent — CDCl<sub>3</sub>, internal standard — TMS, room temp; chemical shifts are reported in ppm as δ values; abbreviations — as above. IR spectra were determined on a Perkin-Elmer instrument, Model 337; ν<sub>max</sub> are given in cm<sup>-1</sup> units. Silica gel (0.05–0.2 mm) was used for preparative column chromatography. The separation of products was monitored by thin-layer chromatography on silica gel G (Stahl) with benzene - ethyl acetate (9:1, 7:3 or 1:1), detection being effected with aqueous sulfuric acid. Light petroleum refers to the fraction boiling at 40–60°.

*Synthesis of 5α-cholest-6-ene-3β,5,8α-triol 3-acetate (8) and 5α-cholestane-3β,5,8α-triol 3-acetate (9)*

*7-Dehydrocholesteryl acetate (5)*. A mixture of cholesteryl acetate (4) (10 g) and 1,3-dibromo-5,5'-dimethylhydantoin (3.8 g) in carbon tetrachloride (100 ml) was irradiated with a 500 W lamp under reflux for 10 min and then cooled in ice. Dimethylhydantoin was removed by filtration, washed with cold (0°) carbon tetrachloride and the filtrate evaporated under reduced pressure at about 30°. The crude brominated product thus obtained was dissolved in anhydrous xylene (80 ml) containing α-picoline (0.2 ml) and sodium hydrogen carbonate (10 g), and the mixture refluxed with stirring for 45 min. After filtration, the inorganic salts were washed with warm xylene. The filtrate was evaporated *in vacuo* leaving a crystalline solid, which was twice recrystallized from acetone to give 7-dehydrocholesteryl acetate (5) (3.34 g, 33.56%), m.p. 130° (lit.<sup>13</sup> 130°).

*5,8α-Epideoxy-5α-cholest-6-en-3β-ol acetate (6)*. 7-Dehydrocholesteryl acetate (5) (2.0 g) and eosin (0.03 g) were dissolved in benzene - methanol (9:1) and irradiated under oxygen with a high pressure mercury lamp TQ 150 Z2 for 25 min. (i.e. until substrate 5 was completely consumed). After filtration, the solvent was removed under reduced pressure and the crystalline residue was chromatographed on alumina (20 g, Brockmann II–III, neutral). Elution with light petroleum - benzene (1:1) afforded 5,8α-epideoxy-5α-cholest-6-en-3β-ol acetate (6) (1.25 g, 58.14%), which was recrystallized from acetone (1.05 g, 48.84%), m.p. 152°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -30° (*c* = 0.20); IR (KBr): 1730, 1250, 1035, 1025; <sup>1</sup>H-NMR: 0.76 (Me-18, s), 0.82 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 0.88 (Me-19, s), 1.96 (AcO-3, s), 4.95 (H-3, m), 6.16 (H-6 and H-7, two d, *J* = 9 Hz). (Found: C, 76.17; H, 10.31. Calc. for C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (458.68): C, 75.94; H, 10.11%). This step was repeated four times, so that a total of about 4 g of 6 was available for further reaction.

*5α-Cholest-6-ene-3β,5,8α-triol (7)*. A mixture of 5,8α-epideoxy-5α-cholest-6-en-3β-ol acetate (6) (3.75 g) and zinc dust (42 g) in 10% ethanolic potassium hydroxide (420 ml) was refluxed for 1 h and then, without cooling, filtered off. The filtrate was concentrated under reduced pressure (to about 50 ml), diluted with water, the resulting precipitate filtered off and thoroughly washed with water, to give, after recrystallization from acetone, 2.55 g (74.50%) of 5α-cholest-6-ene-3β,5,8α-triol (7), m.p. 210° (lit.<sup>14</sup> m.p. 211°); IR (KBr): 3300, 1020. (Found: C, 77.65; H, 11.19. Calc. for C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (418.66): C, 77.46; H, 11.07%).

*5α-Cholest-6-ene-3β,5,8α-triol 3-acetate (8)*. Triol 7 (2.0 g) was acetylated with acetic anhydride (12 ml) in dry pyridine (50 ml) at room temperature for 16 hours. The reaction mixture was worked up in the usual way, i.e. poured into crushed ice - water (about 400 g) with vigorous stirring, the precipitate filtered off, thoroughly washed with water and air dried, to give 5α-cholest-6-ene-3β,5,8α-triol 3-acetate (8) (2.20 g, 100%), which after recrystallization from acetone (2.10 g, 95.45%) had m.p. 156°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0° ± 2° (*c* = 0.21); IR (KBr): 3350, 1720, 1235, 1020, 975; <sup>1</sup>H-NMR: 0.63 (Me-18, s), 0.84 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 0.94 (Me-19, s), 1.99 (AcO-3, s), 4.26 (HO-5 and HO-8, m), 5.20 (H-3, m), 5.91 and 6.11 (H-6 and H-7, two d, *J* = 10 Hz). (Found: C, 75.77; H, 10.73. Calc. for C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (460.70): C, 75.61; H, 10.50%).

\* We wish to thank Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for carrying out elemental microanalyses. Spectral determinations were performed: <sup>1</sup>HMR at Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland (Dr. H. Fuhrer and Dr. G. Rist), <sup>13</sup>C-NMR and IR in the Laboratories for Instrumental Analysis, Faculty of Science, Belgrade (direction Prof. D. Jeremić).

**5 $\alpha$ -Cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (9).** A solution of the unsaturated triol monoacetate **8** (1.13 g) in ethanol (250 ml) was hydrogenated in the presence of Adams catalyst (60 mg) at room temperature for one hour, after which time no more hydrogen was absorbed. The resulting mixture was filtered through a Celite mat and the filtrate evaporated under reduced pressure, to give 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (**9**) (1.13 g, 100%), which after recrystallization from acetone (1.05 g, 92.92%) had m.p. 151°,  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$  ( $c = 0.18$ ); IR (KBr); 3500, 3200, 1730, 1720, 1285, 1248, 1030, 975; <sup>1</sup>H-NMR: 0.67 (Me-18, s), 0.86 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.02 (Me-19, s), 1.97 (AcO-3, s), 5.10 (H-3, m). (Found: C, 75.05; H, 10.87. Calc. for C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> (462.71): C, 75.28; H, 10.89%).

*Reaction of 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (9) with lead tetraacetate*

A suspension of the saturated triol monoacetate **9** (462 mg, 1 mmol), lead tetraacetate (531 mg, 1.2 mmol) and calcium carbonate (120 mg, 1.2 mmol) in anhydrous benzene (100 ml) was refluxed for 31 h, i.e. until the oxidant had been consumed (negative starch-iodine test). The cooled mixture was diluted with diethyl ether, filtered through a Celite mat and the inorganic salts thoroughly washed with diethyl ether. The combined organic filtrates were washed with water, aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness under reduced pressure, to give a mixture of products (about 500 mg) which was chromatographed on silica gel (100 g). Elution with benzene – diethyl ether (97.5:2.5) gave 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5-diol 3-acetate (**11**) (95 mg, 21.36%), which after recrystallization from acetone-methanol (68 mg, 15.29%), had m.p. 188° (undepressed by admixture with an authentic sample<sup>10</sup>),  $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$  ( $c = 0.90$ ) (lit.<sup>10</sup> m.p. 188–190°,  $[\alpha]_D^{20} = +19.5^\circ$ )

Benzene – diethyl ether (95:5) eluted a complex mixture (98 mg, about 20%), which was not further investigated. Elution with benzene – diethyl ether (90:10) afforded 251 mg (54.24%) of unchanged starting material **9**, which was identified by comparison with an authentic sample (m.p., IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra).

*Dehydration of 5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (9) with iodine*

A solution of the saturated triol monoacetate **9** (200 mg) and iodine (84 mg) in carbon tetrachloride (50 ml) was stirred at room temperature for 20 min. It was then washed with aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and water, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), evaporated *in vacuo* and the residue chromatographed on silica gel (10 g). Benzene – diethyl ether (99:1) eluted 5,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol acetate (**10**) (15 mg, 7.81%), which was recrystallized from acetone-methanol (11 mg, 5.73%), m.p. 82°; IR (KBr): 1720, 1250, 1050, 1035, 1020; <sup>1</sup>H-NMR: 0.64 (Me-18, s), 0.84 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 0.92 (Me-19, s), 1.98 (AcO-3, s), about 5.0 (H-3, m). (Found: C, 78.40; H, 10.73. Calc. for C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (444.70): C, 78.33; H, 10.88%).

The next benzene – diethyl ether (99:1) eluates gave a mixture (29 mg, 15.10%) of 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxide **10** and of the 7-dehydro derivative **11**. Elution with benzene – diethyl ether (97.5:2.5) afforded 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5-diol 3-acetate (**11**) (73 mg, 38.0%), identified by comparison with an authentic sample (m.p., IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra; see above and ref. 10). Benzene – diethyl ether (1:1) eluted a complex mixture (78 mg, about 40%), which was not further investigated.

*Lead tetraacetate oxidation of 5 $\alpha$ -cholest-6-ene-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -triol 3-acetate (8)*

A suspension of the unsaturated triol monoacetate **8** (920 mg, 2 mmol), lead tetraacetate (1.06 g, 2.4 mmol) and calcium carbonate (240 mg, 2.4 mmol) in anhydrous benzene (200 ml) was refluxed for about 90 min (when the oxidant was consumed). The cooled mixture was diluted with diethyl ether and worked up as described above, to give a mixture (about 1 g) which was chromatographed on silica gel (100 g). Benzene – diethyl ether (9:1) eluted first 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-8(14)-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**12**) (158 mg, 14.49%), which was recrystallized from acetone-methanol (118 mg, 10.82%), m.p. 170–171°,  $[\alpha]_D^{20} = -231^\circ$  ( $c = 0.40$ ); IR (KBr): 1720, 1250, 1240, 1035, 1015; <sup>1</sup>H-NMR: 0.82 (Me-18, s), 0.89 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 0.94 (Me-19, s), 1.98 and 2.08 (AcO-3 and AcO-7, two s), 3.16 (H-6, d), about 4.90 (H-3, m), 5.54 (H-7, q) (see also Table II). For <sup>13</sup>C-NMR see Table I. (Found: C, 74.44; H, 9.51. Calc. for C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> (500.73): C, 74.36; H, 9.66%).

The next benzene — diethyl ether (9:1) eluates afforded 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -cholest-(8)9-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol diacetate (**13**) (212 mg, 19.5%), which was recrystallized from acetone-methanol (174 mg, 15.96%), m.p. 172–173°,  $[\alpha]_D^{20} = -56^\circ$  ( $c = 0.95$ ); IR (KBr): 1720, 1250, 1235, 1035, 1010;  $^1\text{H-NMR}$ : 0.56 (Me-18, s), 0.89 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.18 (Me-19, s), 2.02 and 2.09 (AcO-3 and AcO-7, two s), 3.37 (H-6, d), about 5.0 (H-3, m), 5.56 (H-7, m) (see also Table II). For  $^{13}\text{C-NMR}$  see Table I. (Found: C, 74.54; H, 9.57. Calc. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5$  (500.73): C, 74.36; H, 9.66%).

Further elution with the same eluent mixture gave 5 $\alpha$ -cholest-7-ene-3 $\beta$ ,5,6 $\alpha$ -triol 3,6-diacetate (**14**) (323 mg, 29.47%), which after recrystallization from acetone (260 mg, 23.72%) had m.p. 188–190° (undepressed upon admixture with an authentic sample<sup>10</sup>),  $[\alpha]_D^{20} = +59^\circ$  ( $c = 1.4$ ) (lit.<sup>10</sup> m.p. 188–190°,  $[\alpha]_D^{20} = +59.2^\circ$ ). Diethyl ether eluted a complex mixture (251 mg, about 25%) which was not further investigated.

## ИЗВОД

*Овај је рад посвећен осамдесетом рођендану академика професора Ђорђа Сифановића*

ОКСИДАТИВНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ НЕКИХ 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -ДИХИДРОКСИ-СТЕРОИДА

ЉУБИНКА ЛОРЕНЦ, МИЛАН ДАБОВИЋ, МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институту за Хемију, Технологију и Металургију, Београд*

и

ГОРДАНА ПАВЛОВИЋ

*Хемијски институт Стоматолошкој факултету Универзитета у Београду*

5 $\alpha$ -Холестан-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -триол-3-ацетат (**9**) и 5 $\alpha$ -холест-6-ен-3 $\beta$ ,5,8 $\alpha$ -триол-3-ацетат (**8**) реагују са олово-тетраацетатом дајући, у првом случају 5 $\alpha$ -холест-7-ен-3 $\beta$ ,5-диол-3-ацетат (**11**), а у другом случају 5,6 $\alpha$ -епокси-5 $\alpha$ -холест-8(14)-ен-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -диол-диацетат (**12**), 5,6 $\alpha$ -епокси-5 $\alpha$ -холест-8(9)-ен-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -диол-диацетат (**13**), као и 5 $\alpha$ -холест-7-ен-3 $\beta$ ,5,6 $\alpha$ -триол-3,6-диацетат (**14**), при чему се сви ови производи могу извести из одговарајућих интермедијера са карбокатјонским карактером на угљенику C(8).

(Примљено 27. јуна 1983)

## REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, S. Gojković, S. Milosavljević, S. Konstantinović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48** 283 (1983)
2. M. Lj. Mihailović, M. Stefanović, Lj. Lorenc, M. Gašić, *Tetrahedron Letters*, 1867 (1964)
3. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Gašić, M. Rogić, A. Melera, M. Stefanović, *Tetrahedron* **22**, 2345 (1966)
4. R. K. Božinov, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade, 1977
5. H. Fuhrer, Lj. Lorenc, V. Pavlović, G. Rihs, G. Rist, J. Kalvoda, M. Lj. Mihailović, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1770 (1979)

6. (a) M. Akhtar, S. Marsh, *J. Chem. Soc. (C)*, 937 (1966); (b) M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović, J. Kalvoda, *Tetrahedron* **33**, 441 (1977)
7. H. Fuhrer, Lj. Lorenc, V. Pavlović, G. Rihs, G. Rist, J. Kalvoda, M. Lj. Mihailović, *Helv. Chim. Acta* **64**, 703 (1981)
8. W. Fenical, in „*Marine Natural Products*”, Vol. II, ed. by P. J. Scheuer, Academic Press, New York 1978, pp. 187–200
39. (a) A. Windaus, A. Lüttringhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **481**, 119 (1930); (b) A. Windaus, O. Linsert, *Ibid.* **465**, 148 (1928)
10. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović, M. Dabović, G. Pavlović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 253 (1981)
11. N. S. Bhacca, D. H. Williams, „*Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*” Holden-Day, San Francisco 1964, pp. 14–32
12. (a) 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; (b) R. Criegee, in „*Oxidation in Organic Chemistry*”, Part A, ed. by K. B. Wiberg, Academic Press, New York 1965, pp. 277–366, and references therein
13. L. F. Fieser, M. Fieser, „*Steroids*”, Reinhold Publishing Co, New York 1959, p. 100
14. F. Schenk, K. Bucholz, O. Wiese, *Ber.* **69**, 2696 (1936).



<sup>13</sup>C-NMR SPECTROSCOPY AND STEREOCHEMISTRY OF THE  
 EPIMERIC 4-*tert*-BUTYLCYCLOHEXANE-ETHANOLS AND THEIR  
 α-METHYL AND α,α-DIMETHYL ANALOGUES

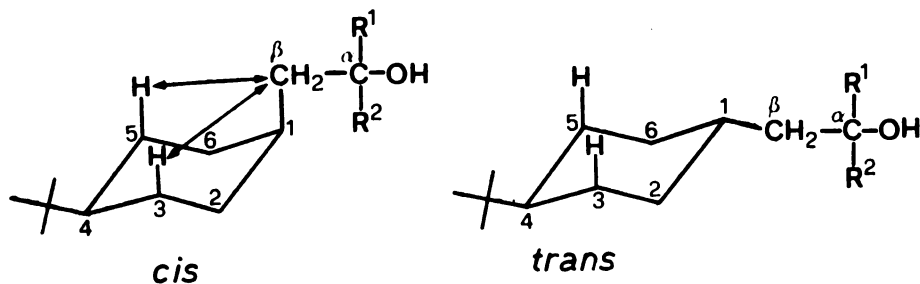
MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ, SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ  
 and SVETISLAV GOJKOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, 11001 Belgrade,  
 and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, Yugoslavia

(Received 30 January 1984)

By means of <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy it was possible to assign the configuration at C(1) to the *cis-trans* isomers of 4-*tert*-butylcyclohexane-ethanol (**1a** and **1e**) and the corresponding α-methyl (**2a** and **2e**) and α,α-dimethyl analogues (**3e**). In addition, it was found that in the epimers of α-methyl-4-*tert*-butylcyclohexane-ethanol (**2a** and **2e**) the long-range effect of the asymmetric α-carbon caused magnetic nonequivalence (in the <sup>13</sup>C-NMR spectra) of the corresponding chemically equivalent ring methylene carbons.

In connection with studies concerning lead tetraacetate reactions, various 4-*tert*-butylcyclohexane-ethanols, exhibiting a rigid geometry of the six-membered ring (alcohols **1**, **2** and **3**; **a** and **e**)\*, were synthesized.



1a	(R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H)	1e
2a	(R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H)	2e
—	(R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> )	3e

\* In the numbering of formulae, **a** denotes axial substituent group at C(1) and, therefore, *cis* stereochemistry of the compound, whereas **e** denotes equatorial group at C(1) and *trans* stereochemistry.

The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra (at 20 MHz), which afforded the structural and stereochemical evidence for compounds **1**—**3** (**a** and **e**), were assigned according to the characteristic chemical shifts and the multiplicity of lines observed in the off-resonance decoupled spectra (Table).

The observed upfield shift of C(3), i.e. C(5), and C( $\beta$ ) in the primary alcohol **1a** and secondary alcohol **2a** (of 5.4—6.5 ppm, when compared to the chemical shifts of the same carbons in the corresponding diastereomers **1e** and **2e**), due to steric compression between the axial  $\text{CH}_2(\beta)$  group and the axial hydrogens at C(3) and C(5) in **1a** and **2a** ( $\gamma$ -*gauche* effect<sup>1</sup>), afforded unambiguous proof for the axial orientation of the substituent group  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{R}^1\text{R}^2$  at C(1) in alcohols **1a** and **2a** (i.e. *cis* stereochemistry), and the equatorial arrangement of this grouping at C(1) in the respective epimers **1e** and **2e** (i.e. *trans* stereochemistry).

Similarly, the observed chemical shift of C(1), which is deshielded in the *trans* isomers **1e** and **2e** to the extent of  $\Delta\delta_{\text{C}}$  ca. 5 ppm (in comparison to the *cis* isomers **1a** and **2a**), is also in accordance with the proposed geometries (see Table).

At the same time, the similarity of the chemical shifts concerning C(2), i.e. C(6), and C(3), i.e. C(5), in the tertiary  $\alpha,\alpha$ -dimethyl alcohol **3e** with those of the *trans* compounds **1e** and **2e** (see Table), is quite compatible with the equatorial geometry of the substituent group  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$  at C(1) in alcohol **3e** (i.e. *trans* stereochemistry).

TABLE.  $^{13}\text{C}$  20 MHz NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) data (chemical shifts and multiplicity) concerning alcohols **1a**, **1e**, **2a**, **2e** and **3e**<sup>a)</sup>

Carbon	<b>1a</b>	<b>1e</b>	<b>2a</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>
1	28.92 (d)	34.46	28.87 (d)	34.47 or 34.39 (t)	34.36 (d)
2,6	30.76 (t)	33.86	31.40 (t)	34.47 or 34.39 (t)	35.83 (t)
			30.42 (t)	33.69 (t)	
3,5	21.78 (t)	27.32	21.85 (t)	27.25 <sup>b)</sup>	27.58 (t)
			21.73 (t)	27.37 <sup>b)</sup>	
4	48.55 (d)	48.23	48.59 (d)	48.27 (d)	47.87 (d)
$\alpha$	61.30 (t)	60.33	66.04 (d)	65.32 (d)	71.57 (s)
$\beta$	33.95 (t)	40.16	40.71 (t)	47.21 (t)	51.25 (t)
<i>t</i> -Bu	32.55 (s)	32.35	32.50 (s)	32.37 (s)	32.39 (s)
$\text{Me}_3\text{C}$	27.52 (q)	27.57	27.53 (q)	27.58 (q)	27.58 (q)
$\text{Me}_n\text{C}(\alpha)^c$	—	—	23.89 (q)	24.06 (q)	30.04 (q)

a) Chemical shifts  $\delta_{\text{C}}$  (in ppm) are given relative to TMS (= 0 ppm) as internal standard. For multiplicity (in the off-resonance decoupled spectra) the abbreviations used (and given in parentheses) are: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.

b) Multiplicity could not be assigned due to overlapping of the singlets.

c)  $n=1$  in the  $\alpha$ -methyl alcohols **2a** and **2e**;  $n=2$  in the  $\alpha,\alpha$ -dimethyl alcohol **3e**.

The magnetic nonequivalence of the otherwise (chemically) equivalent ring methylene carbons C(2) and C(6), as well as C(3) and C(5), observed in both epimers **a** and **e** of the secondary  $\alpha$ -methyl alcohol **2** (Table), could be assigned to the influence of the chiral center at the  $\alpha$ -carbon<sup>2</sup>. Although this effect is strongly attenuated with increase of the number of intervening carbons, it is still observ-

able for the carbons separated from the asymmetric carbon by four and even five bonds<sup>2</sup>. Thus, as shown in the Table, the chemical shift difference  $\Delta\delta_C$  for C(2) and C(6) (i.e. 0.98 and 0.78 (or 0.70) ppm in **2a** and **2e**, respectively) and also the chemical shift difference  $\Delta\delta_C$  for the more remote carbons C(3) and C(5) (i.e. 0.12 ppm in both epimeric alcohols **2a** and **2e**) are in accordance with the previously reported  $\Delta\delta_C$  values concerning open chain compounds<sup>2</sup>.

It should be noted that a similar analysis of <sup>13</sup>C-NMR spectra has been previously used for assignment of configuration to the at C(1) epimeric **2e**, **4e**, **6e**-trimethylcyclohexane-ethanols<sup>3</sup>.

*Acknowledgements.* — The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

### EXPERIMENTAL\*

*IR spectra:* Perkin-Elmer Spectrophotometer, Model 337. *<sup>1</sup>H-NMR spectra:* Varian Spectrometers A-60A (at 60 MHz, in CCl<sub>4</sub>) and FT-80A (at 80 MHz, in CDCl<sub>3</sub>). *<sup>13</sup>C-NMR spectra* of alcohols **1–3** (**a** and **e**) were run in the proton noise-decoupled and off-resonance decoupled modes at 20 MHz on a Varian FT-80A spectrometer (at room temp. in CDCl<sub>3</sub>), using the following experimental conditions: spectral width, 5000 Hz; acquisition time, 1.6 s; pulse width, 5  $\mu$ s; number of data points, 16 K. The chemical shifts are given in  $\delta$  values on the ppm scale, relative to TMS (see Table). Multiplicity abbreviations: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; sex, sextet; m, multiplet.

#### *Starting materials*

All alcohols discussed above (**1**, **2**, **3**; **a** and **e**) were synthesized in several steps, starting from 4-*t*-butylbenzoic acid and via *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanecarboxylic acid<sup>4,5</sup>. Lithium aluminium hydride reduction of these acids afforded the corresponding epimeric 4-*t*-butylcyclohexanemethanols<sup>4,6</sup>, whereas by using the previously described<sup>4</sup> reaction sequence for lengthening the side chain (of the above acids), *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexaneacetic acid methyl esters were obtained<sup>4</sup>.

#### *Preparation of cis- and trans-4-tert-butylcyclohexane-ethanol (1a and 1e)*

When *cis*-4-*t*-butylcyclohexaneacetic acid methyl ester (9.80 g, 46 mmol) was reduced with LiAlH<sub>4</sub> (2.50 g, 66 mmol) in the usual way (in Et<sub>2</sub>O), it was converted in 83% yield (7.04 g) to the corresponding *cis*-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**1a**). IR (film):  $\nu_{\max} \approx 3320$  (OH), 1400 and 1375 (CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H 60 MHz NMR:  $\delta$  0.85 (9H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C),  $\approx$  2.8 (1H, exchanges with D<sub>2</sub>O, OH), 3.53 (2H, t,  $J \approx 6.5$  Hz, H<sub>2</sub>C( $\alpha$ )).

A similar LiAlH<sub>4</sub> (1.50 g, 40 mmol) reduction of *trans*-4-*t*-butylcyclohexaneacetic acid methyl ester (6.60 g, 31 mmol) afforded *trans*-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**1e**), in 86% yield (4.96 g). IR (film):  $\nu_{\max} \approx 3300$  (OH), 1400 and 1375 (CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H 60 MHz NMR:  $\delta$  0.83 (9H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C),  $\approx$  3.0 (1H, exchanges with D<sub>2</sub>O, OH), 3.53 (2H, t,  $J \approx 6$  Hz, H<sub>2</sub>C( $\alpha$ )).

#### *Preparation of cis- and trans- $\alpha$ -methyl-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (2a and 2e)*

An ice-cooled and stirred solution of *cis*-4-*t*-butylcyclohexanemethanol (3.8 g, 22.2 mmol) in dry pyridine (2.4 g, 30 mmol) was slowly treated (i.e. dropwise) with thionyl chloride (3.2 g) 27 mmol). After stirring for 30 min without cooling, the reaction mixture was refluxed for 45 min. It was then cooled, treated carefully with dilute aqueous HCl ( $\approx$  10 ml) and extracted with diethyl ether. The ethereal layer was washed with water, saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water, and dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). After removal of the solvent, distillation *in vacuo* afforded in 81.1% yield (3.40 g) *cis*-1-chloromethyl-4-*t*-butylcyclohexane, b.p. 65° at 0.7 mmHg. IR (film):  $\nu_{\max}$  1389

\* Spectral measurements were carried out in the Laboratories for Instrumental Analysis of the Chemistry Department (directed by Prof. D. Jeremić). All compounds subjected to elemental microanalysis (performed by Dr. Ruža Tasovac) gave correct percentage values for C and H.



and 1365 ( $\text{CH}_3$ ), 757, 735 ( $\text{C}-\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  80 MHz NMR:  $\delta$  0.78 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 3.52 (2H, d,  $J \approx 7$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{Cl}$ ).

The same reaction with *trans*-4-*t*-butylcyclohexanemethanol (3.8 g, 22.2 mmol) afforded 3.22 g (76.8%) of *trans*-1-chloromethyl-4-*t*-butylcyclohexane, b.p.  $58^\circ$  at 0.4 mm Hg. IR (film):  $\nu_{\text{max}}$  1400 and 1378 ( $\text{CH}_3$ ), 732 ( $\text{C}-\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  80 MHz NMR:  $\delta$  0.63 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 3.08 (2H, d,  $J \approx 6$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{Cl}$ ).

The above described *cis*-chloride (3.10 g, 16.4 mmol) in 15 ml of dry  $\text{Et}_2\text{O}$  was added with stirring to Mg (0.44 g, 18 mmol) covered with  $\text{Et}_2\text{O}$ , and the resulting mixture was refluxed and stirred for another 60 min (usual preparation of Grignard reagents). Freshly distilled acetaldehyde (1.10 g, 25 mmol) in dry  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\approx 10$  ml) was then added to the cold mixture containing the Grignard compound. Stirring was continued for 12 h at room temperature and finally for one hour at reflux. After cooling in an ice-bath, 50% aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was added dropwise, the ether layer was separated, washed ( $\text{H}_2\text{O}$ , aqueous  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). After removal of the solvent, the remaining crude product mixture (2.7 g) was separated by preparative gas chromatography (on Carbowax 20M, at  $160^\circ$ ), affording *cis*-4-*t*-butylcyclohexanemethanol (yield 13.5%) as by-product, and the desired *cis*- $\alpha$ -methyl-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**2a**), in 71% yield (2.31g) (lit.<sup>4</sup> m.p. ca.  $22^\circ$ ). IR (film):  $\nu_{\text{max}}$  3350 (OH), 1405, 1390 and 1380 ( $\text{CH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  80 MHz NMR:  $\delta$  0.80 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.15 (3H, d,  $J \approx 6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\alpha)$ ), 3.80 (1H, sex,  $J \approx 6$  Hz,  $\text{H}-\text{C}(\alpha)$ ).

The same procedure with the *trans*-chloride mentioned above (3.10 g, 16.4 mmol) afforded two products, namely *trans*-4-*t*-butylcyclohexanemethanol (yield 17%) as by-product, and the desired *trans*- $\alpha$ -methyl-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**2e**), m.p.  $54-55^\circ$  (lit.<sup>4,7</sup> m.p.  $56-57^\circ$ ), in 74.4% yield (2.42g). IR (film):  $\nu_{\text{max}}$  3320 (OH), 1400, 1380 and 1375 ( $\text{CH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  60 MHz NMR:  $\delta$  0.85 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.12 (3H, d,  $J \approx 6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\alpha)$ ), 3.83 (1H, sex,  $J \approx 6$  Hz,  $\text{H}-\text{C}(\alpha)$ ).

#### Preparation of *trans*- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**3e**)

*trans*-4-*t*-Butylcyclohexaneacetic acid methyl ester described above (2.12 g, 10 mmol), in 10 ml of dry diethyl ether, was added dropwise, at room temperature, to methylmagnesium iodide ( $\text{MeMgI}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$ , prepared in the usual way from 0.73 g (30 mmol) of Mg and 4.26 g (30 mmol) of methyl iodide in 25 ml of dry  $\text{Et}_2\text{O}$ . The resulting mixture was refluxed with stirring for 6 h, cooled and poured into crushed ice-aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic layer was separated and the aqueous solution further extracted with diethyl ether. The combined ethereal extracts were washed ( $\text{H}_2\text{O}$ , aqueous  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and stripped of solvent, to give 1.75 g (yield 82.5%) of *trans*- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-4-*t*-butylcyclohexane-ethanol (**3e**), m.p.  $73-74^\circ$  (lit.<sup>7</sup> m.p.  $69-71^\circ$  for monodeuteriated product at C(2)). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$  3320 (OH), 1400, 1390 and 1375 ( $\text{CH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  60 MHz NMR:  $\delta$  0.85 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.18 (6H, s,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\alpha)$ ).

### ИЗВОД

#### ОДРЕЂИВАЊЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ ЕПИМЕРНИХ 4-*t*-БУТИЛЦИКЛОХЕКСАНЕ ТАНОЛА И ОДГОВАРАЈУЋИХ $\alpha$ -МЕТИЛ- ОДНОСНО $\alpha,\alpha$ -ДИМЕТИЛ-АНАЛОГА ПРИМЕНОМ $^{13}\text{C}$ -NMR СПЕКТРОСКОПИЈЕ

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ и СВЕТИСЛАВ ГОЈКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду, њ. бр. 550, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Описано је одређивање *cis-trans* конфигурације епимерних 4-*t*-бутилциклохексанетанола (**1a** и **1e**) и њихових  $\alpha$ -метил- (**2a** и **2e**) односно  $\alpha,\alpha$ -диметил-аналога (**3e**) применом  $^{13}\text{C}$ -NMR спектроскопије. Поред тога, нађено је да у  $^{13}\text{C}$ -NMR спектрима *cis*- и *trans*-изомера  $\alpha$ -метил-4-*t*-бутилциклохексанетанола (**2a** и **2e**) даљински утицај асиметричног  $\alpha$ -угљеника изазива (преко три и четири везе) магнетну нееквиваленцију иначе хемијски еквивалентних метилених угљеника из прстена.

(Примљено 30. јануара 1984)

## REFERENCES

1. F. W. Wehrli, T. Wirthlin, „*Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*”, Heyden, London 1980, pp. 36—45
2. J. I. Kroschwitz, M. Winokur, H. J. Reich, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5927 (1969); see also: G. C. Levy, R. L. Lichter, G. L. Nelson, „*Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*”, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 65
3. M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, V. Andrejević, S. Gojković, S. Konstantinović, *Glasnik Hem. Društva Beograd* **48**, 641 (1983)
4. H. O. House, R. W. Giese, K. Kronberger, J. P. Kaplan, J. F. Simeone, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2800 (1970)
5. M. Tichý, J. Jonas, J. Sicher, *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 3434 (1959); H. H. Lau, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4897 (1959); R. D. Stolow, *Ibid.* **81**, 5806 (1959); E. L. Eliel, M. C. Reese, *Ibid.* **90**, 1560 (1968); R. D. Stolow, C. B. Boyce, *J. Org. Chem.* **26**, 4726 (1961)
6. N. Mori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1567 (1961)
7. G. Eadon, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7313 (1976).



SYNTHESIS OF SOME NEW *o*-CHLORO-, *p*-CHLORO- AND *p*-BROMO-ANISOLE-SULPHONYLAMINO ACID DERIVATIVES

A. M. EL-NAGGAR, A. F. EL-HADDAD, S. A. A. EL-GHAFAR and  
Y. A. ABBAS

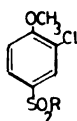
Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University,  
Nasr-City, Cairo, Egypt

(Received 21 November 1983)

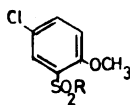
Synthesis of some 3-chloro-4-methoxy-, 2-methoxy-5-chloro- and 2-methoxy-5-bromo-benzenesulphonylamino acids and some of their corresponding methyl esters and hydrazide derivatives (cf. Tables I—III, compounds 2—19) are described. Twenty-four of various substituted anisolesulphonylamino acids were found to be active against a number of microorganisms.

Many substituted sulphonamides and some benzenesulphonylamino acid derivatives exhibit bacteriostatic, diuretic, hypoglycaemic, uricosuric and other pharmacological activities<sup>1-5</sup>. More recently, the synthesis of salicylic and hydroxy-benzenesulphonylamino acids were reported and the compounds were found to possess some biological activities<sup>6-8</sup>. However, the effect of replacing the hydroxyl moiety by a methoxy group and substitution in both the benzene and amino acid moieties on the biological and pharmacological activities has not yet been studied.

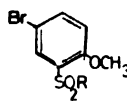
The present investigation involved the synthesis of some new 3-chloro-4-methoxy-, 2-methoxy-5-chloro- and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acids, methyl esters and hydrazide derivatives (cf. Tables I—III, compounds 2—19), and studies of their microbiological activities. The synthesized amino acid derivatives are the necessary intermediate compounds required for subsequent synthesis of higher peptide-antibiotic analogous and other pharmacologically active compounds.



(Table I Compounds 2-19  
Type A)



(Table II Compounds 2-19  
Type B)



(Table III Compounds 2-19  
Type C)

The sulphonyl chlorides (1-A, 1-B and 1-C) of *o*-chloro-, *p*-chloro- and *p*-bromoanisole were prepared by direct chlorosulphonation<sup>9,10</sup>.

Table I. Physical data of various 3-chloro-4-methoxybenzenesulphonylamino acids, esters and hydrazide derivatives (Compounds 2—19, Type A).

Com- pound No	-R	Yield*	M.P. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> ** (C=4)	R <sub>t</sub> E, cm	Molecular Formula	Elemental analysis %					
							Calculated			Found		
							C	H	N	C	H	N
2	-L-Ala	65	96—98	+120 (a)	0.46 10	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> SCl	40.88	4.08	4.77	40.62	4.04	4.76
3	-L-Ser	55	100—102	+117.5(a)	0.64 8	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> SCl	38.77	3.87	4.52	38.60	3.80	4.11
4	-L-Val	55	78—80	+105 (a)	0.73 13.2	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	44.79	4.97	4.35	44.89	4.76	4.60
5	-L-Leu	71	130—132	+70 (a)	0.57 9.5	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	46.49	5.36	4.17	46.30	5.11	4.00
6	-L-Phe	56	110—112	+35 (a)	0.68 10.6	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	51.96	4.33	3.78	51.85	4.22	3.18
7	-L-Tyr	51	80—82	+80 (a)	0.47 14.5	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	49.80	4.15	3.63	49.75	4.11	3.20
8	-L-Ala-OMe	55	150—152	+96.5(b)	0.84 0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> SCl	49.92	4.55	4.55	42.81	4.40	4.28
9	-L-Ser-OMe	52	125—127	+130 (b)	0.61 0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> SCl	40.80	4.32	4.32	40.11	4.22	4.00
10	-L-Val-OMe	41	147—149	+15 (b)	0.69 0	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	46.49	5.36	4.17	46.41	5.60	3.89
11	-L-Leu-OMe	52	105—108	+17 (b)	0.52 0	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> SCl	48.08	5.72	4.00	48.11	5.70	3.76
12	-L-Phe-OMe	73	125—127	+45 (b)	0.36 0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	53.19	4.69	3.65	53.50	4.30	3.58
13	-L-Tyr-OMe	62	130—132	+30 (b)	0.53 0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	51.06	4.50	3.50	51.00	4.00	3.00
14	-L-Ala-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	81	100—102	+101.5(c)	0.65 0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	39.02	4.55	13.65	39.12	4.40	14.00
15	-L-Ser-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	78	128—130	+79.5(c)	0.85 0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	37.09	4.32	12.98	37.00	4.00	12.85
16	-L-Val-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	55	100—103	+57.5(c)	0.52 0	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	42.92	5.36	12.51	42.59	5.12	12.55
17	-L-Leu-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	60	126—128	+67.5(c)	0.90 0	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	44.62	5.72	12.01	44.20	5.30	11.97
18	-L-Phe-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	40	112—115	+42.5(c)	0.41 0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	50.06	4.69	10.95	50.00	4.50	10.80
19	-L-Tyr-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	57	93—95	+62 (c)	0.49 0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> SCl	48.06	4.50	10.51	48.06	4.56	10.00

\* Crystallization solvents for compounds = (2—7) = methanol — water; (8—13) = methanol and (14—19) = acetic acid-water.

\*\* Optical rotations [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> were measured (C=4) in the solvents: (a) = DMSO; (b) = methanol and (c) = DMF

The reaction of (1-A or 1-B or 1-C) with the appropriate amino acid in ether in the presence of sodium hydroxide gave 3-chloro-4-methoxy-benzenesulphonyl-amino acids (Table I, compounds 2—7); 2-methoxy-5-chlorobenzenesulphonyl-amino acids (Table II, compounds 2—7) and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl-amino acids (Table III, compounds 2—7) respectively. The time required for completion of the reaction (3—5 h) was monitored by TLC. Synthesis of the Ser and Tyr derivatives did not require prior protection of the side chain groups and no side reactions were observed.

Complete acid hydrolysis of compounds (Tables I—III, compound 2) using 6 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 24 h at 105° gave alanine.

The IR spectra of 3-chloro-4-methoxy-, 2-methoxy-5-chloro- and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acids (Tables I—III, compounds 2—7) in KBr showed characteristic bands at: 1130, 1180, 1360, 1420 (SO<sub>2</sub>); 3360, 3410 (NH, SO<sub>2</sub>NH); 1735, 1140 (R-COOH, >C=O); 1540, 2920, 2960 (Ar-OCH<sub>3</sub>); 1080, 1030, 910, 840, 800 and 780 cm<sup>-1</sup> (trisubstituted benzene nucleus) and other bands due to amino acid moieties.

NMR Spectra of compounds (Tables I—III, 2—7) exhibit three aromatic protons at 3.26, NH proton at 5.38 and other protons assignable to aromatic and amino acid residues.

The methyl esters (Tables I—III, compounds 8—13) were prepared by treating the corresponding amino acid derivatives (Tables I—III, compounds 2—7) with methanol and pure thionyl chloride at 0° to -10°. The methyl esters gave positive hydroxamate reactions. The methyl ester (-COOCH<sub>3</sub>) residue exhibited its characteristic IR absorption bands at: 1120, 1240 and 1735 cm<sup>-1</sup>, thereby supporting their structures.

Hydrazinolysis of the methyl esters (Tables I—III, compounds 8—13) in methanol gave the corresponding hydrazides (Tables I—III, compounds 14—19). All the hydrazides gave positive silver nitrate reactions.

Structures of the synthesized compounds (Tables I—III, compounds 2—19) were assigned on the basis of elemental analysis, chromatographic and electro-phoretic studies, spot tests and IR and NMR spectra.

### Biological screening results

The antimicrobial activity of the compounds thus synthesized were tested using the hole plate and filter paper disc methods<sup>11-14</sup>. The results were compared with the activity of the parent *ortho*-chloroanisole, *para*-chloroanisole and *para*-bromoanisole. The parent compounds were inactive towards all the tested microorganisms.

3-Chloro-4-methoxybenzenesulphonyl-L-Phe (Table I, compd 6) and the corresponding L-Val·OMe (Table I, compd 10); 2-methoxy-5-chlorobenzene-sulphonyl-L-Val (Table II, compd 4) and the corresponding L-Tyr·OMe (Table II, compd 13) and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl-L-Phe·OMe (Table III, compd 12) were found to possess high antimicrobial activities at minimal inhibitory concentration (MIC) of 10—50 µg/ml against *Bacillus subtilis* (ICC — strain), *Bacillus mycoides* (USSR) and *Salmonella typhosa* (NRRL-B-573) and inactive against *Bacillus cereus* (NRRL-B-569), *Escherichia coli* (NRRL-B-210) and *Fusarium oxysporum*.

Table II. Physical data of various 2-methoxy-5-chlorobenzene-sulphonylamino acids, esters and hydrazide derivatives (Compounds 2—19, Type B).

Com- pound No	-R	Yield* %	M.P. °C	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> ** (C=4)	R <sub>f</sub>	E <sub>r</sub> , cm	Molecular Formula	Elemental analysis %					
								Calculated			Found		
								C	H	N	C	H	N
2	-L-Ala	58	110—112	+110 (a)	0.94	9.2	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> SCl	40.88	4.08	4.77	40.78	3.82	4.92
3	-L-Ser	62	105—107	+102.5(a)	0.47	12.9	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> SCl	38.77	3.87	4.52	38.77	3.80	4.50
4	-L-Val	71	160—162	+77.5(a)	0.38	9.5	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	44.79	4.97	4.35	45.07	5.15	4.44
5	-L-Leu	74	134—136	+47.5(a)	0.76	11.6	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	46.49	5.36	4.17	46.48	5.26	4.00
6	-L-Phe	54	143—145	+92.5(a)	0.34	9.3	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	51.96	4.33	3.78	51.33	4.72	3.73
7	-L-Tyr	64	118—120	+14.5(a)	0.53	10.8	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> SCl	49.80	4.15	3.63	49.90	4.00	3.10
8	-L-Ala-OMe	60	143—145	+85 (b)	0.73	0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> SCl	42.92	4.55	4.55	42.89	4.81	4.69
9	-L-Ser-OMe	56	122—125	+91.5(b)	0.44	0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> SCl	40.80	4.32	4.32	40.80	4.11	4.22
10	-L-Val-OMe	67	80—82	+22.5(b)	0.82	0	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	46.49	5.36	4.17	46.93	5.68	3.87
11	-L-Leu-OMe	48	102—104	+60 (b)	0.61	0	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> SCl	48.06	5.72	4.00	48.24	5.72	4.00
12	-L-Phe-OMe	36	150—153	+62.5(b)	0.48	0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	53.19	4.69	3.65	53.24	4.32	3.33
13	-L-Tyr-OMe	45	170—172	+32.5(b)	0.88	0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> SCl	51.06	4.50	3.50	51.06	4.50	3.51
14	-L-Ala-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	68	168—170	+115 (c)	0.51	0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	39.02	4.55	13.65	39.20	4.20	13.42
15	-L-Ser-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	73	137—140	+112.5(c)	0.63	0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	37.09	4.32	12.98	37.00	4.32	12.80
16	-L-Val-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	74	98—100	+55 (c)	0.45	0	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	42.92	5.36	12.51	42.50	5.00	12.43
17	-L-Leu-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	65	90—93	+27.5(c)	0.64	0	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	44.63	5.72	12.01	44.40	5.72	11.80
18	-L-Phe-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	60	162—164	+17.5(c)	0.93	0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	50.06	4.69	10.95	50.18	4.50	10.99
19	-L-Tyr-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	62	140—142	+40 (c)	0.86	0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> SCl	48.06	4.50	10.51	48.00	4.20	10.00

\* Crystallization solvents for compounds = (2—7) = methanol-water; (8—13) = methanol and (14—19) = acetic acid-water

\*\* Optical rotations [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> were measured (C=4) in the solvents: (a) = DMSO; (b) = methanol and (c) = DMF.

Table III. Physical data of various 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acids, esters and hydrazide derivatives (Compounds 2—19, Type C).

Com- pound No	—R	Yield* %	M. P. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> ** (C=4)	R <sub>t</sub> E, cm	Molecular Formula	Elemental analysis %						
							Calculated			Found			
							C	H	N	C	H	N	
2	-L-Ala	67	130—132	+68.5 (a)	0.49	15.2	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub> SBr	35.50	3.55	4.14	35.40	3.50	4.00
3	-L-Ser	51	179—180	+19.5 (a)	0.63	6.7	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub> SBr	33.89	3.38	3.95	33.70	3.30	3.20
4	-L-Val	55	170—172	+95 (a)	0.43	9	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>6</sub> SBr	39.34	4.37	3.82	39.37	4.43	3.82
5	-L-Leu	60	78—80	+82.5 (a)	0.34	13.9	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> SBr	41.05	4.73	3.68	41.05	4.61	3.51
6	-L-Phe	50	135—137	+25 (a)	0.75	11.8	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>6</sub> SBr	46.37	3.86	3.28	46.58	4.16	3.36
7	-L-Tyr	70	175—177	+72.5 (a)	0.65	10.8	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>6</sub> SBr	44.65	3.72	3.25	44.65	3.47	3.20
8	-L-Ala-OMe	59	158—160	+24.5 (b)	0.48	0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>6</sub> SBr	37.50	3.97	3.97	37.22	3.63	3.87
9	-L-Ser-OMe	61	128—130	+46.6 (b)	0.72	0	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>6</sub> SBr	35.86	3.80	3.80	35.86	3.70	3.70
10	-L-Val-OMe	48	77—79	+85 (b)	0.51	0	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> SBr	41.05	4.73	3.68	41.89	4.33	3.97
12	-L-Phe-OMe	50	143—145	+90 (b)	0.39	0	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>6</sub> SBr	42.63	5.07	3.55	42.50	5.00	3.43
13	-L-Tyr-OMe	44	185—187	+52.5(b)	0.49	0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> SBr	47.66	4.20	3.27	47.71	4.36	3.50
14	-L-Ala-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	75	120—122	+82.5(b)	0.58	0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	45.94	4.05	3.15	45.90	4.00	3.15
15	-L-Ser-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	69	90—92	+59.5(c)	0.89	0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	34.09	3.97	11.93	33.90	3.50	11.81
16	-L-Val-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	72	170—172	+81 (c)	0.60	0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	32.60	3.80	11.41	32.80	3.80	11.41
17	-L-Leu-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	72	95—97	+97.5(c)	0.33	0	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	37.89	4.73	11.05	37.52	4.50	11.31
18	-L-Phe-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	70	81—83	+100.5(c)	0.77	0	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	39.59	5.07	10.65	39.40	5.00	10.20
19	-L-Tyr-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	80	91—93	+75 (c)	0.41	0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SBr	44.85	4.20	9.81	44.70	4.00	9.32
				+122.5(c)	0.38	0	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> SBr	43.24	4.05	9.45	43.00	4.00	9.20

\* Crystallization solvents for compounds (2—7) = methanol-water; (8—13) = methanol and (14—19) = acetic acid-water

\*\* Optical rotations [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> were measured (C=4) in the solvent: (a) = DMSO; (b) = methanol and (c) = DMF



3-Chloro-4-methoxybenzenesulphonyl-L-Ser and the corresponding L-Phe · OMe (Table I, compds 3, 12), 2-methoxy-5-chlorobenzenesulphonyl-L-Tyr and the corresponding L-Ala · OMe (Table II, compds 7, 8, 12) and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl-L-Ala and the corresponding L-Val, L-Leu, L-Ser · OMe, L-Phe · OMe and L-Tyr · OMe (Table III, compds 2,4,5,9,12,13) showed marked antibacterial activities against *Bacillus mycoides* and *Salmonella typhosa* with a MIC of 50—100  $\mu$ g/ml and were inactive against the remaining microorganisms (MIC 250—500  $\mu$ g/ml).

3-Chloro-4-methoxybenzenesulphonyl-L-Leu and the corresponding L-Ser · OMe, L-Leu · OMe and L-Leu · N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (Table I, compds 5,9,11,17), 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl-L-Ala and the corresponding L-Leu, L-Leu · OMe and L-Leu · N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (Table II, compds 2,5,11,17) inhibited the growth of *Bacillus mycoides* with MIC 50—250  $\mu$ g/ml but did not inhibit the growth of the remaining microorganisms. The remaining amino acid derivatives were found to be inactive against all the tested microorganisms.

The present investigation reveals that introduction of methoxy-, chloro- and bromo- groups at 3-, 2- and 5-positions of benzene moiety in combination with sulphonyl-L-Ala, L-Val, L-Leu, L-Ser and L-Tyr residues induces high and specific biological properties in *o*-, *p*-chloro- and *p*-bromoanisolesulphonyl-amino acid derivatives. Moreover, esterification of the c-terminal carboxyl group to the corresponding anisolesulphonylamino acid methyl esters leads to improvement of the biological activity of Val and Tyr derivatives. However, hydrazinolysis of the methyl ester group in anisolesulphonylamino acid esters results in most cases biologically inactive compounds. Other pharmacological activities are currently in process.

## EXPERIMENTAL

Samples for analysis were dried at 60°/10 mm, over anhyd. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for 36 h. Melting points were recorded on Gallenkamp melting point apparatus and are uncorrected. The *R<sub>f</sub>* values were determined on Whatman No. 1 paper, developed with *n*-butanol — pyridine — acetic acid — water (15:10:3:12), and detected with benzidine. Ninhydrin, silver nitrate and hydroxamate reactions were used for detection of the amino acid derivatives on Whatman No. 1 paper chromatograms (spot reactions). Electrophoretic mobilities (*E*) were determined using high voltage electrophoresis 1000 V, 2 h in pyridine — acetate buffer (pH 4—5)<sup>15</sup>. The optical rotations [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> were measured; (*C*=4) in the solvents; (a)=DMSO, (b) = methanol and (c) = DMF, using a Bellingham — Stanley polarimeter, 1 dm tube at 20°C. The IR spectra were taken in KBr on a Unicam SP 1200 instrument and NMR spectra in carbon tetrachloride were run on a Varian T-60 A instrument (chemical shift is  $\delta$ ), ppm) using TMS as the internal standard.

3-Chloro-4-methoxybenzenesulphonyl chloride (1—A), 2-methoxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (1—B) and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl chloride (1—C) were prepared using the procedures described earlier<sup>9,10</sup>.

*General procedure for synthesis of 3-chloro-4-methoxybenzenesulphonylamino acids, 2-methoxy-5-chlorobenzenesulphonylamino acids and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acids (Tables I—III, compds 2—7).*

A solution of 3-chloro-4-methoxybenzenesulphonyl chloride (1-A) (2.53 g, 0.11 mol) or 2-methoxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (1-B) and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonyl chloride (1-C) (2.90 g, 0.11 mol) in ether (20 ml) was added dropwise during 30 min to the appropriate amino acid (0.10 mol) in 1 mol/dm<sup>3</sup> sodium hydroxide (15 ml), and the mixture

cooled to 5°. The temperature of the reaction mixture was maintained at 5° until complete addition and then it was shaken for additional four hours at 20°. The aqueous solution was separated, cooled to 0° and acidified with 3 mol/dm<sup>3</sup> HCl to congo red (pH 5). The crude products were filtered and purified by repeated recrystallizations from methanol, ethanol, water or their mixtures. The products obtained were chromatographically homogeneous when developed with benzidine and gave negative ninhydrin test (cf. Tables I—III, compds 2—7).

*General procedure for synthesis of 3-chloro-4-methoxy-, 2-methoxy-5-chloro- and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acid methyl esters (cf. Tables I—III, compds 8—13).*

Any of 3-chloro-4-methoxy- or 2-methoxy-5-chloro- or 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acids (Tables I—III, compds 2—7) (0.01 mol) was dissolved in abs. methanol (100 ml), cooled to —10° and pure thionyl chloride (5 ml, 0.044 mol) added dropwise. The temperature of the reaction mixture was kept at —5° during the process of addition and stirring was continued further for 4 h at 20°. The reaction mixture was left for 24 h at room temperature and the solvent evaporated in vacuo. Methanol was added and reevaporated several times. The crude methyl esters were recrystallized from methanol. (cf. Tables I—III, compds 8—13).

*General procedure for synthesis of 3-chloro-4-methoxy-, 2-methoxy-5-chloro- and 2-methoxy-5-bromobenzenesulphonylamino acid hydrazides (cf. Tables I—III, compds 14—19).*

Each of the methyl ester derivatives (Tables I—III, compds 8—13, 0.01 mol) was dissolved in abs. ethanol (30 ml) and hydrazine hydrate (85%, 2.5 ml, 0.05 mol) added. The reaction mixture was stirred for 3 h and left 24 h at room temperature. The white crystalline products were filtered, washed with cold water and recrystallized from acetic acid — water mixture (cf. Tables I—III, compds 14—19).

#### ИЗВОД

### СИНТЕЗА НЕКИХ НОВИХ *o*-ХЛОРО-, *p*-ХЛОРО- И *p*-БРОМО-ДЕРИВАТА АНИЗОЛ-СУЛФОНИЛАМИНОКИСЕЛИНЕ

А. М. ЕЛ-НАГАР, А. Ф. ЕЛ-ХАДАД, С. А. А. ЕЛ-ГАФАР И И. А. АБАС

*Одсек за хемију Природно-математичкој факултету, Универзитет  
Ал-Азхар, Наср-Сити, Каир, Египат*

Описана је синтеза неких 3-хлоро-4-метокси-, 2-метокси-5-хлоро- и 2-метокси-5-бромобензенсулфониламинокиселина и један број њихових метил-естара и хидразида. Антимикробна активност запажена је код 24 деривата.

(Примљено 21. новембра 1983),

## REFERENCES

1. F. Muzalewski, J. Przybylski, *Diss. Pharm. Pharmacol.* **24**, 43 (1972)
2. R. S. Baichamal, D. G. Damle, *Indian J. Pharm.* **28**, 211 (1966)
3. A. I. El-Sebai, S. Rida, R. Soliman, *Egypt. J. Pharm. Sci.* **13**, 225 (1972)
4. A. Suab, V. Musil, *Česk. Farm.* **10**, 64 (1961)
5. A. M. El-Naggar, A. F. El-Haddad, *Roczniki Chem.* **51**, 567 (1977)
6. A. M. El-Naggar, A. M. Islam, I. B. Hannout, M. M. Gaafar, *Indian J. Chem.* **13**, 248 (1975)
7. A. M. El-Naggar, M. M. Gaafar, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* **25**, 157 (1982)
8. A. M. El-Naggar, M. M. Gaafar, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **88**, 287 (1976)
9. R. J. W. Cremllyn, R. Hornby, *J. Chem. Soc.* 1341 (1969)
10. Y. A. Abbas, *M. Sc. Thesis*, Al-Azhar University, Cairo (Egypt) 1983
11. H. J. Carlson, *J. Bacteriol.* **55**, 607 (1948)
12. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Pract. Exptl. Biol.* **55**, 162 (1944)
13. J. A. Esptein, *Lab. Clin. Med.* **29**, 319 (1944)
14. G. W. Irving, *J. Bacteriol.* **52**, 10 (1964)
15. A. M. El-Naggar, *Indian J. Chem.* **9**, 1326 (1971).

## SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FRUCTOSE AND GLUCOSE IN MIXTURES

DUŠAN MILJKOVIĆ, NADA VUKOJEVIĆ, MIRJANA POPSAVIN

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad,  
Yugoslavia*

and

MOMČILO MILJKOVIĆ

*Department of Biochemistry, M. S. Hershey Medical Center, Hershey, Pa. 17033, USA*

(Received 27 January 1984)

An action of potassium chromate in aqueous alkaline solution ( $\text{pH}=10.7$ ) upon an aqueous solution of glucose and/or fructose, for 2 h at  $90^\circ\text{C}$ , involves a linear relationship between the concentrations of the examined sugars and the corresponding absorbances (at 370 nm), thus enabling determination of glucose and fructose separately or collectively in their mixtures. However, by using phosphate buffered aqueous solutions of potassium dichromate ( $\text{pH} = 6$ ), for 3 or 4 h at  $90^\circ\text{C}$ , one can observe an exclusive oxidation of fructose in presence of glucose and a linear relationship between the fructose concentration and the corresponding absorbance at 355 nm is found again. Therefore by performing two independent oxidation experiments (at  $\text{pH} = 10.7$  and at  $\text{pH} = 6$ ) fructose and glucose can be spectrophotometrically determined in their mixtures (by simply solving two equations with two unknowns).

In the last decade, fructose and high fructose containing syrups (HFCS) are widely used for food and medicinal purposes.

As fructose is mainly obtained by an acid inversion of sucrose, or by an enzymatic isomerization of glucose, the analytical follow up of these processes, or determination of the final glucose and fructose contents in mixtures, is of great practical importance.

Therefore, finding a suitable method for selective fructose determination, as well as for collective determination of glucose and fructose, is a current problem for the contemporary industry.

Taking into account that already described procedures for spectrophotometric determination of fructose in presence of glucose<sup>1-3</sup> are rather unsuitable due to either complicated devices or expensive and rare reagents used, the main goal of this work was finding a more rational method for selective spectrophotometric determination of fructose in presence of glucose, as well as determination of the total content of these monosaccharides in mixtures.

### RESULTS AND DISCUSSION

In order to find out a new analytical procedure for determination of glucose and fructose in mixtures, firstly, we examined their reaction separately or collectively with potassium chromate at  $90^\circ\text{C}$ , in presence of sodium carbonate.

Although there are references<sup>4,5</sup> indicating that fructose reacts somewhat faster than glucose, we could not find a method for differential determination of glucose and fructose under the stated conditions. Namely, by an oxidation of glucose and fructose mixtures in aqueous alkaline medium (in presence of sodium carbonate), for 2 h at 90°C, we observed a clean linear relationship between the concentrations of the examined sugars and the absorbances at 370 nm (Fig. 1). One can see that it is possible to determine only the total sugar content, under the stated conditions. Additionally and naturally, one can determine each of these sugars separately in the concentration range of 1 to 8 g/dm<sup>3</sup>.

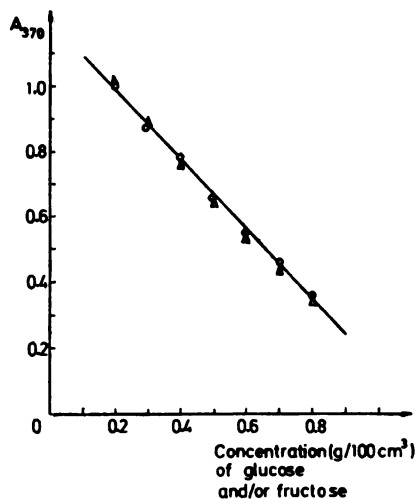


Fig. 1. Determination of glucose ( $\Delta$ ) and determination of fructose ( $\circ$ )

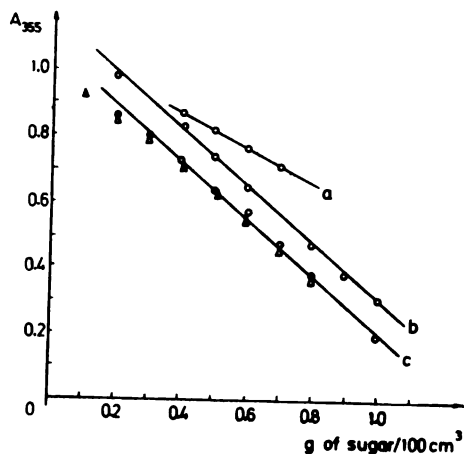


Fig. 2. Reaction times at 90°C: a) 2.5h, b) 3h and c) 4h.  $\circ$  — fructose,  $\Delta$  — glucose + fructose

Secondly, in order to find out such reaction conditions which enable selective determination of fructose in presence of glucose, we carefully examined the oxidation reaction of both individual and mixed monosaccharides with potassium dichromate in presence of different buffers, as well as at different pH-values and reaction temperatures, varying in addition the reaction time.

Figure 2a shows the dependence of absorbances at 355 nm on the concentrations of fructose after an oxidation with potassium dichromate at 90°C, in presence of phosphate buffer (pH=6) 2.5 h. In spite of the fact that a linear relationship was obtained in this case, these conditions could not be considered as suitable ones, since the sensitivity of the determination was decreased due to small changes of absorbances between the two subsequent concentrations of fructose.

The best results were obtained by an oxidation with potassium dichromate at 90°C in presence of phosphate buffer (pH=6) for 3 to 4 hours (straight lines 2b and 2c, Fig. 2). One can see that in both cases the sensitivity of the determination was comparable and satisfactorily high.

In addition, from Fig. 2 (line 2c) one can see that glucose does not react with  $K_2Cr_2O_7$  under the stated reaction conditions, so that determination of fructose in presence of glucose (up to max. 8 g/dm<sup>3</sup>) becomes possible. The glucose content in mixtures can be thus determined from the difference of the total sugar content (Fig. 1) and the fructose content (Fig. 2b).

Average deviations, by these determinations, were max. 2% (in case of total sugars) or 2–3% (in case of fructose).

## EXPERIMENTAL

The used reagents ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ , D-glucose and D-fructose) were of *p.a.* quality. In addition, glucose and fructose were thoroughly dried in a vacuum ( $\approx 133$  Pa) at 50° to constant weights before being used in further experiments.

Throughout this work a Spectrophotometer Unicam SP 600 UV (with UV-cells of 1 cm thickness), pH-meter Radiometer 22, and ultrathermostat U-10 Medingen were used.

In this work following aqueous solutions were constantly used: 1. Potassium dichromate (0.0167 mol/dm<sup>3</sup>), 2. Sodium carbonate (1 mol/dm<sup>3</sup>; 10.599 g  $Na_2CO_3$  in 100 cm<sup>3</sup>) and 3. Phosphate buffer, pH = 6; to 87.7 cm<sup>3</sup> of the  $NaH_2PO_4$  solution (27.8 g/dm<sup>3</sup> of  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ) a solution of  $Na_2HPO_4$  (71.63 g/dm<sup>3</sup> of  $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ ) is added to pH = 6 and the obtained solution is finally diluted to 200 cm<sup>3</sup>.

### A. Determination of the total glucose and fructose content

To a volumetric flask (50 cm<sup>3</sup>) containing the examined solutions of glucose and/or fructose (0.1–0.8 g/100 cm<sup>3</sup>; 10 cm<sup>3</sup>) from a burette (10 cm<sup>3</sup>) is added the solution of  $K_2Cr_2O_7$  (0.0167 mol/dm<sup>3</sup>; 10 cm<sup>3</sup>) and the solution of  $Na_2CO_3$  (1 mol/dm<sup>3</sup>; 5 cm<sup>3</sup>). Thus prepared reaction mixture is well stoppered and heated at 90° for 2 h in a thermostat. After cooling the reaction mixture to room temperature by running water, the same is diluted to 50 cm<sup>3</sup> (with distilled water). To measure the corresponding absorbances at 370 nm, an aliquot (2 cm<sup>3</sup>) diluted with distilled water (to 50 cm<sup>3</sup>) is taken (Figure 1).

### B. Determination of fructose (alone or in a mixture with glucose)

To a volumetric flask (50 cm<sup>3</sup>) containing the solution of fructose (0.2–1 g/100 cm<sup>3</sup>; 10 cm<sup>3</sup>) or mixture of fructose and glucose (fructose 0.1–0.8 g/100 cm<sup>3</sup>; glucose 0.8 g/100 cm<sup>3</sup>) from a burette (10 cm<sup>3</sup>) is added the solution of  $K_2Cr_2O_7$  (0.0167 mol/dm<sup>3</sup>; 10 cm<sup>3</sup>) and the phosphate buffer (pH = 6; 5 cm<sup>3</sup>). Thus prepared reaction mixture is well stoppered and heated at 90° for 3 or 4 hours\*. After cooling the reaction mixture to room temperature by running water, the same is diluted to 50 cm<sup>3</sup> (with distilled water). To measure the corresponding absorbances at 355 nm an aliquot (2 cm<sup>3</sup>) diluted with distilled water (to 25 cm<sup>3</sup>) is taken (Fig. 2).

\* It is necessary to keep the stated reaction conditions, since small changes of temperature ( $\pm 2^\circ$ ) or reaction time ( $\pm 10$  min) may cause significant errors at fructose determinations.

## ИЗВОД

ЈЕДНОВРЕМЕНО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ  
ФРУКТОЗЕ И ГЛУКОЗЕ У СМЕШАМАДУШАН МИЉКОВИЋ, НАДА ВУКОЈЕВИЋ, МИРЈАНА ПОПСАВИН  
и МОМЧИЛО МИЉКОВИЋ\**Хемијски институт Природно-математичкој факултету, Универзитет у Новом Саду,  
21000 Нови Сад и \*Медицински центар „М. С. Херши”, Херши, Пенсилванија, САД*

При дејству алкалног раствора ( $\text{pH}=10,7$ ) калијумхромата на водени раствор глукозе или фруктозе, у току 2 часа на температури  $90^\circ$ , уочена је правилна зависност између концентрација испитиваних шећера и апсорбације (на  $370 \text{ nm}$ ), што омогућује одређивање глукозе и фруктозе, појединачно или збирно у њиховој смеси. Међутим, применом фосфатно пуферовних раствора калијумхромата ( $\text{pH} 6$ ) на  $90^\circ$  у току 3 или 4 часа, запажена је искључиво селективна оксидација фруктозе у присуству глукозе, а поново је нађена и линеарна зависност између концентрација фруктозе и одговарајућих апсорбација на  $355 \text{ nm}$ . Према томе, извођењем два независна огледа оксидације (при  $\text{pH}=10,7$  и  $\text{pH}=6$ ) фруктоза и глукоза се могу спектрофотометријски одредити у смеси (једноставним решавањем две једначине са две непознате).

(Примљено 27. јануара 1984)

## REFERENCES

1. M. N. Halhoul, J. Kleinberg, *Anal. Biochem.* **50**, 337 (1972)
2. J. F. Kennedy, M. F. Chaplin, *Carbohydr. Res.* **40**, 227 (1975)
3. D. T. Englis, J. W. Miles, *Anal. Chem.* **21**, 583 (1949)
4. M. N. Tulchinskii, *Zh. Prikl. Khim.* **23**, 176 (1950)
5. M. N. Tulchinskii, *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 259 (1961).

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOLID $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$

MILENKO V. ŠUŠIĆ and DRAGICA M. MINIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 28 February 1984)

Electrochemical properties of the solid ionic conductor  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  were investigated at temperatures up to 673 K, by means of cyclic voltammetry, chronoamperometry and a.c. polarography. Evolution of hydrogen which oxidizes to  $H^+$  ions in reverse polarization corresponds to cathodic decomposition of the nondehydrated sample. The equilibrium potential of the  $H^+ \rightleftharpoons H$  process is  $-0.44$  V against the Ag electrode. By means of anodic oxidation of  $OH^-$  groups,  $O_2$  is formed and it is reduced at reverse cathodic polarization. The equilibrium potential of the  $2OH^- \rightleftharpoons 1/2O_2 + H_2O$  process is  $0.56$  V against the Ag electrode. Dehydration causes structural changes and breaking of Sb-O-Sb bridges above 473 K by which considerable concentrations of electrochemically active Sb(V) and  $K^+$  ions are activated. Faradaic processes on electrodes cause corresponding changes in the interface and thus in its electric capacity as well. From the capacitance current the capacity of interface as a function of the d.c. potential and the a.c. frequency at several temperatures was determined.

A great number of solid substances showing proton conductivity<sup>1</sup> are well known. These are acid salts and crystallohydrates, heteropolyacids or organic sulphates<sup>2</sup>. At room temperature the conductivity of these compounds ranges from ionic semiconductivity  $10^{-7}$  S/cm ( $C_6H_{12}N_4 \cdot 2H_2SO_4$ )<sup>3</sup> to ionic superconductivity  $10^{-1}$  S/cm ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ )<sup>4</sup>. The conductivity of protons depends on a great number of factors in connection with the conductor structure, proton binding energy, hydrogen bonds and other barriers influencing the proton movement. Because of high proton conductivity scientific and practical interest in these materials for their use in various types of batteries and other electrochemical systems has increased considerably in several recent years. Therefore, it is important to investigate, in addition to conductivity, other properties of these materials as well, such as electrochemical characteristics, thermal behaviour etc. Our investigations within this work, and as a continuation of previous investigations<sup>5</sup> are focussed on the electrochemical behaviour of the solid protonic conductor  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  from room temperature to about 673 K.

### EXPERIMENTAL

Polycrystalline powder  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  (Merck) was pressed, under  $5.1 \times 10^8$  Pa pressure, into pellets 1–3 mm thick and 8 mm of dia. Electrochemical investigations were performed in a three-electrode system: Pt working ( $0.058$  cm<sup>2</sup>), Ag reference ( $0.03$  cm<sup>2</sup>) and Ag counter ( $0.502$  cm<sup>2</sup>) electrodes, by means of a PAR 170 electrochemical system. By means of a suitable cell described earlier<sup>7</sup> measurements were performed within the temperature range from room temperature to 673 K.



## RESULTS

Electrochemical processes were investigated by means of cyclic voltammetry, cyclic chronoamperometry with double potential step and a.c. polarography. Figures 1 and 2 show cyclovoltammograms and cyclochronoamperograms at room

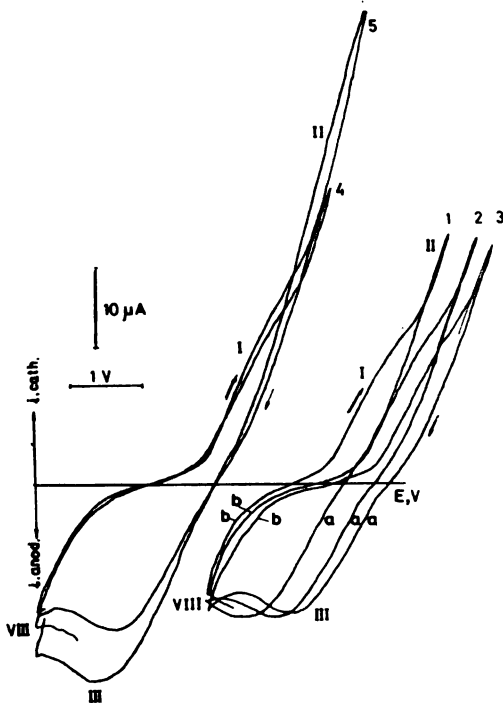


Fig. 1. Cyclovoltammograms of  $K_9H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  at room temperature scanned from  $E_1=1.4$  V (1), 1.8 V (2), 2.0 V (3) to  $E_t: -1.8$  V and from  $E_1=2.0$  V to  $E_t=-2.0$  V (4),  $-2.5$  V (5); sweep rate 100 mV/s.

temperature on the basis of which conclusions on cathode and anode electrode processes can be made. Complementary to these results, Fig. 3 shows faradaic and capacitance current curves, also at room temperature, from which the changes of faradaic processes and electrode/electrolyte interface capacity depending on the d.c. potential and a.c. current frequency are seen. Figure 4 shows cyclovoltammograms of a partially dehydrated sample at elevated temperature when new charge carriers,  $Sb(V)$  and  $K^+$ , are activated. The changes of interface properties with the temperature rise, followed by observing faradaic and capacitance current curves are shown in Fig. 6. Namely, on thermal activation of new ionic species, electrochemically active at various potentials, the interface reacts by the increasing change of electric capacity.

## DISCUSSION

From a great number of cyclovoltammograms one can see anodic and cathodic decompositions of the electrolyte at room temperature, Fig. 1. At the anode  $OH^-$  groups oxidize to  $O_2$  (section VIII) and  $H^+$  ions reduce to  $H_2$  on the cathode (section II). The anodically evolved oxygen remains partially on the electrode

and in the layer adjacent to it (interface), so that it is reduced in the cathodic polarization, to which the first cathodic wave (prewave I) corresponds, before the hydrogen evolution, which increases along with a rise of the anodic potential, Fig. 1, curves 1—3. The oxygen reduction is followed by cathodic decomposition

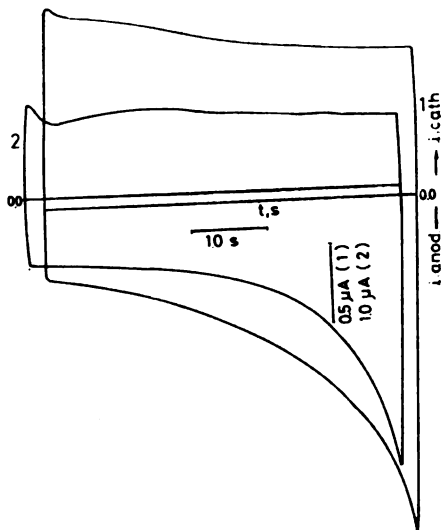


Fig. 2. Cyclochromoamperograms of  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  with double potential step at room temperature:  $E_1 = 1.0$  V and  $E_2 = -0.8$  V (1),  $E_1 = 2.0$  V and  $E_2 = -0.8$  V (2),  $\tau = 5$  s.

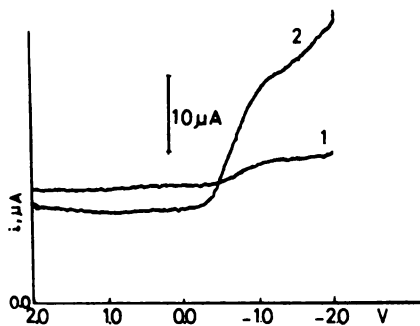


Fig. 3. Change of capacitance (1) and faradaic (2) currents of  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$  at room temperature, with a.c. potential change;  $\Delta E = 5$  mV pk-pk, frequency 1000 Hz.

of the electrolyte and the evolution of hydrogen which also remains partially on the electrode and in the interface and is oxidized to  $H^+$  ions and returns to the solid electrolyte, peak III, in reverse polarization. The equilibrium potential of the  $H^+ \rightleftharpoons H$  process, according to the cathodic-anodic reverse polarization curve of cyclovoltammograms (curve a), is  $-0.44$  V at room temperature. An increase in cathodic potential results in an increase in the quantity of evolved and in the interface retained hydrogen, which is manifested in the increase in the anodic maximum of hydrogen oxidation, Fig. 1, curves 4 and 5. From the direct polarization curve of cyclovoltammograms (curve b) one finds the equilibrium potential of the oxido-reduction process  $2OH^- \rightleftharpoons 1/2O_2 + H_2O$  to be  $E_T = 0.56$  V. It is also found that the electrolyte decomposition potential on Pt electrodes is 1.6 V. No indication of the reduction of antimony was seen at room temperature within the potential range from 2.0 V to  $-2.5$  V.

Cyclic chronoamperograms with double potential step within the impulse duration of 5 seconds at the potentials  $E_1 = 1.0$  V and  $E_2 = -0.8$  V, and  $E_1 = 2.0$  V and  $E_2 = -0.8$  V, Fig. 2, show the results in accordance with and complementary to cyclovoltammometric results. Through several cycles a stationary state is established, so that the curves have the same trace. In the cathodic process, within 5 seconds period, at the potential  $E_2 = -0.8$  V, hydrogen evolves, and in the anodic process this, also within a 5 seconds period at the potential  $E_1 = 1.0$  and 2.0 V,

respectively, is oxidized together with the oxygen evolution. In the cathodic process, along with hydrogen evolution, oxygen accumulated on the electrode and in the interface during the anodic impulse is reduced. The minimum noticed in the very beginning of the cathodic impulse (Fig. 2, curve 2), which increases

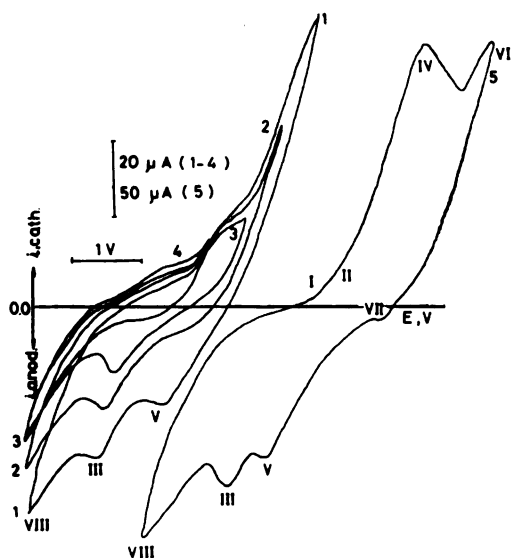


Fig. 4. Cyclic voltammograms of partially dehydrated  $K_3H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$ : at 593 K,  $E_i = 2.0$  V and  $E_t = -2.0$  V (1),  $-1.5$  V (2),  $-1.0$  V (3),  $-0.5$  V (4); at 645 K:  $E_i = 2.0$  V and  $E_t = -2.5$  V (5), sweep rate 100 mV/s.

with the raise of the anodic impulse potential, is caused by the anodically evolved oxygen. We are of the opinion that with an increase in the anodic pulse potential (in this case from 1.0 to 2.0 V) the quantity of evolved oxygen increases, and this, adsorbed on the electrode, forms a passive layer (equivalent to a decrease in effective electrode area) which is eliminated by the reduction in less than one second period, which leads to the minimum formation. The cathodic current hardly changes with time (decrease), which means that the processes at these potentials ( $-0.8$  V) are far from the concentration polarization.

Faradaic and capacitance current curves, Fig. 3, within the potential ranging from 2.0 to  $-2.0$  V, at the a.c. amplitude 5 mV pk-pk and 1000 Hz, show marked current values. Two steps of increase in the faradaic current correspond to the cathodic process of reduction of the anode product (oxygen) and  $H^+$  ions. The increase in faradaic current is followed by the increase of the capacitance current, although one would expect the capacitance current to decrease due to the breakdown of the electric double layer, as in a AgI based electrolyte<sup>6</sup>. This can be explained by a change in the interface nature, with the d.c. potential change, at which oxygen is replaced by hydrogen, so that the capacity of the interface and not of the electric double layer is obtained. From the capacitance current measurements, at the frequency of 1000 Hz, the capacity was found to be 17.7 nF/cm<sup>2</sup> at 1.0 V and 29.5 nF/cm<sup>2</sup> at  $-2.0$  V.

With heating the nature of the sample changes, due to dehydration which, also causes a change in the conductivity and electrochemical properties. With temperatures from 323 to 473 K the resistance of the electrolyte becomes so high

that no polarization effects can be recorded. However, at the temperatures above 473 K, due to Sb-O-Sb bridge breaking<sup>5</sup>, in addition to the outstanding OH<sup>-</sup> groups and H<sup>+</sup> ions, also considerable concentrations of Sb(V) and K<sup>+</sup> ions are activated, due to which the conductivity increases.

On the polarization curves recorded at 645 K, Fig. 1, in addition to the mentioned redox processes at room temperature, one sees cathodic and anodic processes corresponding to Sb(V)  $\rightleftharpoons$  Sb and K<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  K reductions and the oxidation of the formed cathode products. It has already been explained that the wave I corresponds to the anode oxygen reduction, and the wave II to hydrogen evolution, while the maximum III corresponds to cathodically generated hydrogen oxidation. Cathodic current that follows the hydrogen evolution current, maximum IV, corresponds to Sb(V)  $\rightarrow$  Sb reduction, to which the anodic maximum of antimony oxidation, maximum V, corresponds. Sb(V) up to metal reduction was proved by the finding of metallic antimony on the electrode. However, it has not been investigated particularly to what valence state the deposited antimony oxidizes. As for potassium, its deposition follows the antimony deposition, part VI, and it is certain that with air oxygen it oxidizes to an oxide which produces oxygen and K<sup>+</sup> ions in the anodic process, maximum VII.

With further increase of temperature, Fig. 4, curve 5, one notices that oxygen and H<sup>+</sup> reduction currents do not increase proportionally to the increase in Sb(V) and K<sup>+</sup> reduction current because with an increase in temperature the number of active Sb(V) and K<sup>+</sup> ions increases more rapidly than the quantity of evolved hydrogen, due to continuing dehydration that, according to DT and TG analyses is completed at about 873 K<sup>5</sup>.

The anodic part of cyclovoltammograms marked by VIII represents the anodic decomposition of the electrolyte, i.e. oxygen evolution. Cyclochromoamperograms obtained at elevated temperatures (531 and 623 K) at  $E_1=0.0$  V and  $E_t=-0.5, -1.0, -2.0, -3.0, 1.0, 2.0$  and 3.0 V, give results in accordance with cyclovoltammograms obtained at corresponding temperatures. The polarization curve analysis shows that, within 5 second impulses, depending on the potentials  $E_1$  and  $E_t$ , various processes occur.

The change of current with time, for a long period, i.e.  $I=f(t^{-1/2})$ , and for a short period, i.e.  $I=f(t^{1/2})$  is rectilinear only in the case when one process occurs on the electrode, i.e. for cathodic process on  $E_t: -0.5$  and  $-1.0$  V. Namely, up to  $E_t < -1.0$  V, within the cathodic impulse, only H<sup>+</sup> is reduced, and the process is diffusion-controlled, i.e. the concentration polarization is established as seen from the relation  $I=f(t^{-1/2})$ , as a straight line starting from the origin is obtained, while the relation  $I=f(t^{1/2})$  for a shorter period of time is well extrapolated by a straight line with the corresponding ordinate intercept which is the measure of the H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  H process rate and from which, with sufficient data, one can calculate the rate constant, before the concentration polarization is established, Fig. 5.

With an increase in temperature and the dehydration process progressing, new electrochemically active species, i.e. new faradaic processes, are activated, which leads to the corresponding change in the electrode/electrolyte interface. Figure 6 shows the capacitance current curves and their dependence on the a.c. potential, at 200 to 1000 Hz, at an a.c. current amplitude of 10 mV, pk-pk, 623 K. One can see that with the change of the d.c. potential from 1.0 to  $-2.0$  V, as long as the faradaic current increases gradually, the capacitance current decreases also

gradually. At comparing cathodic-anodic processes according to the cyclovoltammograms, one concludes that such behaviour of the interface originates from the change in the nature (chemical composition) of the interface. Namely, the rapid decrease of the interface capacity within the d.c. potential region (from 1.0 to  $-0.5$  V), at which the faradaic current increases, originates from the oxide anodic layer reduction. Within the potential ranging from  $-0.5$  to  $-1.0$  V the capacity almost does not change, and then it decreases almost up to the constant value at  $-2.0$  V, which, according to the cyclovoltammograms, corresponds to antimony deposition. Therefore, it should be talked about the capacity of interface but not about the capacity of the electric double layer, as it is seen that the capacity depends on the thickness, composition, structure and dielectric properties of the interface. Since, as one can see, the complete nature of the interface changes with the d.c. potential change caused by the oxidation-reduction process, the capacity change should be considered as a normal phenomenon in all the cases of interfaces with which at the d.c. potential change some components of the interface are formed or disappear.

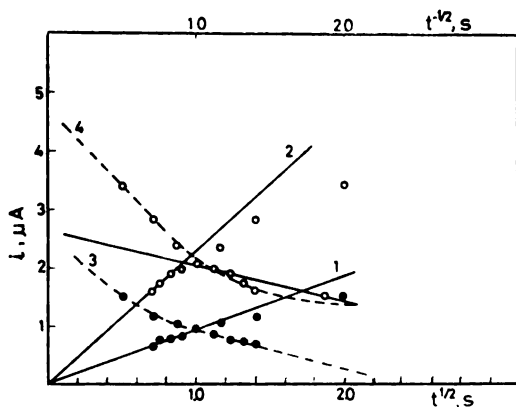


Fig. 5. Analysis of chronoamperograms:  $i$ , both, vs  $t^{-1/2}$  (1,2) and vs  $t^{1/2}$  (3,4) at 531 K: 1 and 3 at  $-0.5$  V, 2 and 4 at  $-1.0$  V.

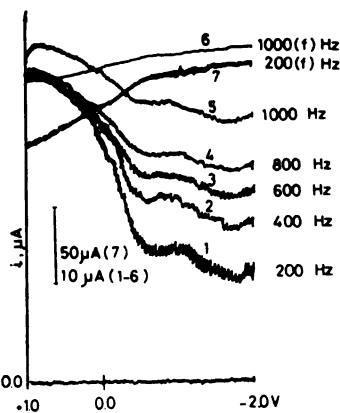


Fig. 6. Change of capacitance and faradaic currents with the change of d.c. potential and a.c. frequency: 623 K,  $\Delta E = 10$  mV pk-pk.

From capacitance current measurements at chosen d.c. potential the capacity  $C$  can be calculated, using the equation

$$\frac{I 2 \sqrt{2}}{2 \pi f \Delta E S} = C (\mu \text{F/cm}^2)$$

where  $I$  is the current in microamperes,  $\Delta E = 10$  mV pk-pk amplitude, and  $f$  is the current frequency,  $S = 0.058$  cm<sup>2</sup> is the electrode/electrolyte interface area in cm<sup>2</sup>.

The described electrochemical behaviour is the consequence of the crystal structure, first of all the strength of the bonds between the structure elements (units) which enable or prevent the movement of the corresponding ions. In a nondehydrated sample the Sb(V) ion is in the centre of the octahedron on the

corners of which are  $\text{OH}^-$  groups interconnected by strong hydrogen bonds, so that  $\text{Sb(V)}$  leaves the octahedron with difficulty and does not give its contribution to electrode depolarization. On the other hand, strong hydrogen bonds between  $\text{OH}^-$  groups, and the ones between  $\text{OH}^-$  groups and water molecular do not create favourable conditions for the movement of  $\text{OH}^-$  groups and small number of defect  $\text{H}^+$  ions. By the breaking of  $\text{Sb-O-Sb}$  bridges and formation of  $\text{KSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  above 473 K, considerable concentrations of all present ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{OH}^-$ ) become activated due to which the polarization current increases abruptly. When dehydration is completed at about 880 K, the  $\text{Sb(V)}$  ion is again in the centre of the octahedron preventing thus the related depolarization effects.

## ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ ЧВРСТОГ  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ И ДРАГИЦА М. МИНИЋ

*Истийийуй за физичку хемију Природно-математичкој факултету у Београу, Сйуденйски ипрї 16, 11000 Београд*

Електрохемијске особине чврстог јонског проводника  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  испитиване су у температурском интервалу од собне температуре до 673 К, применом метода цикличне волтаметрије, хроноамперометрије и а.с. поларографије. Катодним разлагањем недехидратисаног узорка настали водоник делимично се задржава на електроди и у граничној фази и у повратној поларизацији оксидује до  $\text{H}^+$  јона. Равнотежни потенцијал процеса  $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}$  је  $-0,44$  V а струја измене  $6,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . С друге стране анодном оксидацијом  $\text{OH}^-$  група настаје  $\text{O}_2$  који се такође делимично задржава на електроди и у граничном слоју и редукује се пре водоника при катодној поларизацији. Равнотежни потенцијал процеса  $2\text{OH}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{O}_2$  је  $0,56$  V а струја измене  $0,93 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . У структурним променама услед дехидратације и кидања  $\text{Sb-O-Sb}$  моста на око 473 К активирају се знатне концентрације  $\text{Sb(V)}$  и  $\text{K}^+$  јона чији се редокс процеси виде на цикловолтамограмима делимично дехидратисаних узорака (на 593 и 594 К) поред већ описаних. Промена природе и диелектричних особина граничне фазе услед описаних фарадејских процеса изазива и одговарајуће промене капацитета граничне фазе. Из измерене капацитивне струје одређен је капацитет граничне фазе у функцији д.с. потенцијала и фреквенције а.с. напона на више температуре.

(Примљено 28. фебруара 1984)

## REFERENCES

1. J. Bruinik, *J. Appl. Electrochem.* **2**, 239 (1981)
2. R. A. Huggins, „Solid Electrolytes”, in „Materials for Advanced Batteries”, eds. D. W. Murphy, J. Broadlead and B. C. H. Steele, Plenum Press, New York, London, 1980, pp. 91—110
3. T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto, S. Yamauchi., *J. Solid State Chem.* **17**, 353 (1976)
4. O. Nakamura, T. Kodoma, O. Ogino, Y. Miyake, *Chemistry Letters* **1**, 17 (1979)
5. D. M. Minić, M. V. Šušić, Lj. Atanasoska, U. B. Mioč, *Solid State Ionics*, in press
6. M. V. Šušić, S. Mentus, *Electrochim. Acta* **28**, 35 (1983)
7. M. V. Šušić, D. M. Minić, *Solid State Ionics* **2**, 309 (1981).



## УТИЦАЈ КАТЈОНА ЗЕМНОАЛКАЛНИХ МЕТАЛА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ИЗДВАЈАЊЕ ВОДНИКА НА ЦИНКУ У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ и МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ\*

*Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, Вељка Влаховића 2, 21000 Нови Саг*  
*и \*Технолошко-металуришки факултет, Универзитет у Београду, њ. њр. 494,*  
*11001 Београд*

(Примљено 2. јуна 1983)

Одређиване су галваностатском техником стационарне поларизационе криве електрохемијског издвајања водоника на цинку у алкалним растворима који су садржавали хидроксиде и перхлорате баријума, калцијума и магнезијума при чему је варирана укупна концентрација катјона ( $0,1-2,0 \text{ mol/dm}^3$ ), а рН раствора одржаван константним ( $\text{pH}=8-8,5$ ) променом односа концентрација хидроксида и перхлората. Нађено је да катодне поларизационе криве имају два праволинијска дела са нагибима блиским  $-120 \text{ mV/dek}$  раздвојена граничном струјом ( $10^{-4}-10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ). Повећање концентрације катјона доводи до померања оба праволинијска дела ка позитивнијим потенцијалима (брзина катодног процеса расте). Анализа утицаја повећања концентрације катјона земноалкалних метала на катодне поларизационе криве дала је за оба праволинијска дела привидни ред катодне реакције по катјонима близак јединици. Дискутовани су могући механизми електрохемијског издвајања водоника помоћу којих се могу објаснити експериментални резултати.

У нашем ранијем раду<sup>1</sup> нађено је да концентрација и врста катјона електролита закономерно утичу на брзину електрохемијског издвајања водоника на цинку у алкалним растворима хидроксида и перхлората калијума, натријума и литијума. Установљено је да повећање концентрације катјона доводи до пораста брзине катодне реакције (са привидним редом реакције по катјонима блиским јединици) и да овај ефекат (при константној концентрацији катјона) постаје све израженији према редоследу катјона  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ , који одговара редоследу повећања енергије хидратације катјона (или редоследу смањења радијуса катјона). Ови ефекти, запажени и у другим радовима<sup>2-6</sup>, разматрани су у<sup>1</sup> са аспекта квантно-механичке теорије кинетике електрохемијског издвајања водоника на металима за које је карактеристичан механизам Volmer-Hзугovskyy са спором Volmer-овом елементарном реакцијом<sup>7-12</sup> (група sp-метала којој припада и цинк<sup>13</sup>). Из ових разматрања проистекао је закључак да величина ефекта катјона алкалних метала на кинетику електрохемијског издвајања водоника у алкалним растворима треба да се повећава са енергијом хидратације катјона односно густином наелектрисања (однос наелектрисања према радијусу катјона). У складу са овим закључком требало би очекивати да катјони земноалкалних метала, од којих неки ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) имају знатно већу густину наелектрисања од катјона алкалних метала, такође испоље утицај на кинетику електрохемијског издвајања водоника у алкалним растворима. Овај рад предузет је са циљем да се утврди постојање и одреди величина оваквог утицаја.



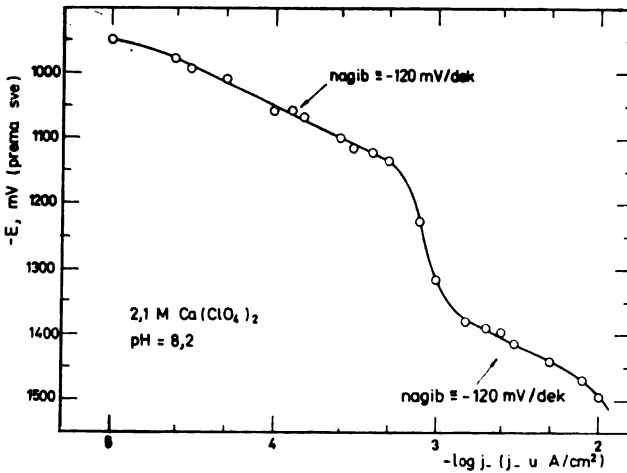
## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

Испитивања су извршена са растворима који су садржавали смешу хидроксида и перхлората баријума, калцијума и магнезијума различитих укупних концентрација ( $0,1 - 2,0 \text{ mol/dm}^3$ ), при чему је рН раствора одржан константним променом односа концентрација хидроксида и перхлората. Пошто се рН таложења хидроксида земноалкалних метала налази у слабо алкалној области<sup>14</sup> није било могуће припремање више серија раствора различитог рН, као у случају алкалних метала<sup>1</sup>, већ је рН одржан на приближно константној вредности, а у већини мерења био је у интервалу  $8,0 - 8,5$ .

Одређивање стационарних поларизационих кривих вршено је галваностатском техником са апаратуром и поступцима идентичним као у нашем ранијем раду.

## РЕЗУЛТАТИ

Типична стационарна катодна поларизациона крива издвајања водоника на цинку из алкалних раствора у присуству катјона земноалкалних метала приказана је на сл. 1 (на примеру раствора који садржи јоне калци-



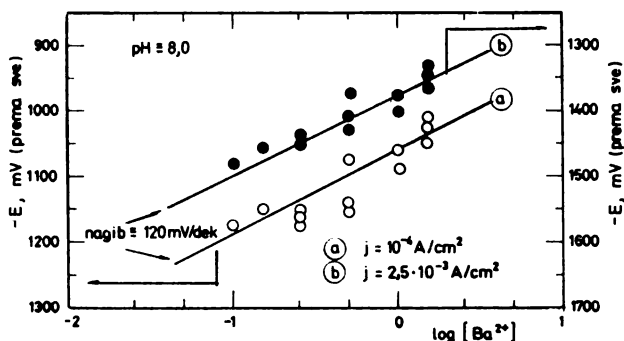
Слика 1 Figure

Типична  $E - \log j_-$  зависност електрохемијског издвајања водоника

A typical electrochemical hydrogen evolution  $E - \log j_-$  curve

јума). Крива је добијена на претходно брушеној, одмашћеној и катодно поларизованој цинканој електроди<sup>1</sup> полазећи од мањих густина струје ка већим. На приказаној кривој уочавају се два праволинијска дела са нагибима блиским  $-120 \text{ mV/dek}$  раздвојена граничном струјом (на око  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ). Праволинијски део на  $E - \log j_-$  кривој у области већих густина струје, обзиром на област потенцијала у којој се јавља, очигледно одговара издвајању водоника по реакционом путу у коме је донор протона вода. Други праволинијски део у области мањих густина струје који се јавља при знатно позитивнијим потенцијалима као и појава граничне струје не могу се приписати редукцији

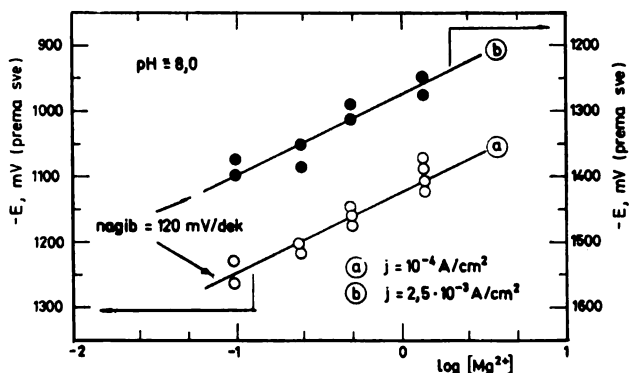
јона цинката (продуката корозије цинка) акумулираних у приелектродном слоју услед споре дифузије, као што је то случај у присуству катјона алкалних метала<sup>1</sup>. Вредност граничне струје је сувише велика, па би требало претпоставити веома интензивну корозију цинка, што није вероватно обзиром на вредност рН која одговара области минималне корозије цинка. Изгледа стога оправдано да се праволинијски део у области мањих густина струје притиш: издвајању водоника из водоничних јона који настају парцијалном хидролизом хидратисаних катјона земноалкалних метала у приелектродном слоју.



Слика 2 Figure

Зависност  $E(j = \text{const}) - \log [\text{Ba}^{2+}]$ The dependence  $E(j = \text{const}) - \log [\text{Ba}^{2+}]$ 

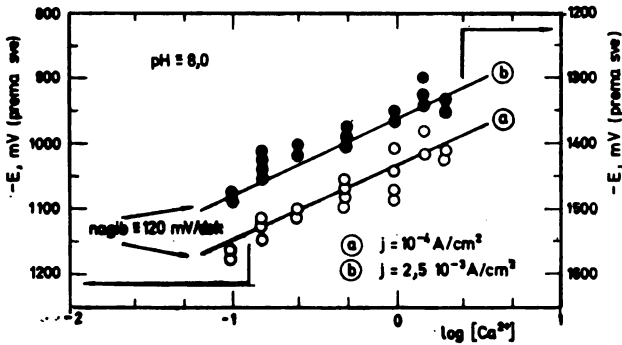
Анализа стационарних поларизационих кривих добијених у присуству катјона земноалкалних метала показује да постоји законсмеран утицај концентрације катјона на брзину издвајања водоника, који илуструју дијаграми на сл. 2—4. Без обзира на знатна расипања експерименталних вредности



Слика 3 Figure

Зависност  $E(j = \text{const}) - \log [\text{Mg}^{2+}]$ The dependence  $E(j = \text{const}) - \log [\text{Mg}^{2+}]$

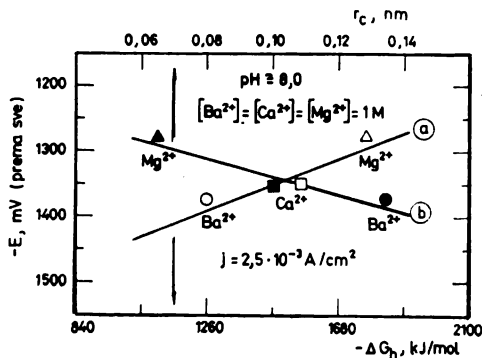
услед недовољне репродуктивности  $E - \log j_-$  кривих, могу се за све испитиване катјоне успоставити праволинијске зависности  $E - \log [M^{2+}]$  за оба дела  $E - \log j_-$  кривих. Нагиби ових зависности индицирају да је привидни ред катодне реакције по катјонима у оба случаја близак јединици.



Слика 4 Figure

Зависност  $E(j_- = \text{const}) - \log [Ca^{2+}]$ The dependence  $E(j_- = \text{const}) - \log [Ca^{2+}]$ 

Поређење зависности  $E - \log [M^{2+}]$  за праволинијске делове  $E - \log j_-$  кривих при већим густинама струје (сл. 2b–4b) показује да постоји утицај врсте катјона (при константној укупној концентрацији) на кинетику издвајања водоника. Слично као и код ефеката катјона алкалних метала<sup>1</sup> могу се успоставити корелације између потенцијала (при  $j_- = \text{const}$ ) и енергије хидратације или кристалографског радијуса (сл. 5), које показују да је пораст

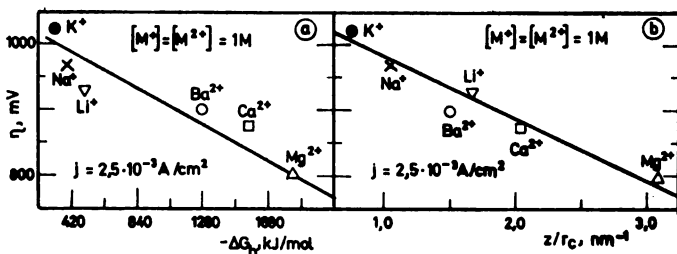


Слика 5 Figure

a) Корелација  $E(j_- = \text{const})$  и промене Gibbs-ове енергије  
Correlation  $E(j_- = \text{const})$  and the change of Gibbs energy

b) Корелација  $E(j_- = \text{const})$  и кристалографског радијуса  
Correlation  $E(j_- = \text{const})$  and the crystallographic radius

брзине издвајања водоника утолико већи уколико је већа енергија хидратације и мањи радијус катјона. На сл. 6 дате су корелације вредности пренапетости (при  $j_- = \text{const}$ ) и промене Gibbs-ове енергије хидратације катјона (сл. 6a), односно густине наелектрисања (односа наелектрисања и кристалографског радијуса катјона) (сл. 6b) за земноалкалне и алкалне метале (за последње су подаци узети из рада<sup>1</sup>). Као што се види, корелације су јединствене за обе групе метала.

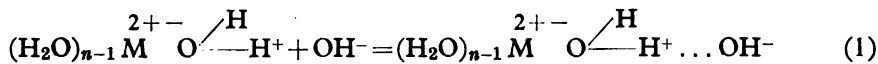


Слика 6 Figure

- a) Корелација  $\eta$  ( $j_- = \text{const}$ ) и промене Gibbs-ове енергије  
Correlation  $\eta$  ( $j_- = \text{const}$ ) and the change of Gibbs energy
- b) Корелација  $\eta$  ( $j_- = \text{const}$ ) и густине наелектрисања  
Correlation  $\eta$  ( $j_- = \text{const}$ ) and the charge density

### ДИСКУСИЈА

Постојање два праволинијска дела на  $E - \log j_-$  зависностима индицира да су донори протона у реакцији издвајања водоника различити у одговарајућим областима густине катодне струје. Пошто донор протона у области већих густина катодне струје мора бити вода, треба претпоставити да је у области мањих густина струје могуће да донори протона буду хидроксонијум јони. Оваква могућност јавља се уколико у присуству катјона земноалкалних метала долази до локалне промене рН у приелектродном слоју. На основу концепта „локализоване хидролизе”<sup>14</sup>, протон из поларизоване О-Н везе молекула воде у хидратационој сфери катјона може да формира јаку водоничну везу са хидроксилним јоном.



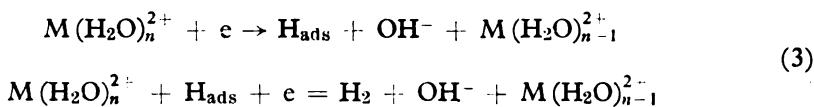
На тај начин, долази до смањења активности хидроксилних јона у приелектродном слоју и локалног снижења рН. У оваквој ситуацији, донори протона могу постати хидроксонијум јони, а гранична струја њихове редукције нема дифузиони, већ кинетички карактер и одређена је концентрацијом катјона и степеном локализоване хидролизе. Ако се претпостави да степен локализоване хидролизе није нарочито велики, али да настаје кинетички значајна концентрација хидроксонијум јона у приелектродном слоју, тада је  $[\text{H}_3\text{O}]_a \sim [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_+^2]_a \simeq [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_+^2]$  (где су индексом  $a$  означене актуел-

не концентрације у прислектродном слоју). Са свако дефинисаном еквалантној концентрацијом хидроксидних јона као донора протона, може се извести да механизам њихове редукције одговара механизму Volmer-Heyrovsky са спором Volmer-овом елементарном реакцијом, добија се за једначину катодне поларизационе криве

$$E = \text{const} + (2RT/F) \ln a(M(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}) - (2RT/F) \ln j_- \quad (2)$$

Једначина (2) предвиђа нагиб катодне поларизационе криве близак  $-120 \text{ mV/dек}$  и ред катодне реакције по катјонима земноалкалних метала једнак јединици, као што је експериментално и нађено за праволинијски део  $E - \log j_-$  зависности у области мањих густина струје.

За реакцију издвајања водоника у области већих густина струје може се предложити механизам



који претпоставља да је донор протона у катодној реакцији у области веома негативних потенцијала вода из хидратационе сфере катјона. Овакав механизам је детаљно разматран у нашем претходном раду<sup>1</sup> као могуће објашњење утицаја катјона алкалних метала на брзину издвајања водоника на цинку у алкалним растворима. Из ових разматрања произилази да су молекули воде из хидратационе сфере катјона, распоређени између површине електроде и катјона (лоцираних у спољној Helmholtz-свој равни или нешто унутар компактног дела двојног слоја) услед поларизације у пољу катјона, фаворизовани као доноси протона. Наиме, протон из поларизоване О-Н везе молекула воде налази се на мањем растојању од електроде, што према савременој квантно-механичкој теорији кинетике издвајања водоника (развијене за случај механизма са спором Volmer-овом реакцијом)<sup>7,8,12</sup> знатно повећава вероватноћу његовог тунелирања у стање  $M\text{-H}_{\text{ads}}$  (вероватноћа тунелирања опада експоненцијално са квадратом растојања протона од електроде). Приближавање протона из поларизоване О-Н везе површини електроде, осим тога, додатно фаворизује и веома негативан потенцијал електроде при коме се одиграва реакција издвајања водоника. Са друге стране, поларизовани молекули воде из хидратационе сфере катјона фаворизовани су као доноси протона, јер  $\psi$ -потенцијал унутар компактног дела двојног слоја у алкалним растворима може да има знатно позитивније вредности у односу на раствор<sup>5</sup>, што доводи до пораста брзине катодног издвајања водоника.

Из механизма (3) следи једначина катодне поларизационе криве која је са тачношћу до константног члана идентична са једначином (2). Према томе, добија се привидни ред катодне реакције по катјонима земноалкалних метала једнак јединици као што је експериментално и нађено за праволинијски део  $E - \log j_-$  кривих у области већих густина струје.

Добијене корелације између пренапетости при константној густини катодне струје, као мере брзине реакције електрохемијског издвајања водоника, и негативних вредности промене Gibbs-ове енергије хидратације, односно густине наелектрисања катјона алкалних и земноалкалних метала

(сл. 6), на очигледан начин показују да молекули воде из хидратационе сфере катјона имају битну улогу у процесу електрохемијског издвајања водоника и да са способношћу катјона да поларизује ове молекуле расте брзина катодне реакције. Ове корелације стога представљају, поред сагласности експерименталних и теоријских вредности параметара кинетике, још један доказ у прилог претпостављеног механизма (3).

## SUMMARY

## INFLUENCE OF ALKALINE-EARTH METAL CATIONS ON THE ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION ON ZINC FROM ALKALINE SOLUTIONS

OLIVERA Ž. PAVLOVIĆ and MILAN V. VOJNOVIĆ\*

*Faculty of Technology, University of Novi Sad, Veljka Vlahovića 2, YU-21000 Novi Sad, and  
\*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade  
Yugoslavia*

Steady state polarization curves of the electrochemical hydrogen evolution on zinc in alkaline solutions of barium, calcium and magnesium hydroxide/perchlorate mixtures were determined. The total concentration of cations was varied ( $0.1-2.0 \text{ mol/dm}^3$ ), and the pH value in solutions kept constant ( $\text{pH}=8-8.5$ ) by changing the ratio of hydroxide to salt concentration. It was found that on polarization curves exist two linear parts, the slope of which is close to  $-120 \text{ mV/dec}$ , separated by the limiting current ( $10^{-4}-10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ). Both linear parts are displaced toward more positive potentials with increasing concentration of cations (the cathodic reaction rate increases). The analysis of the influence of the increase of alkaline-earth cations concentration on cathodic polarization curves has given for both linear parts the apparent cathodic reaction order with respect to cations close to one. Possible mechanisms of the electrochemical hydrogen evolution, by means of which one can explain experimental results, are discussed.

(Received 2 June 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ж. Павловић, М. В. Војновић, *Гласник Хем. друштва Београд* **49**, 165 (1984)
2. М. Heyrovsky, *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 3120 (1960)
3. М. В. Ионин, Н. Н. Баженова, *Ж. физ. хим.* **40**, 16 (1966)
4. В. Е. Паст, М. Хага, *Електрохемија* **5**, 319 (1969)
5. И. П. Гладких, В. Н. Коршунов, *Ibid.* **9**, 250 (1973)
6. L. Z. Vorkarić, D. M. Dražić, A. R. Despić, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1385 (1974)
7. R. R. Dogonadze, „Theory of Molecular Electrode Kinetics”, in N. S. Hush, Ed., „*Reaction of Molecules at Electrodes*”, Wiley, New York — London 1971, pp. 135—227
8. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, *Progress Surface Sci.* **6**, 3 (1975)
9. L. I. Kristalik, V. M. Tsionsky, *J. Electroanal. Chem.* **31**, 363 (1971)
10. Р. Р. Догонадзе, Л. И. Кришталник, *Усп. хим.* **44**, 1987 (1975)
11. Л. И. Кришталник, *Електрохемија* **15**, 435 (1979)
12. Yu. I. Narkats, J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* **65**, 555 (1975)
13. S. Trassati, *Ibid.* **39**, 163 (1972)
14. C. F. Baes, R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*”, Wiley, New York — London 1976, pp. 95—103.



NOTE — БЕЛВШКА

CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTETRAHYDRO-1,3-THIAZOLE. IX\*. REACTIONS OF 2,4-DIOXOTETRAHYDRO-1,3-THIAZOLE WITH SOME ARYL ISOCYANATES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE PRODUCTS

KATARINA M. POPOV-PERGAL and MIROSLAV A. PERGAL

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 28 October 1983)

**Abstract.** In the reaction of the 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with aryl isocyanates the following new compounds are obtained: 3-(anilincarboxyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole and 3-(3,4-dichloroanilincarboxyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole. It was also studied which tautomeric form of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole is preferred in this reaction. Both products are tested on biological (fungicidal) activity.

3-(3,4-dichloroanilincarboxyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole (Fig. 1).

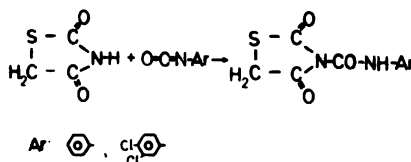


Fig. 1.

For the group of heterocyclic compounds, known as azolidones, it is found that a large number of these compounds possesses different biological activities, such as mainly antithyroid, antibacterial, antineoplastic and antiviral. The correlation between the biological activity and structure of azolidones were studied by Lebedev and Lebedeva<sup>2</sup>. These authors have concluded on the basis of IR spectral analysis, with respect to other characteristics, that the biological activity of azolidones is based on the molecular substructure with the atomic group -CO-NH-.

In this work it was proved that if for the biological activity of thiazolidinedione type azolidones the presence of molecular substructure with the atomic group -CO-NH- is necessary in the structure or, according to our hypothesis, the biological activity in the studied type of azolidones would be also present when the molecular substructure contains the atomic group -CO-N<. 2,4-Dioxotetrahydro-1,3-thiazole derivatives were chosen with three carbonyl groups attached to the nitrogen atom in the heterocyclic ring to check our hypothesis.

In the reaction of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with aryl isocyanates we have obtained the following new derivatives: 3-(anilincarboxyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole and

3-(3,4-dichloroanilincarboxyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole can be theoretically enolized in different ways as it is discussed in one of our papers<sup>3</sup>. At that time we have found the presence of C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub> enolization in the reaction with acetic anhydride. According to the literature data other authors<sup>4,5</sup> on the basis of potentiometric analysis or polarity of the reaction solvent preferred first of all the N<sub>3</sub>-C<sub>2</sub> enolization and then, mainly in nonaqueous media, C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub> enolization.

Therefore we have investigated whether in the reaction of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with aryl isocyanates azolidone reacts in his diketo form or in one of the enol forms. According to the results of the experiments it can be proposed that the equilibrium is, in the studied reaction, shifted mainly to the keto form and that the enol form, if it is present, is very quickly transformed to the keto form. Namely, only derivatives of the keto form are obtained as the products of the studied reaction. The other, theoretically possible isomers, are not found.

The method of Moreau<sup>6</sup> was used for screening of the possible biological (fungicidal) activity. The activity is proved against *Aspergillus niger* and *Botrytis cinerea*. The results

\* For communication VII see Ref. 1.



were positive, both derivatives depressed strongly the development of mycelium.

These results confirmed our hypothesis that the biological activity possesses the thiazolidinedione type of azolidones not only with the molecular substructure containing  $-\text{CO}-\text{NH}-$  but also with the substructure containing  $-\text{CO}-\text{N}<$ .

The relationship between the biological activity and the molecular substructure  $-\text{CO}-\text{N}<$  will be further studied.

*Experimental.* The melting points are uncorrected. The products are characterized by elemental analyses, infrared spectra and mass spectra.

3-(Anilino-carbonyl)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole

2,4-Dioxotetrahydro-1,3-thiazole (117 mg) is dissolved in 5 ml of dry acetone and added to the solution of 119 mg of phenylisocyanate. The reaction mixture is heated to reflux for 30 min and then allowed to stand overnight. Separated crystals are filtered off and then are washed with cold acetone. The yield is 217 mg (92%), m.p. 228°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (236.2). Calculated (%): C, 50.84; H, 3.41; N, 11.86; Found (%): C, 50.70; H, 3.22; N, 11.78.

IR spectrum: 3640—3410, 3400—3320, 3290—3220, 3190, 3130—3000, 2960, 2920, 2820, 2780, 2580, 2540—2520, 1970—1930, 1880—1860, 1805—1780, 1740, 1720—1655, 1645, 1605, 1595, 1565, 1560—1530, 1520, 1500, 1485, 1470, 1450, 1440, 1400—1370, 1350,

1315, 1295, 1270, 1250—1200, 1180, 1160, 1085, 1050, 1030, 1000, 950, 970, 915, 900, 795, 755, 740, 700, 640, 530, 515  $\text{cm}^{-1}$ . M-spectrum: 236, 202, 194, 162, 145, 116, 91, 75.

3-(3,4-Dichloroanilino-carbonyl)-3,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole

2,4-Dioxotetrahydro-1,3-thiazole (117 mg) is dissolved in 10 ml of dry acetone and added to the solution of 188 mg of 3,4-dichlorophenylisocyanate. During the heating of the reaction mixture to the reflux (30 min) first crystals occurred on the wall of the reaction vessel. The reaction mixture is allowed to stay overnight. Separated crystals are filtered off and then are washed with cold acetone. The yield is 271 mg (89%), m.p. 280°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (305.1): Calculated (%): C, 39.36; H, 1.98; N, 9.18. Found (%): C, 39.18; H, 1.71; N, 8.97.

IR spectrum: 3620—3500, 3480—3440, 3400—3340, 3320, 3260, 3200—3150, 3140—3090, 3080—3020, 2980, 2940—2900, 2870—2850, 1880—1855, 1810—1790, 1750—1700, 1690—1660, 1650—1640, 1630—1600, 1590, 1580—1560, 1550—1535, 1525, 1520—1500, 1490—1465, 1455, 1425, 1400—1385, 1375, 1320, 1295, 1250—1230, 1220, 1165—1145, 1135, 1125, 1065, 1030, 900—870, 860, 815, 745, 695, 680—670, 645, 585  $\text{cm}^{-1}$ . M-spectrum: 304, 262, 230, 187, 159, 145, 124, 116, 89, 74.

\*

The authors are grateful for financial support obtained from Inter. Comm. for Science of Vojvodina.

## ИЗВОД

### ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТЕТРАИДРО-1,3-ТИАЗОЛА. IX. РЕАКЦИЈА 2,4-ДИОКСОТЕТРАИДРО-1,3-ТИАЗОЛА СА НЕКИМ АРИЛИЗОЦИЈАНАТИМА И БИОЛОШКА АКТИВНОСТ ПРОДУКАТА КАО ФУНКЦИЈА СТРУКТУРЕ

КАТАРИНА М. ПОПОВ-ПЕРГАЛ и МИРОСЛАВ А. ПЕРГАЛ

Институт за хемију Природно-математичкој факултету, Универзитет у Новом Саду,  
21000 Нови Сад

У реакцији 2,4-диоксотетраидро-1,3-тиазола са арилизоцијанатима синтетизовали смо следећа нова једињења: 3-(анилинокарбонил)-2,4-диоксотетраидро-1,3-тиазол и 3-(3,4-дихлоранилинокарбонил)-2,4-диоксотетраидро-1,3-тиазол. Разлог за остварење ових реакција је био у томе да се установи да ли је за биолошку активност овог типа азолидона неопходно присуство атомске групе  $-\text{CO}-\text{NH}-$  или, према нашој хипотези, је биолошка активност проучава-

ног типа азолидона присутна и у случају када је у молекулу само атомска група  $-\text{CO}-\text{N}<$ , тј. када су за азотов атом у хетероцикличном прстену везане три карбонилне групе. Испитивања синтетизованих једињења су у оба случаја показала да је присутна фунгицидна активност, што је потврдило нашу хипотезу о потенцијалној улози атомске подгрупе  $-\text{CO}-\text{N}<$  у биолошкој активности овог типа једињења.

Примљено 28. октобра 1983)

## REFERENCES

1. M. Pergal, K. Popov-Pergal,  *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 13 (1978)
2. R. S. Lebedev, I. R. Lebedeva,  *Khim.-farm. Zh.* **14**, 44 (1980)
3. K. Popov-Pergal, M. Pergal, D. Jeremić,  *Bull. Sci. Acad. Jugosl. A* **21**, 197 (1976)
4. M. L. Girard, C. Dreux,  *Bull. Soc. Chim. France* **3477** (1968)
5. K. A. V'yunov, A. I. Ginak, E. G. Sochilin,  *Z. Org. Khim.* **14**, 1075 (1978)
6. M. Moreau,  *Rev. Mycol.* **24**, 59 (1959).



## ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1983. ГОДИНИ

(Поднет првој делегатској Скупштини Друштва одржаној 18. јануара 1983. године у Београду, од стране секретара Друштва Љубице Врховац)

Колегинице и колеге,

Са 1983. годином закорачили смо у 88. годину постојања и рада нашег Друштва. Подсећајући се на године које су прошле тренутак је да се истовремено сетимо са захвалношћу и свих наших претходника који су у минулом времену допринели да се одржи континуитет рада Друштва, као и да захвалимо и свима садашњим члановима који су својим радом омогућили да 1983. годину окончамо успешно. У протеклој години постигнути су значајни резултати на остваривању трајних задатака и циљева нашег Друштва коме су пришла нова 274 члана. Извршене су квалитативне промене у организовању Друштва на делегатском принципу сагласно са изменама статута Друштва. Оформљена је Београдска подружница поред већ постојећих 11 на целој територији СРС.

Обим финансијског пословања је порастао у односу на претходну годину, а сарадња са организацијама удруженог рада успешно се одвијала.

На првој седници Управног одбора одржаној 11. марта 1983. године изабрано је ново Председништво које чине: *Драгићин Дражић*, председник, *Љубица Врховац*, секретар и чланови — Теодор Аст, Јован Величковић, Ненад Вујадиновић, Стеван Јеротијевић, Јован Јовановић, Милан Леко, Иван Мићовић, Боривоје Мишковић, Бранислав Николић, Ђорђе Петковић, Душанка Петровић-Баков, Зоран Петровић, Владимир Рекалић, Љубиша Ристовић, Озра Татић-Јавић, Борислав Томић, Миленко Ћелап, Велимир Цанић, Живорад Чековић, као и главни уредници наших публикација — Станислав Арсенијевић, Радослав Адић и Слободан Рибникар.

### НАУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

#### *XXVI савештовање хемичара СР Србије*

За овогодишње XXVI саветовање, које је одржано од 18—20. јануара у Београду, пријављено је 161 саопштење и 8 секцијских предавања. У односу на прошлогодишње Саветовање, овај број је за 25% већи. Од укупног броја пријављених радова, 60 их је приказано на постерима, а остала су усмена саопштења. Рад Саветовања се одвијао кроз следеће секције:

1. Неорганска хемија (36 радова)
2. Органска хемија (13 радова)
3. Физичка хемија (28 радова)
4. Електрохемија (13 радова)
5. Аналитичка хемија (12 радова)
6. Биохемија (11 радова)

7. Хемијско инжењерство (17 радова)
8. Текстилно инжењерство (5 радова)
9. Заштита животне средине (16 радова)
10. Наставна секција (10 радова)

Од секцијских предавања одржана су следећа:

1. И. Гал, Природно-математички факултет, Београд: „А ригор прорачун фазних дијаграма смеша топљених соли са заједничким ањоном“
2. В. Арсенијевић и М. Богавац, Фармацеутски факултет, Београд: „Новија достигнућа у реакцији Реформатског“
3. С. Вељковић, Природно-математички факултет, Београд: „Осцилаторне хемијске реакције“
4. Б. Николић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Мембранска технологија у производњи хлора“
5. Г. Милованић, Природно-математички факултет, Београд: „Кинетичке методе у аналитичкој хемији“
6. Р. Јанков, Природно-математички факултет, Београд: „Микробиолошко хидроксиловање стероида“
7. Д. Вуковић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Вишефазни струјни контактори“
8. Ј. Барас и Л. Кнежић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Стање и правци развоја у области заштите воде и тла од загађивања“.

### III југословенски симпозијум о металургији

Као паралелна манифестација, ове године одржан је III југословенски симпозијум о металургији. У организовању овог Симпозијума, у име Уније хемијских друштава Југославије, поред нашег Друштва, учествовали су и Технолошко-металуршки факултет у Београду, Савез инжењера и техничара рударске, геолошке и металуршке струке Југославије и Савез организација ливаца Југославије. Покровитељ Симпозијума је Привредна комора Југославије. За Симпозијум је пријављено 148 радова, 6 секцијских и 4 пленарна предавања.

Пленарна предавања одржана на Симпозијуму:

1. Ђ. Андрејевић, Опште удружење црне металургије Југославије, Београд: „Криза у светској производњи и промету челика са освртом на формирање њихових цена“
2. Prof. M. V. Ussar, Montanuniversität Leoben: „Економски значај коришћења индустријске отпадне топлоте“
3. Prof. G. W. Rowe, Универзитет у Бирмингему, В. Британија: „Еластично-пластична анализа у пластичној преради метала методом коначних елемената“
4. А. Михајловић, Институт за материјале Института за нуклеарне науке „Б. Кидрич“, Винча: „Савремене тенденције у развоју металних материјала“.

Секцијска предавања одржана на Симпозијуму:

1. Ј. Крајцар, Институт за металургију, Сисак: „Кисик у производњи челика“
2. Б. Ђурковић, Д. Вучуровић, Р. Врачар, Д. Синадиновић и И. Илић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Савремени проблеми истраживања у екстрактивној металургији обојених и ретких метала“
3. М. Јовановић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Енергија у металургији данас и сутра“
4. Ф. Водоливец, Металуршки институт, Љубљана: „Промене у микроструктури конструкционих челика у зависности од температуре ваљања“
5. М. Томовић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Технологија ливења некад и сад“
6. Р. Шутић, Ваљалоница бакра и алуминијума „Слободан Пенезић-Крцун“, Севојно: „Мogućности развоја сарадње Југославије са земљама у развоју у области бакра и алуминијума“

Радови по секцијама:

1. Металургија гвожђа и челика (29 радова)
2. Металургија обојених метала (27 радова)
3. Енергетика у металургији (15 радова)
4. Физичка металургија (36 радова)
5. Прерада метала ливењем (21 рад)
6. Прерада метала пластичном деформацијом (18 радова)

„Округли сто” Симпозијума

Тема разговора за „округлим столом” Симпозијума, којим су председавали Б. Ђурковић и Н. Нововић-Симовић (Технолошко-металуршки факултет, Београд), била је: „Савремена настава за дипломирање инжењере металургије са становишта потреба удруженог рада”.

Расправи је присуствовало 65 учесника из 36 радних организација и факултета. Одлучено је да се стенограм расправе достави свим металуршким факултетима, радним организацијама, учесницима, а и да се дискусија настави у Сиску кроз годину дана.

За одржавање Симпозијума финансијску помоћ су пружиле 59 радне организације и установе из целе Југославије на чему им и овога пута најтоплије захваљујемо.

Рад на организацији Симпозијума трајао је перманентно а скоро да се може рећи свакодневно, годину дана и 2 месеца. За то време Организациони одбор (47 чланова) и Научни одбор (29 чланова) одржали су по 3 пленарне седнице, док су ужи састав и једног и другог одбора и издавачки одбор Зборника одржали 18 седница. План активности и финансијски план донети на првој седници Организационог одбора остварени су у целини. Председник Организационог одбора био је проф. др Рајко Врачар а Научног одбора проф. др Нада Видојевић.

Штампана су 3 обавештења, прва два упућена на преко 1000 адреса и треће, упућено ауторима, пријављеним учесницима, Организационом и Научном одбору. Штампани су затим: Програм Симпозијума, тезе за расправу на „округлом столу” Симпозијума, Зборник радова у две књиге, са укупно 937 страна и 268 писама и других дописа адресираних различитим институтима и појединцима. Поред радова у Зборнику су штампани прилози металуршких уџбеника и монографија југословенских аутора, објављених за протеклих 6 година.

Велики рад обављен је, нарочито, на издавању Зборника. У жељи да Зборник буде што квалитетнији радови су прегледани и прихваћени само они који су одговарали карактеру манифестације и били написани на 4—5 страна према упутству за обраду радова.

Саветовању и Симпозијуму је присуствовало око 600 учесника.

## ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА ЗА ЧЛАНОВЕ СХД

У току 1983. године за чланове СХД одржана су следећа пленарна предавања:

1. Prof. E. Yeager, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio: „Нови резултати у електрокатализи редукције кисеоника”.
2. Др М. Рогоћ, Allied Corporation, Morristown, САД: „Како може да се повећа реактивност молекулског кисеоника у реакцијама са органским супстанцама”.
3. Др А. Шпачкова, Чехословачко спектроскопско друштво, Праг, ЧССР: „Проблеми стандардизације спектрохемијских метода у геохемији”.
4. Prof. dr J. O'M. Bockris, Texas A and M University, College Station, USA: „Соларно водонична економија”.
5. Проф. др И. Чатић, Факултет стројарства и бродоградње, Загреб: „Системски приступ процесима прераде полимера”.
6. Др Е. Аркадијевич Продан, Институт опште и неорганске хемије АНБ, Минск, СССР: „Кинетика и механизам реакција у чврстој фази”.

7. Prof. dr J. Newman, Калифорнијски универзитет, САД: „Фотонапонске ћелије”,
8. Проф. др Д. Сунко, Природословно-математички факултет, Загреб: „Молекуле, теоријски модели и реактивност”,
9. Мр С. Бојовић-Лазаревић, Природно-математички факултет, Београд: „130 година од оснивања прве српске хемијске лабораторије”.

## ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

### *Гласник хемијској друштва, Београд*

У току прошле године објављене су свеске 1—9 као и једна допунска свеска која садржи радове са Међународног састанка о електрохемији (штампана у офсет техници са мањим тиражом). Свеске 10 и 11 су у штампи, а мање кашњење је последица тешкоћа техничке природе штампања. За ово годиште Гласника, пријављен је рекордан број од 113 радова од чега је 99 у редовним свескама.

Гласник хемијског друштва ажурно излази, захваљујући свесрдном залагању редакционог одбора и главног и одговорног уредника, *Слободана Рибникара*.

### *Хемијски њрећег*

Свих 6 бројева Хемијског прегледа изашло је на време. Радова има довољно за редовно излажење часописа. Главни и одговорни уредник је *Ситанимир Арсенијевић*.

### *Вести из СХД*

Вести из СХД излазе редовно, штампани су бројеви 15 и 16. Главни и одговорни уредник је *Радослав Ашић*.

## САРАДЊА СА ОРГАНИЗАЦИЈАМА УДРУЖЕНОГ РАДА

Сарадња СХД са организацијама удруженог рада, започета пре 5 година, успешно се развија и унапређује упркос отежаној привредној и економској ситуацији у земљи. Обавезе Друштва и радних организација, регулисане самоуправним споразумом о сарадњи, и у прошлој години су без тешкоћа обострано испуњаване. СХД сада сарађује са следећим радним организацијама: РТБ, Бор; „Гоша”-РО Институт, Смедеревска Паланка; Индустрија боја и лакова „Дуга”, Београд; ХИ „Зорка”, Шабац; „Галеника”, Земун Институт „Б. Кидрич”, Винча; СОУР „Тигар”, Пирот; „Вискоза”, Лозница; „Рекорд”, Раковица; Фабрика цемента Нови Поповац; ИХТМ, ООУР Институт за електрохемију, Београд; ИХТМ, ООУР за органску хемију и биохемију, Београд; ИХТМ, ООУР Институт за општу и физичку хемију, Београд; Рафинерија нафте Панчево; „Нафтагас” Рафинерија Београд; Рудник олова и цинка „Трепча”, ООУР „Фамипа”, Призрен; ФАМ, Крушевац; Центар за мултидисциплинарне студије, Београд; Фабрика течних гасова „Гоч”, Краљево; Институт техничких наука САНУ, Београд; „Звезда”, Горњи Милановац; „Југопетрол”, ООУР Трговина, Београд; Пчеларски комбинат, Београд; „Југохемија”, Београд, „Прогрес Инвест”, Београд. Поред наведених радних организација, драгоцену помоћ Друштву пружају Технолошко-металуршки факултет, Београд и Природно-математички факултет у Београду. Осим финансијске помоћи, ТМФ уступањем своје просторије за канцеларију Друштва и стављањем на располагање простора за организовање наших научних и стручних манифестација, омогућује несметан рад и функционисање СХД. У знак признања за непроцејиву помоћ и подршку, СХД је у прошлој години доделио Технолошко-металуршком факултету наше највеће признање, Почасну повељу СХД.

Финансијска средства реализована по самоуправним споразумима у 1983. г. износила су 805000 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 што му омогућује нормално функционисање.

## ИЗВОРИ ФИНАНСИРАЊА ДРУШТВА

Поред средстава које Друштво остварује сарадњом са организацијама удруженог рада, извори прихода Друштва су и дотације РСНСРС, чланарина, претплате на часописе, доприноси од пројеката из области фундаменталних истраживања, повремена једнократна помоћ радних организација намењена одржавању симпозијума, саветовања и других научних и стручних скупова које Друштво организује. Обим пословања и активности Друштва се његовим развојем стално повећавају. Највећа финансијска средства у раду одлазе на штампање часописа и повремених публикација, организовање научних и стручних скупова. Поред тога, значајни расходи су и за комуницирање са близу 3000 чланова, одржавање канцеларије и ангажовање 2 стална и повремених радника, итд.

О финансијском пословању Друштва у 1983. г. Скупштини је поднет посебан извештај у коме су дати сви приходи и расходи у протеклој години.

## СТАЊЕ ЧЛАНСТВА

У дужем временском периоду наше Друштво бележи стални пораст броја чланова. Од 1980. до краја 1983. г. број чланова је порастао за 1007 што нас приближава цифри од око 3000 чланова у СРС. Међутим, остаје нам стални проблем неблаговременог извештавања канцеларије о промени адресе једног броја чланова, па долази до прекидања клитаката и до враћања пошљици и информација упућених члановима од стране канцеларије Друштва.

## РАД ПРЕДСЕДНИШТВА И УПРАВНОГ ОДБОРА

Управни одбор Друштва, у чијем су саставу изабрани и почасни чланови, председници секција и подружница, бројао је 175 чланова. У току 1983. г. све четири планиране седнице Управног одбора су одржане и њима је присуствовала велика већина чланова па су све донете одлуке биле пуноважне.

Пошто су у току 1983. г. изабрани делегати из свих подружница за Делегатску скупштину Друштва, којој је ово прва седница, Управни одбор као највиши орган управљања Друштва, тиме се гаси.

Председништво Друштва, изабрано прошле године, има 24 члана. Оно је одржало 8 седница којима су увек присуствовали готово сви чланови. У раду Управног одбора и Председништва били су укључени као најважнији следећи задаци:

1. Организовање XXVI саветовања хемичара СР Србије и III југословенског симпозијума о металургији,
2. Организовање I југословенског симпозијума о хемији и заштити животне средине, који треба да се одржи идуће године,
3. Издавање и дистрибуција сталних и повремених публикација Друштва,
4. Сарадња са организацијама удруженог рада на бази склопљених самоуправних споразума и проширење ове сарадње,
5. Обезбеђивање финансијских средстава за рад Друштва,
6. Организовање пленарних предавања,
7. Помоћ у раду подружницама,
8. Реорганизовање Друштва у складу са изменама у Статуту, оснивање Београдске подружнице и избор делегата баоградске и осталих подружница за делегатску скупштину Друштва,
9. Помоћ у раду секцијама,
10. Сарадња са Унијом хемијских друштава Југославије у којој су делегати Друштва А. Деспих и Ј. Величковић, као и Т. Аст у Комисији за научне манифестације и В. Крсмановић у Комисији за документацију,
11. Развијање сарадње са другим сродним друштвима,



12. Сарадња са Социјалистичким савезом,
13. Јавна признања Друштва,
14. Прикупљање чланарине и претплате на часописе, дистрибуција чланских карата и остали текући послови Друштва.

За већину наведених питања посвећени су посебни делови овог извештаја.

Комисија за јавна признања је и за ову годишњу скупштину припремила предлоге да се најзаслужнијим члановима доделе признања Друштва, а међу њима су и три награде за најбоље студенте хемијских, технолошких и сродних наука.

Реализација свих наведених задатака Председништва и Управног одбора, поред ангажовања чланова Председништва и Управног одбора и осталих чланова Друштва, остварена је и захваљујући свесрдном залагању наших запослених службеника у канцеларији Друштва, *Оле Мирковић* и *Вере Сивуљанин*.

## РАД ПОДРУЖНИЦА СХД

Са најмлађом Београдском подружницом, која окупља чланове СХД са територије Београда и околине, наше Друштво у своме саставу на ужој територији СР Србије има 11 подружница. Њихове активности приказане су следећим извештајима:

### *Подружница — Бор*

Активност подружнице била је усмерена на:

1. Предавања за чланове Подружнице,
2. Организовање предавања за учеснике основних и средњих школа,
3. Стручне екскурзије за чланове СХД,
4. Друге активности.

У току 1983. г. одржана су следећа предавања:

1. Проф. др Б. Живановић, Институт за испитивање материјала СРС, Београд: „Проблеми развоја силикатних материјала”,
2. Проф. др П. Премовић, Природно-математички одсек Филозофског факултета у Нишу: „Порекло кисеоника на земљи”,
3. Проф. др С. Кончар-Ђурђевић, Технолошко-металуршки факултет у Београду: „Физичко моделовање распрострањавања загада кроз животне средине помоћу адсорпционе методе”,
4. Доц. др Ј. Процказка, Институт за хемију и технологију ЧСАВ у Прагу: „О екстракцији течно-течно”,
5. Проф. др Д. Виторовић, дописни члан САНУ, Природно-математички факултет у Београду: „О неким новим изворима енергије као могућој алтернативи за нафту”, Приступило до 40 слушалаца.

Подружница је иницирала сарадњу са активом хемичара у основним и средњим школама. За VII разреде основних школа др В. Веселиновић је одржао предавање о експлозивима и начинима минирања. За своје чланове руководство Подружнице је организовало две екскурзије у Мајданпек и Књажевац. Подружница планира да се идуће године обележи, на одговарајући начин, 20-годишњица постојања и рада ове Подружнице.

Подружница у Бору сарађује са Подружницом СХД у Нишу. Видови сарадње су узајамне посете и размена предавача.

На годишњој скупштини, одржаној 7. XII 1983. г., за председника Подружнице поново је изабран др *Александар Толић*, а за делегате за Скупштину Друштва, поред председника, изабрани су и Војислава Јојић, Велизар Станковић и Драгић Вукомановић.

*Подружница — Ниш*

За чланове СХД ове Подружнице одржана су следећа предавања:

1. Др Љ. Миљковић: „Примена магнетне нуклеарне резонанце у научном истраживању”,
2. Проф. др Ј. Бојановић: „Нуклеопротеини, структура и функције”,
3. др З. Вујовић: „Савремена методологија испитивања биомолекула и њихових организационих целина у нуклеусу хелија”,
4. Проф. др Б. Грујић-Ињац: „Молекулски аспекти, функције и еволуција хемоглобина”,
5. Проф. др П. Бугарски: „Питагорина музика сфера, хемијски елементи”.

Предавањима је присуствовало до 39 слушалаца.

Подружница у Нишу развија успешну сарадњу са Подружницом СМД у Бсру.

На годишњој скупштини, одржној 6. I 1984. г., усвојен је годишњи извештај и за председника Подружнице поново је изабран *Миограј Пејковић*. За делегате у Скупштини СХД Подружница предлаже председника и секретара.

*Подружница — Краљево*

Протекле године навршило се 10 година од оснивања Подружнице СХД у Краљеву. Данас Подружница окупља преко 100 чланова који раде у основном и усмереном образовању и васпитању на подручју 6 општина (Врњачка Бања, Краљево, Рашка, Нови Пазар, Тутин и Сјеница). На овако великом подручју Подружница окупља своје чланове преко актива, којих има укупно 3: два за наставнике хемије у основним школама (један са седиштем у Краљеву, а други са седиштем у Новом Пазару) и један за професоре хемије и технологије у усмереном образовању и васпитању (са седиштем у Краљеву). Њихов рад и активност усмерава Председништво Подружнице.

У протеклом десетогодишњем периоду Подружница је радила активно и садржајно. У том периоду одржано је преко 50 предавања из области хемијских наука, методике наставе хемије и наставне праксе. Предавачи су били истакнути стручњаци са ПМФ и ТМФ у Београду, разних института, као и саветници за наставу хемије и чланови Подружнице. Рад Подружнице у 1983. г. је такође био активан и садржајан. Сви активи су имали по 2—3 састанка на којима су одржана следећа предавања:

1. Проф. др Ж. Чековић: „Стереохемија простијих молекула”,
2. Проф. С. Арсенијевић: „Угљенмоноксид — невидљиви човек непријатељ”,
3. С. Букић: „Образовна језгра у програмима хемије за основну школу”,
4. С. Букић: „Могућност примене диференцираног лабораторијског рада у настави хемије”,
5. Љ. Дрмоњић: „Организација часа практичних вежби у основној школи” (одржан је угледни час).

На свим састанцима актива било је присутно до 40 чланова, што чини велику већину актива. Поред предавања и практичног рада, активи су разматрали и сва текућа и актуелна питања из домена свог рада. И ове године сви активи су били укључени у организацију такмичења у оквиру Савеза покрета „Наука младима”, на којима су остварени и значајни резултати до републичког нивоа.

На годишњој скупштини, одржаној 14. XII 1983. г., Подружница је разрешила старо и изабрала ново руководство. За председника Подружнице поново је изабран *Славољуб Букић*.

*Подружница — Врање*

Подружница у Врању има 50 чланова, наставника и професора основних и средњих школа са територије Јужноморавског региона. Чланови Подружнице су се ангажовали на такмичењима Покрета „Наука младима”. Организована је расправа о теми „Рад у паровима” на часовима хемије о чему је уводно излагање дао председник Подружнице Живадин Аврамовић. Стални проблеми ове Подружнице су отежано окупљање чланова и комуникација са њима. На годишњој скупштини Подружнице за председника је поново изабран *Живадин Аврамовић*.

*Подружница — Крагујевац*

Рад Подружнице је обухватио предавања за чланове Подружнице и посебно Наставне секције. За чланове Подружнице у 1983. одржана су следећа предавања, која су окупљала 10—20 слушалаца:

1. Р. Михајловић, ПМФ, Крагујевац: „Равнотеже у воденим растворима — израда задатака”.
2. С. Солујић, ПМФ, Крагујевац: „Физиолошки активне супстанце из биљака”.
3. Ж. Чековић, ПМФ, Београд: „Хемија пиретроидних једињења”.
4. Ј. Крушевски, Гдански Универзитет, Пољска: „Вишеструке везе у теорији графова”.
5. С. Константиновић, ПМФ, Крагујевац: „Алтернативна горива”.
6. М. Перић, ПМФ, Београд: „Реакција  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ ”.

Наставна секција је организовала следећа предавања чија је посета била веома добра, 40—60 слушалаца:

1. Р. Михајловић, ПМФ, Крагујевац: „Стехиометријска израчунавања”.
2. С. Чановић, ПМФ, Крагујевац: „Вредновање квалитета рада ученика”.
3. С. Константиновић, ПМФ, Крагујевац: „Функционалне групе и IUPAC-ова номенклатура”.

Председник Подружнице је Иван Гутман, који је истовремено изабран и за делегата ове Подружнице у Скупштини СХД.

*Подружница — Крушевац*

Ова Подружница се после дужег застоја у раду, пре две године поново активирала. Највећа пажња у протеклој години посвећена је прикупљању и организовању нових чланова. За чланове Подружнице, проф. др Драгомир Виторовић, ПМФ, Београд, одржао је предавање о теми: „О неким новим изворима енергије као алтернатива за нафту”. Предавању је присуствовало 45 чланова. За боље информисање својих чланова, Подружница издаје информативни билтен, од кога су у протеклој години изашла 3 броја. У оквиру Подружнице раде Секција за наставу хемије и Секција за примењену хемију. Подружница је организовала и наставу енглеског језика за своје чланове. Председник Подружнице је *Милош Љубисављевић*, који је истовремено и делегат у Скупштини СХД.

*Подружница — Лесковац*

Годишња скупштина Подружнице СХД у Лесковцу одржана је 10. XII 1983. г. У извештају који је поднео Светолик Костић, констатовано је да је рад Подружнице у последње две године био далеко слабији него ранијих година.

Активност се одвијала у наставној секцији, углавном, уз сарадњу Завода за унапређивање васпитања и образовања. У јануару је одржан један састанак коме су присуствовали већином наставници основних и средњих школа. Разматрани су планови и програми хемије у заједничким језгрима, а примедбе су достављене Републичком заводу.

У априлу и мају тридесетак чланова Подружнице било је у комисијама и организацији такмичења из хемије у оквиру покрета „Наука младима”.

У децембру је одржано предавање о теми: „Кардиотонични гликозиди”, а предавач је био др Симиша Ђорђевић, Технолошки факултет у Лесковцу.

На годишњој скупштини разматран је и усвојен Статут Подружнице, изабрано је Председништво и председник Подружнице *Слободан Сijanковић*.

*Подружница — Тишово Ужице*

Садржај рада Подружнице односио се на: стручно усавршавање чланова, коришћење савремених облика рада у наставном процесу и унапређење наставе хемије, омасовљавање Подружнице новим члановима, претплате на стручне часописе, организовање такмичења у покрету „Науку младима” у основним и средњим школама и на текуће задатке. Из Т.

Ужица је један ученик VIII разреда основне школе освојио у овим такмичењима прво место у Југославији).

За чланове Подружнице у току 1983. г. организовани су семинари са темом:

1. Термодинамички принципи
2. Кинетика хемијских реакција
3. Октаедарски комплекси
4. Изомеризам октаедарских комплекса
5. Графоскоп и његове могућности коришћења у настави хемије.

Предавачи за наведене теме су били др Наталија Икономов и др Душан Радановић, професори ПМФ у Београду и Крагујевцу и Драгојле Нешовић, просветни саветник у Титовом Ужицу, иначе председник Подружнице.

Активи по општинама, коми су саставни део Подружнице, су такође радили веома активни нарочито на питањима унапређења наставе и практичних вежбања из хемије.

Председник Подружнице је *Драгојле Нешовић*.

#### *Подружница — Димитровград*

У протеклој години за чланове Подружнице одржана су следећа предавања:

1. Др Љ. Чворков, Технолошки факултет, Нови Сад: „Термопластични еластомери, особине и примена”,
2. Доп. чл. САНУ, проф. др Д. Виторовић, ПМФ, Београд: „Неки нови извори енергије као могућа алтернатива за нафту”
3. Мр С. Тодоров, „Тигар”, ООУР „Димитровград”, Димитровград: „Предности и недостаци апаратуре и начин испитивања неких физичко-механичких особина вулканизата”,

Председник Подружнице је *Михаил Иванов*.

#### *Подружница — Чачак*

Подружница у Чачку је своју активност у 1983. г. усмерила на:

1. Учвршћивање Подружнице и решавање статуса у средини у којој ради, тј. регистрација код надлежног СУП-а;
2. Укључивање нових чланова СХД у рад Подружнице (примљено 17 чланова Друштва);
3. Организовање предавања према интересовању чланова Подружнице.

За своје чланове Председништво Подружнице је организовало следећа предавања:

1. Проф. др Ј. Величковић, ТМФ, Београд: „Полимеризација и поликондензација”
2. Др Д. Скала, ТМФ, Београд: „Теорија хемијских реактора”.

Предавања су била веома добро посећена.

Председник Подружнице је *Драгица Стојановска*.

### РАД СЕКЦИЈА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

*Секција за теоријску хемију.* Као и ранијих година, активност Секције одвијала се у оквиру семинара и предавања. У 1983. г. Секција је организовала следећа предавања:

1. Jerzy Kruszewski (Гдањски универзитет, Пољска): „Вишеструке везе у теорији графова”
2. Милjenко Перић (Природно-математички факултет, Београд): „Реакција  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ ”
3. Jan Peder Dahl (Дански технички универзитет, Копенхаген): „Модерни аспекти електронске структуре молекула”

Прва два предавања одржана су у Крагујевцу, а треће у Београду. Сва предавања су била добро посећена, (20—30 слушалаца), праћена живом дискусијом и на високом научном нивоу.

Чланови Секције су активно сарађивали са бројним институцијама на којима се развија теоријска хемија: „Руђер Бошковић“, Загреб, „Макс Планк институт за физику чврстога стања“ у Штутгарту, СРН; Универзитет у Бону, СРН; Универзитет Џорџије у Атенси, САД и другима.

За председника Секције поново је изабран академик *Михаило Михаиловић*.

*Секција за органску хемију*. Током 1983. године активност Секција одвијала се путем организовања различитих семинара и предавања. Одржана су следећа пленарна предавања:

1. Ерих Збирал, Универзитет у Бечу, Аустрија: „Структура варијације витамина Д“ —
2. Милорад Рогић, Allied Corporation, Corporate Technology, Morristown, САД: „Како се може повећати мала реактивност молекулског кисеоника у реакцијама с органским супстратима“
3. Милорад Рогић: „Оксидације органских једињења помоћу купри-јона“
4. Петар Ковачић, Универзитет Милвоки, Висконсин, САД: „Да ли у живим системима постоје тајанствене хемијске операције“
5. Снежана Бојовић, Виша педагошка школа, Београд: „130 година од оснивања прве хемијске лабораторије у Србији“

Предавања су била добро посећена учествовало и до 75 слушалаца који су активно учествовали у дискусији.

Чланови секције су такође активно сарађивали са бројним институцијама у земљи и иностранству било на конгресима и симпозијумима или на различитим научним пројектима и задацима.

Председник Секције је *Живораг Чековић*.

*Електрохемијска секција*. Током 1983. године Секција је организовала четири састанка, на којима су одржана следећа предавања:

1. Dr William O'Grady, Brookhaven National Laboratory, New York, САД: „Улога адсорпције кисеоника у електрокатализи редукције кисеоника“;
2. Dr Daniel Scherson, Case Western Research University, Cleveland, САД: „Нови успеси у електрокатализи: спектроскопија in situ и квантно механичка израчунавања“;
3. Проф. Јержи Стојек, Шљонски политехнички Универзитет, Гливице, Пољска: „Спектроелектрохемија: инструментација и коришћење у истраживању кинетике и механизма електрохемијске реакције“;
4. Др Драгица Минић, Природно-математички факултет, Београд са темом: „Протонска проводљивост чврстих електролита“.

Осим секцијских предавања, чланови и руководство Секције организовали су три пленарне предавања из области електрохемије, и то:

Prof. Ernest Yeager, Case Western Reserve University, Cleveland, САД: „Нови резултати у електрокатализи кисеоника“

Prof. John O'Mara Bockris, Texas University, College Station, Texas, САД: „Економија водоника произведеног сунчевом енергијом“.

Prof. John Newman, University of California, Одсек хемијског инжењерства, Беркли САД: „Фотонапонске ћелије“.

Одржана предавања бавила су се актуелним темама и праћена су са интересовањем; без изузетка, сва су она била праћена живом дискусијом присутних чланова. Број слушалаца кретао се од 10 до 36 чланова Секције.

Захваљујући традиционалној помоћи наших научних институција у ангажовању еминентних научних радника из земље и иностранства као предавача, предавања су задржала свој високи ниво. У овоме ваља посебно истаћи труд колега из Института за електрохемију ИХТМ у Београду.

Чланови Електрохемијске секције учествовали су активно у раду два значајна електрохемијска скупа у току 1983. године и то:

— 8. Југословенски симпозијум о електрохемији, јуна 1983. у Дубровнику. Са рефератима на овом скупу учествовало је 37 чланова Секције.

— 34. ISE Meeting, септембер 1983. Ерланген, на коме је било 26 аутора изложених радова, чланова Секције.

Годишњи састанак секције одржан је 20. XII. 1983. године. После извештаја о раду у току протекле године, закључено је да је рад Секције био успешан.

За председника Секције изабран је *Радослав Ацић*.

*Секција за аналитичку хемију*. Рад Секције се, у протеклом периоду, огледао у следећем:

### I. Предавања

1. На LII састанку Секције одржаном 3. XI 1983. године на ПМФ у Београду, Др Димитрије Стојановић, виши научни сарадник ИНЕП-а у Земуну, одржао је предавање: „Проучавање неких реакција у пламену методама титрације заснованим на емисионој и атомско-апсорпционој спектрометрији”. Присутни чланови секције су показали интересовање за примену атомске апсорпције у пракси, па је предавач изнео и резултате својих истраживања на рекултивацији пепела ТЕ „Никола Тесла” у Обреновцу. Састанку је присуствовало 13 чланова Секције.

2. На LIII састанку Секције, 17. XII 1983. године на ПМФ у Београду, Др Јанез Штупар, виши научни сарадник Института „Јожеф Стефан” у Љубљани, одржао је предавање: „Неки аспекти атомизације чврстих узорка у пламену”. Предавању је присуствовало 10 чланова Секције. После предавања се развила дискусија о перспективама развоја ове технике.

3. На LIV састанку Секције, 23. XII 1983. године Мр Војка Антонијевић, асистент ПМФ-а у Београду, одржала је предавање: „Електрохемијско добијање јода и кулометријске титрације редукционих супстанци у метанолу”. После предавања се развила дискусија о примени јода и брома у метанолу.

### II Научни скупови

Чланови Секције су учествовали у раду XXV саветовања хемичара СР Србије, одржаном јануара 1983. године у Београду, као и у раду VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију у Новом Саду, септембра 1983.

На годишњем састанку секције за председника Секције поново је изабрана Гордана Миловановић.

*Секција за хемију и технологију макромолекула*. Секција је у протеклом периоду одржала 4 састанка са предавањима:

1. Проф. др К. Адамич, Технолошки факултет, Загреб: „Полимерно стање ствари”,
2. Проф. др И. Чатић, Факултет стројарства и бродоградње, Загреб: „Системски приступ процесима прераде полимера”
3. Др Ј. Јеленич, ХИП, Панчево: „Испитивање полимерних смеша расипањем неутрона”,
4. Др Д. Стојиљковић и Др В. Богдановић, Технолошки факултет, Нови Сад и ХИП, Панчево: „Педесет година полиетилена ниске густине”.

После свих предавања којима је присуствовало 20—40 чланова развијена је дискусија у којој је учествовао велики број чланова Секције.

У току ове године настављена је већ традиционална размена предавача са другим републичким центрима.

У току 1983. године велики број чланова Секције је активно учествовао у раду међународног симпозијума IUPAC-MACRO'83, који је у периоду од 5. до 9. септембра 1983. године одржан у Букурешту. Поред тога већи број чланова Секције је учествовао како у орга-

низовању тако и у раду Међународног симпозијума ГУМАПЛАСТ'83, који је од 8. до 10. новембра 1983. године одржаном у Сарајеву.

Председник Секције је *Слободан Јовановић*.

*Металуршка секција*. Активност Секције у 1983. години састојала се у активном учествовању Научног и Организационог одбора за организовање III југословенског симпозијума о металургији. Секција је, такође, учествовала у припремама XXVI саветовања хемичара СР Србије на коме је одржано једно секцијско и 8 других предавања из области металургије. Металуршка секција у заједници са Катедром за металургију гвожђа и челика, организовала је IX Београдско-Клаусталски металуршки колоквијум, за коме су чланови Секције одржали четири предавања. Предавањима је присуствовало у просеку 30 чланова. За председника Секције поново је изабрана *Драгиња Михајловић*.

*Спектрохемијска секција*. Секција и њени чланови су током 1983. године наставили са уобичајеном активношћу у следећим подручјима рада:

1. Организовање предавања истакнутих научних радника и стручњака у области спектрохемије. Током године одржали су предавања:

- а) Др Нада Ковачић, ПМФ, Београд
- б) Др Ерика Краковска, Технички факултет Универзитета у Кошицама, ЧССР
- в) Др Alexandre Laszity, Универзитет Eötvös Lorand, Будимпешта, Мађарска
- г) Др Рина Паричкова, Универзитет у Пловдиву, Бугарска
- д) Др Алена Шпачкова, Чехословачко спектроскопско друштво, Праг
- ђ) Др Zoltan Szabo, Универзитет Eötvös Lorand, Будимпешта, Мађарска
- е) Др Ефим Зилберштајн, Академија наука СССР, Лењинград
- ж) Др Момир Маринковић, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич” у Винчи,

2. Више чланова Секције учествовало је са рефератима, односно, научним саопштењима на 8. југословенском саветовању о општој и примењеној спектроскопији у Загребу, и 23. Међународном спектрохемијском колоквијуму у Амстердаму, а било је и појединачних учествовања на неким другим научним скуповима.

3. Чланови секције су активно учествовали у Организационом и Научном одбору Југословенског саветовања о општој и примењеној спектроскопији, и на Састанку делегата нација на Међународном спектрохемијском колоквијуму.

4. Настављена је активна сарадња са иностраним Универзитетима и Институтима. По позиву Чехословачког спектроскопског друштва, председник Секције Бошко Павловић, одржао је два предавања, једно у Братислави, а друго у Острави.

5. Активно је рађено на озваничењу сарадње са Чехословачким спектроскопским друштвом, док је прошлогодишњи предлог секције, који је био прихваћен и на Комисији за спектрохемију Уније хемијских друштава Југославије, да се Југословенски спектроскопичари укључе у CANS, још увек у фази преговарања.

6. Активно је рађено и на неким другим подручјима, мада се прошлогодишњи план рада Секције није у потпуности остварио.

На Годишњој скупштини за председника је изабран *Бошко Павловић*.

*Секција за керамику*. Секција је у 1983. години имала три радна састанка.

Први састанак је одржан 28. априла 1983. године у Индустији стакла Панчево, са следећим предавањима:

1. Драган Марковић, Српска фабрика стакла, Параћин: „Регулација температуре у фидеру”,
2. Проф. др М. Јовановић, Др Н. Благојевић и Т. Анђелковић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Грешке у равном стаклу”,
3. М. Радуновић и С. Ристић, Институт електронске индустрије, Београд: „Боје за декорацију стакла”,
4. Ј. Балаш, Индустија стакла Панчево: „Технологија галванске заштите грејача на стаклу”,

Састанку је присуствовало 49 чланова секције, по одржаним предавањима посећени су дорадни погони Индустије стакла Панчево.

Други радни састанак је одржан 6. октобра 1983. године у Аранђеловцу у просторијама Више технолошке школе, а изложена су следећа предавања:

1. М. Ивовић и Н. Баковић, „Шамот”, Аранђеловац: „Минералогско хемијско проучавање каолина из каолинског гранита”,
2. Е. Костић и С. Бошковић, Институт „Борис Кидрич”, Винча: „Могућност побољшања синтеровања неактивног праха  $Al_2O_3$ ”,
3. Љ. Вулићевић, Д. Извонар и В. Глумац, Виша технолошка школа, Аранђеловац: „Могућност коришћења филтрационе анализе за одређивање кинетике процеса набирања керамичког препа”,
4. М. Тодоровић, Љ. Павловић-Терзић, Г. Лазовић, Индустија електропорцелана, Аранђеловац: „Испитивање могућности примене каолина Баре у високоалуминатном порцелану”,
5. М. Тодоровић, А. Луковић, Б. Голубовић и Ш. Киш, Индустија електропорцелана Аранђеловац, ИБК, Винча и ВТШ, Аранђеловац: „Испитивање процеса мултизације у смешама глина-глиница”.
6. С. Милошевић, Р. Стефановић, Н. Баковић, Институт за нуклеарне и друге сировине, Београд и Фабрика шамота, Аранђеловац: „Могућност добијања квалитетних сировина за керамичку и ватросталну индустрију из домаћих лежишта“. Овом састанку је присуствовало 46 чланова.

Трећи радни састанак одржан је 21. XII 1983. године на Технолошком факултету у Београду, са следећим предавањима:

1. Др Никола Благојевић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Релаксација напрезања у стаклу током топлотне обраде”,
2. Проф. др Милутин Јовановић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Глиница као сировина у индустрији стакла”.

Годишња скупштина Секције одржана је 21. XII 1983. године на којој је одлучено да за наредну, 1984. г. остане иста управа Секције као у 1983. г., са образложењем да ова Секција треба да настави континуалан рад започет у претходној години. За председника Секције је поново изабран *Милутин Јовановић*.

*Секција за угаљ и угљоводонике*. У току 1983. г. Секција за угаљ и угљоводонике одржала је четири редовна стручна састанка у Београду и организовала један колоквијум у Рафинерији нафте у Панчеву.

Садржаји излагања и дискусија на стручним састанцима обухватили су разне области хемије и технологије угља и нафте, као и заштиту животне средине у вези са производњом и применом горива. Просечно је присуствовало 20 чланова.

Први стручни састанак био је заједнички са Секцијом за хемију и заштиту животне средине, 31. марта, са темом: „Развој синтетичких горива и њихов утицај на загађеност животне средине”. Уводно излагање дао је др Коста Петровић из Новог Сада. Овај састанак се одликовао живом дискусијом.

Други стручни састанак, 12. маја, био је посвећен производњи полукокса од колубарског лигнита. Предавање је одржао Слободан Мијатовић, дипл. инж. из Београда.

Трећи редован састанак, 3. новембра, имао је облик панел дискусије о коришћењу остатка дестилације нафте, битумена и уља из шкриљца. Панелисти су били др Јован Јовановић, др Љубица Врховац, Богдан Алексић, дипл. инж. и др Дејан Скала. Овај састанак се истицао ширином и обухватношћу приказивања физичко-хемијских и технолошких проблема у савременом развоју нафтно-рафинеријских поступака с делимичним освртом на рад XI светског конгреса за нафту овог лета у Лондону, као и бројношћу аудиторнијума.

Четврти стручни састанак, 7. децембра, био је посвећен катализаторима и каталитичком крековању нафте с излагањем др Емира Цериха из Ријеке и мр Борисава Аднађевића из



Београда. Присутно је било 15 чланова. Сутрадан је одржан колоквијум на исту тему у Рафинерији нафте у Панчеву у којој је у току изградња постројења за каталитичко крековање. Уводна излагања дали су др Е. Церић и мр Борисав Аднашевић.

Секција има 58 регистрованих чланова у децембру 1983. г., што представља благ пораст у поређењу с прошлом годином, када је било 54 члана.

Председник Секције је постигао договор о будућој сарадњи са секцијама за петрохемију и прераду нафте Знанственог савета за нафту, Загреб.

На годишњој скупштини Секције, за председника је поново изабран *Александар Мошић*.

*Секција за хемлију и заштитну животне средине.* Рад Секције се у току 1983. г. одвијао у оквиру предавања која су одржали еминентни истраживачи, чланови Секције као и стручњаци из других интердисциплинарних области везаних за проблематику животне средине. Одржано је 6 предавања, од чега је једно било заједничко са Секцијом за угљ и угљоводонике. Сва су предавања била посећена са исцрпном дискусијом и ниједан од ових стручних састанака није трајао краће од 2 сата.

1. Др Радмило Феликс: „Правни основи заштите воде за пиће у СФРЈ (са освртом на укупну регулативу)”,
2. Др Коста Петровић: „Развој синтетичких горива и њихов утицај на загађеност животне средине” (заједнички састанак са Секцијом за угљ и угљоводонике),
3. Хем. спец. Владислав Адамовић: „Перспектива појаве ДДТ-а и сличних једињења у нашој средини”,
4. Проф. др Стеван Јанковић: „Процена ризика по квалитету животне средине од разних антропогенних утицаја”

У оквиру дискусије на овом стручном састанку закључено је да треба указати на потребу развијања истраживања за процену ризика као и да треба школовати одговарајуће стручњаке. Писмо у вези са овим закључком заједно са образложењем послато је Републичком комитету за просторно планирање и заштиту средине као и Извршном већу.

5. Мр Првослав Марјановић: „Примена аквакултура у обради вода”,
6. Проф. др Слободан Кончар-Бурђевић: „Проучавање распрострањавања загада помоћу физичког моделирања применом динамичке адсорпционе методе”.

Председник Секције је *Стеван Јанковић*.

*Биохемијска секција.* Рад Секције је обновљен на иницијативу проф. Бојане Грујић-Ињац. У току године одржано је 6 састанака са 10 излагања:

- Проф. Бојана Грујић-Ињац — о истраживањима примарне структуре хемоглобина,
- Мр Михајло Спасић, Институт за биолошка истраживања „Др Синиша Станковић”, Београд — о промени активности супердиоксид димутазе у условима деловања стреса
- Мр Весна Шошкић, Институт за биофизику Медицинског факултета, Београд — о електронској структури бензопирена,
- Живко Поповић, ПКБ, Београд — о научно-истраживачком раду у ПКБ,
- Проф. Бојана Грујић-Ињац и проф. Душан Вучелић — о реорганизацији наставе биохемије и биофизику на Одсеку за хемијске и физичко-хемијске науке ПМФ-а, Београд,
- Зорица Јуранић, Лабораторија за експерименталну онкологију — о интеракцијама ергот алкалоида са ДНК,
- Др Милорад Врбашки, шеф развојног одељења „Крка”, Ново Место, — о канцерогенези, биологији канцерогене ћелије и цитостатцима,
- Даница Ваџић, стручни сарадник „Биопродукта”, Београд — о алелопатији.

На сваком састанку присуствовало је 25 до 45 чланова, а после сваког излагања вођена је жива дискусија.

На годишњој скупштини прихваћен је извештај о раду Секције у 1983. г., оцењено је да је рад Секције у протеклом периоду био добар и да би рад у истој форми требало и даље наставити.

Председник Секције је *Бојана Грујић-Ињац*.

*Секција за хемију и технологију коже*. У току 1983. г. Секција је одржала два састанка. На првом је дискутовано питање могућности даљег искоришћавања отпадног материјал у индустрији коже, а предавач је био Голуб Мијалковић, дипл. инж. из Индустриме вуне и коже у Пироту.

На другом састанку дискутовано је о извештају секције за 1983. г. и о задацима за наредни период, а извршен је и избор руководства. Оцењено је да Секција није имала потпун концепт рада, нити довољно контаката са кожарско прерађивачком индустријом, а осим пријема два нова члана није имала ни већег успеха у омасовљењу чланства. С тога је закључено да садржај рада Секције треба да буде што потпуније истраживање могућности искоришћења отпадног материјала и енергије, као и трансфера научних и техничких достигнућа у индустрији коже.

Ради континуитета у раду, одлучено је да се поново изабере за председника Секције *Александар Павловић*.

*Секција за текстилну хемију и текстилну технологију*. У току 1983. г. одржано је 3 састанка Секције на којима су разматрани проблеми реорганизације школства за текстилне инжењере.

Организовано је и предавање др James Parker-а, prof. Lubbock Texas University, SAD, о теми: „Савремене инструменталне методе испитивања текстила”.

Председник Секције је *Василије Мијовић*.

*Секција за хемијско инжењерство*. Секција је организовала предавање: Prof. dr H. Littman, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y., USA: „Стање, развој и примена вишефазних система са фонотанским и фонтанским флуидизованим слојем”.

Председник Секције је проф. *Драгољуб Вуковић*.

## ХЕМИЈСКО ДРУШТВО ВОЈВОДИНЕ

У протеклој години Друштво је наставило започете активности из претходне године и са успехом је завршило задатке постављене планом за 1983. годину. Активност Друштва се одвијала кроз научне и стручне манифестације, подружнице и секције Друштва, Секретаријат и Извршни одбор. На челу Друштва, као председник био је проф. *Борислав Томић* и секретари *А. Дукуловић* и *С. Синадиновић*.

1983. година за ХДВ остаје значајна по највећој манифестацији — VII југословенском конгресу за хемију и хемијску технологију, коју је организовало и било домаћин ХДВ, а у име Уније хемијских друштава Југославије и Савеза хемичара и технолога Југославије. Конгрес се одвијао у виду пленарних предавања, излагања научних резултата на постерима, секцијских састанака и панел дискусија, уз изложбе опреме, учила и књиге, а под мотом: „Наука као производна снага”. Пленарна предавања остварила су у највећој мери основну концепцију Конгреса, јер су указала на путеве којима наука, као пресудни чинилац у унапређењу производње, постаје основна производна снага.

Број евидентираних учесника Конгреса био је 542, а процењује се да је присуствовало још 300 нерегистрованих учесника. Изложено је 534 рада. Конгресу је присуствовало и 120 позваних гостију.

Конгрес је организован уз финансијску помоћ Савеза СИЗ-ова и великог броја радних организација као покровитеља и суиздавача Зборника извода радова.

Рад Конгреса је веома успешно оцењен од стране привредних организација, научних установа и политичких форума у Покрајини, Републици и Федерацији.

Поред тога, ХДВ је у сарадњи са Друштвом пластичара и гумараца организовало Саветовање „Полиуретани” у Новом Саду, јуна. Присутно је било 111 учесника, а Саветовање је оцењено као веома успешно.

Хемијско друштво Војводине је у овом временском периоду редовно извршавало обавезе према СХД, што се огледало у измирењу финансијских обавеза према Гласнику хемијског друштва, као чланарине. Традиционална веза са СХД одржава се веома успешно, што се огледа у редовном присуству делегата у Председништву и Управном одбору СХД. Од стране СХД редовно су стизале информације ХДВ путем позива, као и информативног листа „Вести из СХД”.

У протекле две године, ХДВ је било домаћин Унији хемијских друштава Југославије. Председник Уније, секретар и благајник били су чланови ХДВ, П. Путанов, Ф. Гал и Б. Абрамовић. Током те две године ХДВ је у потпуности финансирало рад Уније у износу од 200.000,00 дина. а рачунајући укупне издатке око 400.000,00 дина. што је велики издатак за ХДВ

Такође је остварена и међународна сарадња са Бугарском. Међународна сарадња Друштва огледала се и кроз учешће студената на студентским научним Конгресима у Мађарској, што је наставак традиције ХДВ.

Стручна активност Друштва огледала се и кроз рад подружница и секција.

Подружница ХДВ у Зрењанину је најактивнија. Одржано је 5 предавања, а у оквиру стручне екскурзије, чланови Подружнице су посетили РО „Сојапротеин” у Бечеју.

Подружница у Суботици није имала видну активност, а Подружница у Кикинди није активна ни током протекле године. Подружница у Сремској Митровици је још увек у фази оснивања. До сада су формиране следеће секције: за хемију и технологију макромолекула, аналитичку хемију, катализу, органску хемију, хемијско инжењерство, заштиту животне средине, биохемију и наставу хемије.

Активност секције за макромолекуле се састојала у организацији стручних предавања, стручних манифестација, разматрању питања везаних за рад Секције и проблема у подручју полимера, као и у окупљању, обавештавању и активирању чланства. У 1983. г. Секција је организовала 9 предавања која су одржали гости из ИХТМ, ТМФ Београд, ХИП Панчево, ТФ Нови Сад, Винча, ИНА-ОКИ, Дуга Београд, али су и чланови ове Секције, у сарадњи са Подружницом у Зрењанину и Секцијом за хемију и технологију макромолекула СХД, били гости-предавачи. Секција је заједно са Друштвом пластичара и гумараца, радила на организацији Саветовања „Полиуретани” одржаног у Новом Саду. Чланови ове Секције су активно учествовали у организацији VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију. Секција броји 115 чланова.

У току 1983. г. организована су 4 пленарна предавања ХДВ у организацији Секције за аналитичку хемију која су одржали гости из Будимпеште и Дебрецина. Чланови ове Секције активно су радили на окупљању аналитичара из целе земље и у организовању VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију. Целокупан рад ове Секције у 1983. г. може се оценити богатим и успешним

Секција за катализу је организовала укупно 4 састанка са стручним предавањима која су обухватила проблематику катализатора за конверзију угљенмоноксида а која су одржали предавачи из ХИП Панчево, ТФ Нови Сад и ИХТМ Београд. Поред рада чланова Секције у оквиру секцијских предавања, значајно је и њихово ангажовање у припреми, као и у раду VII југословенског конгреса хемичара Југославије.

Секција за органску хемију је током 1983. г. одржала 2 секцијска састанка чији су предавачи били гости из Аустрије и НДР. Чланови Секције су активно учествовали у организацији и у раду VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију, а најмлађи чланови су суделовали и на XII југословенском конгресу студената чисте и примењене хемије. са међународним учешћем, одржаном у Скопљу.

Секција за заштиту животне средине је током 1983. г. остварила значајан напредак у својој активности. Пре свега, потребно је истаћи организовање 4 пленарна предавања и 1 секцијско предавање, која су одржали предавачи из Мађарске и В. Британије. Поред овога, чланови Секције су успоставили сарадњу са новооснованим Друштвом за заштиту вода САНВ и са ВАНУ-МАН у области хемије и технологије воде.

Рад Наставне секције у 1983. г. се одвијао у оквиру редовних активности, одржавана су научна и стручна предавања, разматрана су организациона питања, чланови Секције су суделовали на страним и домаћим научним и стручним скуповима са рефератима.

ХДВ је током ове године успешно финансијски пословао. Из 1982. г. у 1983. г. пренето је 764.829 дин. док се вишак прихода над расходима за 1983. г., закључно са 21. XII 1983. г. процењује на 1.293.016 динара, што је резултат остварених средстава при организовању VII југословенског конгреса за хемију и хемијску технологију и Саветовања о полиуретанима, значајног прилива средстава од чланарина и као основно, домаћинског пословања. За председника ХДВ за следећи период изабрана је проф. др *Мирјана Војновић*, а за секретара *С. Синадиновић*.

### ИЗВЕШТАЈ БИБЛИОТЕКЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ЗА 1983. ГОДИНУ

Библиотека СХД-а има 18.335 св. часописа. Од тога је приновљена у 1983. г. 381 свеска. Примљено је 54 наслова стране периодике и 13 наслова домаћих часописа:

Земља	Број наслова	Земља	Број наслова
Аргентина	1	Немачка Д.Р.	1
Белгија	3	Пољска	3
Бугарска	3	Румунија	1
Венецуела	1	САД	5
Енглеска	4	СССР	5
Индија	1	Финска	1
Јапан	10	Француска	1
Кина	1	Чехословачка	6
Мађарска	5	Швајцарска	1
Мексико	1		
		Укупно	54

Библиотека има 749 књига. Од тога је у 1983. г. приновљено 30 књига: из СССР-а 29 књига и 1 домаћа. Послате су копије чланака из часописа разним институцијама у Загребу, Новом Месту, Љубљани, Новом Саду и Ријеци. Послати су извештаји о приновљеним страним часописима у току 1982. г. Југословенском библиографском институту и Народној библиотеци Србије за Централни каталог као и попуњен анкетни лист-упитник Народној библиотеци Србије.

Колегинице и колеге,

Завршавајући овај извештај, хтела бих још да додам да верујем да ћете се сагласити, на основу овог скраћеног извештаја, да нам је рад у протеклој години био и садржајан и обиман и да се надамо да ћемо у нашем раду истајати и омогућити да СХД закорачи и у своју стоту годишњицу и даље.

Хвала вам на пажњи.



## ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ХЕМИЈИ И ЗАШТИТИ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

одржаће се у Београду од 17. до 19. јануара 1985. године.

Кроз реферате и постерска излагања разматраће се сви хемијски аспекти заштите животне средине.

*Теме Симпозијума:*

1. Биогеохемијски циклуси и антропогено учешће у њима;
2. Загађивачи и токсичне супстанце у животној средини;
3. Праћење стања загађености животне средине; Математичко-физичко моделирање;
4. Методе за одређивање загађивача и за њихово осматрање у животној и радној средини;
5. Ограничавање негативних антропогених утицаја на квалитет пијаће воде и прехрамбених производа;
6. Утицаји загађивача на биохемијске процесе;
7. Негативни утицаји квалитета животне средине на материјале и објекте;
8. Радиохемијски аспекти загађивања животне средине;
9. Поступци и уређаји за пречишћавање отпадних гасова и вода, прерада чврстих отпадака;
10. Еколошки прихватљивији технолошки и металуршки процеси;
11. Хемијски аспекти заштите животне средине у образовању (могућа заједничка тема и са Наставном секцијом СХД у оквиру Саветовања);
12. Терминологија, законски и други прописи, стандарди и инспекцијска контрола.

За обавештења обратити се на адресу: Српско хемијско друштво, Карнегијева бр. 4/III, п.пр. 462, 11000 Београд. Тел.: 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 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 стaђи из области теоретичкој и прикладној хемии на енглиском, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језикуа. Рукописи стaђи просим направљати по следеућему адресу: Проф Слoбoдан В. Рибникар, Институт за физичку хемииу, Природно-математички факултет почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллара США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, сочт. 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, 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. ŠĆE-  
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

* <i>Љ. Лоренц, М. Дабовић, М. Љ. Михаиловић и Г. Павловић</i> : Оксидативне трансформације неких 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -дихидрокси-стероида . . . . .	221
* <i>М. Љ. Михаиловић, С. Милосављевић и С. Гојковић</i> : Одређивање конфигурације епимерних 4- <i>t</i> -бутилциклохексанетанола и одговарајућих $\alpha$ -метил- односно $\alpha,\alpha$ -диметил-аналога применом <sup>13</sup> C-NMR спектроскопије . . . . .	233
<i>А. М. Ел-Наџар, А. Ф. Ел-Хагад, С. А. А. Ел-Гафар и И. А. Абас</i> : Синтеза неких нових <i>o</i> -хлоро-, <i>p</i> -хлоро- и <i>p</i> -бромо-деривата анизолсулфониламинокиселине . . . . .	239
* <i>Д. Миљковић, Н. Вукојевић, М. Појсавин и М. Миљковић</i> : Једновремено спектрофотометријско одређивање фруктозе и глукозе у смешама . . . . .	247
* <i>М. В. Шушић и Д. М. Мимић</i> : Електрохемијско понашање чврстог K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Sb <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O . . . . .	251
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Утицај катјона земноалкалних метала на електрохемијско издвајање водоника на цинку у алкалним растворима . . . . .	259
* <i>К. М. Попов-Перџал и М. А. Перџал</i> : Хемија 2,4-диксотетрахидро-1,3-тиазола. IX. Реакција 2,4-диоксотетрахидро-1,3-тиазола са неким арилизоцијанатима и биолошка активност продуката као функција структуре (Белешка) . . . . .	267
<i>Српско хемијско друштво</i> : Извештај о раду у 1983. години . . . . .	271

\* На страном језику

## CONTENTS

<i>Lj. Lorenc, M. Dabović, M. Lj. Mihailović and G. Pavlović</i> : Oxidative transformations of some 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy steroids . . . . .	221
<i>M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević and S. Gojković</i> : <sup>13</sup> C-NMR spectroscopy and stereochemistry of the epimeric 4- <i>tert</i> -butylcyclohexane-ethanols and their $\alpha$ -methyl and $\alpha,\alpha$ -dimethyl analogues . . . . .	233
<i>A. M. El-Naggar, A. F. El-Haddad, S. A. A. El-Ghafar and Y. A. Abbas</i> : Synthesis of some new <i>o</i> -chloro-, <i>p</i> -chloro- and <i>p</i> -bromoanisolesulphonylamino acid derivatives . . . . .	239
<i>D. Miljković, N. Vukojević, M. Popsavin and M. Miljković</i> : Simultaneous spectrophotometric determination of fructose and glucose in mixtures . . . . .	247
<i>M. V. Šušić and D. M. Mimić</i> : Electrochemical behaviour of solid K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Sb <sub>7</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O . . . . .	251
* <i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Influence of alkaline-earth cations on the electrochemical hydrogen evolution on zinc from alkaline solutions . . . . .	259
<i>K. Popov-Pergal and M. A. Pergal</i> : Chemistry of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole. IX. Reactions of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with some aryl isocyanates and biological activity of the products (Note) . . . . .	267
* <i>The Serbian Chemical Society</i> : Annual Report for the year 1983 . . . . .	271

\* In Serbo-Croatian

D  
77  
UDC 54:66

GHDBAX 49 (6) 291—853 (1984)  
YU-ISSN 0017—0944

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA  
**ГЛАСНИК**  
**ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА**  
**BULLETIN**      **БЕОГРАД**  
**DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**БЕОГРАД**

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 6 NO

PHYSICAL SCIENCE

DEC 18 1984

LIBRARY



БЕОГРАД

1984

*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 ежемесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглиском, немeцком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следећему адресу: Проф Слoбoдан В. Рибникар, Институт за физичку хемиију, Природно-математички факултет почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годoвoј подписки 70 доллaрoв США (или в лoбoј другoј конвертируемoј вaлoтe, по курсу). Оплатa oсущeствљeтa сeрeз прeдпријатиe „Југослoвeнска књигa”, 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, 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. ŠČE-  
PANOVIĆ M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

## KINETICS AND MECHANISM OF SOLID-STATE REACTIONS \*

E. A. PRODAN

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Belorussian SSR,  
220606, Minsk, USSR*

(Received 10 April 1984)

Some peculiarities of solid-state reactions connected with spatio-temporal effects of their localization in certain sites of a reacting solid are considered. It is shown that anisotropic decomposition of a triclinic crystal taking place with or without self-acceleration can be adequately described by a kinetic model which takes into account the sequence of crystal faces entering into the reaction and the relation of reaction front advance velocity to its crystallographic orientation. Comparative characteristics of reactions in solid state and in aqueous solutions, in amorphous and crystalline phases, on the surface and inside the crystal are given for phosphate systems.

1. Introduction
2. Peculiarities of solid-state reactions
3. Reactions in phosphate systems
4. Localization effects

### 1. INTRODUCTION

The traditional notion „kinetics and mechanism” has a different meaning for solid-state or topochemical reactions as compared to homogeneous gas- or liquid-state reactions. This is provided by their peculiarities, which do not allow to apply to them the basic concepts of the theory of homogeneous reactions in unchanged form.

Characteristic aspects of solid-state reactions have been considered in classic works<sup>1-4</sup>, in monographs<sup>5-14</sup> and review articles<sup>15-17</sup>. In this article we will touch upon the subjects, which, as it seems to us, are matters of principle for understanding solid-state reaction mechanisms and which were not considered in full detail in above mentioned works.

### 2. PECULIARITIES OF SOLID-STATE REACTIONS

A peculiarity resides in the fact that solid-state reactions in contrast to homogeneous ones are localized in certain sites of the reacting solid and do not

\* Based on a lecture delivered at the meeting of the Serbian Chemical Society (Belgrade, September 26, 1983)

take place uniformly in the whole mass. Hence their second name which underlines the localization phenomenon — topochemical reactions. The possibility of a homogeneous solid-state reaction, however, is not excluded. For example, when under action of freely penetrating radiation the process of radiation decomposition proceeds with the same probability in any point of a solid.

These and the like cases of delocalized solid-state reactions may provide justification for the fact that the ideas of formal kinetics of homogeneous reactions are transferred with certain restrictions on the solid-state processes. Widely spread now is determination of the rate constant and the formal order of a solid-state reaction, its effective activation energy and frequency factor which are interpreted from the positions of the activated complex theory, etc. It is obvious, that the methods of formal isothermal and nonisothermal kinetics are on the whole useful to chemistry of solids. They provide information on the reaction, needed for engineering calculations, but do not reveal its fundamental mechanism.

On the other hand, gas(liquid)-phase reactions can be localized, for example, when they take place on the surface of a solid catalyst. Such reactions are not assumed to be solid-state ones, because the catalyst performs the function of a constant support but not of a reacting component which is consumed or accumulated during the reaction. However, the catalyst is subject to ageing. This means, that the main heterogeneous reaction on the surface of the catalyst is accompanied by a secondary solid-state reaction inside the catalyst itself, which determines its activity loss.

The existence of delocalized solid-state reactions and of localized gas(liquid)-state reactions show that it is not always possible to draw a strict boundary between them. Sometimes such doubts may appear in studying the reactions of substances, the state of which can be considered as intermediate between solid and liquid (the plasticine-like or rubber-like substances).

On passing from homogeneous to localized solid-state reactions their theoretical interpretation becomes complicated. Known are the difficulties that arise in trying to use molecular-kinetic theory of homogeneous reactions for heterogeneous gas(liquid)-phase ones. These difficulties become most pronounced in passing to solid-phase reactions which are characterized by a great variety.

In this paper we do not make it our aim to clarify the individuality of certain classes of solid-state reactions; this problem has considerably been developed in references cited. We should note that such reactions are widely spread in nature and in technology and we will only give a short list of representative examples. It should be underlined that theoretical developments in the field of solid state chemistry as a rule are directly connected with actual applied problems.

#### *Solid-state reactions in nature.*

— Formation and conversion of minerals, rocks, their chemical weathering, soil erosion.

— Interaction of soil solution with soil minerals. These processes of the type  $A_s + B_l \rightarrow C_s$  attract attention due to the problem of loss of nutrients. For example only 1/3 of all phosphorus introduced into the soil with mineral fertilizers is con-

sumed by plants, 2/3 of phosphorus are irrevocably lost. Moreover, these 2/3 negatively affect the environment by causing phosphatization of soils and eutrophication of waters. Should these processes be put under control it would open a straight way of solving the problems of mineral fertilizer efficiency and of environmental protection.

— Space chemical reactions on the surface of planets, natural and artificial space objects, taking place in vacuum and in atmospheres of various gases.

*Solid-state reactions in technology.*

— Roasting and calcination in chemical technology, metallurgy, building materials industry.

— Chemical processes of ageing and destruction of building and construction materials, machines and apparatus under action of cyclic variable factors — temperature, humidity, pressure, mechanical load, radiation.

— Combustion of explosives and solid rocket fuels, chemical and thermal conversion of polymeric materials, medicinal preparations. The known specificity is characteristic for chemistry of solid drugs<sup>18</sup> and organic solids<sup>19,20</sup>.

— Corrosion of metals, electrochemical processes.

This list is far from being complete. It is useful to recall here, that Kohlschütter<sup>21</sup>, who suggested the term „topochemical reactions“, meant at least three types of reactions: 1) conversions of minerals (efflorescence, dehydration), 2) electrochemical reactions and 3) localized biochemical reactions in living organisms. Nowadays the second group constitutes a separate section of chemistry of solids<sup>22,23</sup>. As for the third group, it has developed into a separate trend. Though these reactions possess the features of typically localized processes, they are not, with a small number of exceptions, mentioned in general reviews on chemistry of solids.

Condensed phosphates were chosen as objects for investigations conducted at our Institute. Reactions of these compounds, which are supported by structural data<sup>24,25</sup>, comprise many features inherent to solid- and liquid-phase reactions of inorganic, organic and biological objects. Some questions of topochemistry of inorganic phosphates have already been discussed<sup>26</sup>, and they are not reviewed herein.

### 3. REACTIONS IN PHOSPHATE SYSTEMS

Let us deal with the reactions of salts of chain and cyclic triphosphoric acids. The interest attached to these salts is not accidental, it is determined by various circumstances.

First, these salts actually start the homologous series of chain and cyclic phosphates<sup>27</sup>. The further members of the series in a specific manner repeat the properties of triphosphates.

Second, the salts possess an interesting set of physical, chemical and technological properties. In contrast to higher members of the series they are easily crystallized and obtained as individual compounds, the purity and properties of which can be controlled and regulated.



Third, as natural compounds they have been subjected to strict natural selection. According to the results of biochemical studies<sup>28,29</sup>, in existing organisms such compounds carry out the physiological functions (especially ATP) similar to those, performed by medium- and high-molecular polyphosphates in ancient organisms. The physiological role of cyclic triphosphate is not yet completely clear. There exists a point of view that a cyclic triphosphate performs the function of a nonactive triphosphate reservoir and that reversible cyclization — decyclization processes are used for regulation of the relation between the active (chain) and nonactive (cyclic) triphosphate forms.

The latter circumstance poses a question of correlation between chain and cyclic compound properties in different aggregation states and to what extent it is possible to reproduce a natural reversible process in inorganic systems. In order to obtain comparable data let us compare the properties of chain and cyclic triphosphoric acids in the absence of foreign ions.

Fig. 1 shows the kinetics of acid composition changing according to chromatographic (TLC) data obtained by I. L. Shashkova and T. N. Galkova. The chain acid is more stable as compared to the cyclic one and this is not connected with a slight difference in pH value. P-O-P bonds in a cycle are more strained than in a chain, and accordingly in the absence of foreign distortion factors they are more easily ruptured.

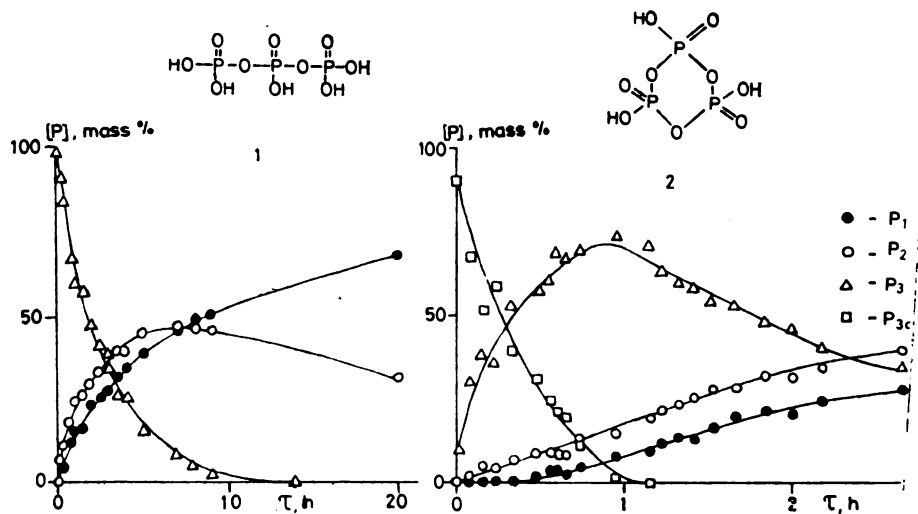


Fig. 1. Kinetics of chemical conversions of chain and cycle triphosphoric acids at 40°: 1 — H<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, C=0.17 mol/l, pH 0.6, τ<sub>1/2</sub>=110 min; 2 — H<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, C=0.18 mol/l pH ≈ 0, τ<sub>1/2</sub>=18 min; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>3c</sub> — phosphorus content in the form of mono-, di-, triphosphate and cyclotriphosphate.

Stability of acids can be increased by lowering the temperature to 0°. Thus, a chain acid can be stored at 0° without any damage to its anionic composition for 10—15 hours<sup>30</sup>, cyclic — for 1—2 hours. Data on the time of storage of acids have been used for synthesis of acid salts.

Among such salts let us single out  $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$  — a first representative of crystalline triprotonated salts that substantially differs from diprotonated  $K_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$  in its properties. It is less stable and can be subjected to disproportionation



Mechanically induced disproportionation takes place during vibration milling of crystalline salts in dry air<sup>31</sup>. In the process of mechanical activation  $K_2H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$  in contrast to other salts, including salts of univalent and bivalent metals, due to acid formation undergoes transformation into a viscous plasticine-like mass.

It should be noted, that in this aggregation state as in the state of the oily phase, which is formed during precipitation of salts from aqueous solutions, the velocity of triphosphate degradation is higher than in solutions or in the solid phase. This is one of the reasons why many salts of triphosphoric acids cannot be synthesized in pure form. The other reason resides in the fact that the precipitated salts often are amorphous and less stable as compared to crystalline ones.

The low stability of an amorphous substance as compared to a crystalline one is a widely spread phenomenon in chemistry of solids, but it requires an attentive approach. In our case at the passage from crystalline to amorphous states the triphosphate degradation velocity is increased, but this does not signify that the velocities of other processes (dehydration) also increase. Experimental data illustrating this thesis have been obtained in studying hydrated double salts<sup>32,33</sup>: parameters of dehydration practically do not depend on the state (crystalline or amorphous) of the substance.

Different stages of dehydration have different sensitivities to the aggregation state of the substance. Crystalline  $NH_4Mg_2P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  as compared to amorphous  $NH_4Mg_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$  releases hydration water more slowly at the initial stages of dehydration and more rapidly at the final stages. This is explained by the fact that in the case of an amorphous salt the sample is more compact and with difficulty releases the residue of water and ammonia. Both salts have been precipitated in the system  $(NH_4)_5P_3O_{10} - MgSO_4 - H_2O$  which is characterized by a

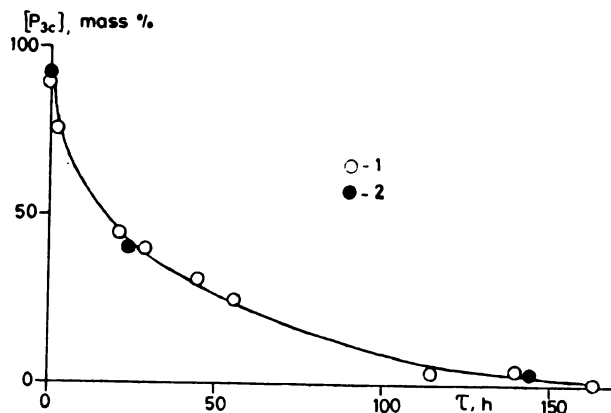


Fig. 2. Kinetics of  $H_3P_3O_9$  ring rupture in solid phase and in aqueous solution: 1 — solution,  $t=0^\circ$ ,  $C=0.18$  mol/l,  $pH \approx 0$ ; 2 — frozen solution,  $t=-10^\circ$ ,  $C=0.01$  mol/l,  $pH 1.2$ .

decrease of triphosphate degradation velocity in the sequence: oily phase, amorphous phase, aqueous solution, crystalline phase.

There are other peculiarities characteristic for reactions of substances in various aggregation states. Fig. 2 shows the data on kinetics of cycle rupture in aqueous solution of  $H_3P_3O_9$  and in solid phase (frozen solution). Under above mentioned conditions the velocities of both reactions coincide, but should acids with equal  $C$  and  $pH$  be used, than the velocity of the solid-phase process at  $-10^\circ$  shall exceed that of liquid-phase one at  $0^\circ$ .

This case represents a variant of the known Hedvall effect, when the reactivity of a substance increases at phase transition. Accordingly, an increase of reaction velocity with the decrease of temperature is noted. Cryochemistry of aqueous solutions is characterized by other effects, which are not inherent to homogeneous liquid-phase reactions<sup>34,35</sup>.

Change of solution  $pH$  is connected with the alteration of triphosphate-ion forms. The stability of the anion changes in accordance with the following rule: the velocity of triphosphate degradation increases with the increase of the anion protonation degree. Possible exceptions from the rule, at least formal ones, are connected with the presence of catalytically active cations or with certain specificity of a solid-phase reaction. Such specificity has been observed during isothermal and nonisothermal studies of dehydration, deammoniation and degradation of crystalline ammonium chain triphosphates<sup>36</sup>.

In the series of anhydrous crystalline salts



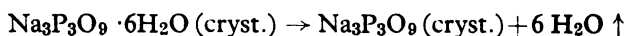
the velocity of degradation decreases against the rule. This is explained by the fact that the first salt easily loses ammonia as compared with the third salt. So far as ammonia is removed from the surface of crystals, then in the first case the crystals are sooner covered by the triphosphoric acid layer.

These data show that the comparison of reactivity of compounds of such type must take into account not the bulk degree of protonation through the whole mass of the substance, but only the protonation degree of a part of anions, which are located within the reaction zone.

Depending on the anion protonation degree, composition and structure of salts and on the aggregation state of the substance, the stability ratio between chain and cycle may be reversed as compared to that shown in Fig. 1. This is characteristic of crystalline salts  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  and  $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ .

Sodium chain triphosphate is an industrial product and the removal of water from its hydrate without anion degradation constitutes an applied problem the solving of which had consumed many efforts<sup>10,37-40</sup>. On thermal treatment of the hexahydrate a high yield of anhydrous sodium triphosphate has been obtained<sup>41</sup>, but until the present time it is not clear whether it is formed according to direct or degradation mechanisms. As a rule, at intermediate stages of dehydration the chain is ruptured and amorphous products are formed.

Cyclic triphosphate behaves differently. According to reference<sup>42</sup> and to our data<sup>43,44</sup>, dehydration of the hexahydrate of this salt at moderate air humidity and in vacuum takes place at  $t \leq 100^\circ$  according to the scheme



without any signs of cycle degradation. Fig. 3 shows kinetic data obtained by S. I. Pytlev for dehydration of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in dry air. The conversion degree  $\alpha$  has been determined gravimetrically (curve 1) and by the quantitative X-ray method: by decrease of intensity of the  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  analytical diffraction line (curve 2), by appearance and intensification of the  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  analytical diffraction line (curve 3). As it is seen, the stage of destruction of the initial crystal lattice and the stage of formation of a new one practically do not fall behind the dehydration process.

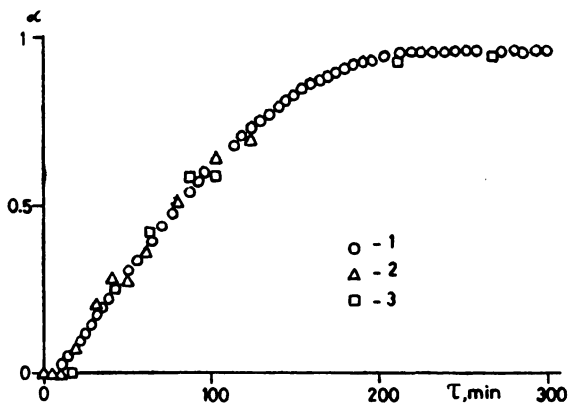


Fig. 3. Kinetics of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  into  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  conversion in dry air at  $20^\circ$ : 1 — mass loss, 2 —  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  phase consumption ( $2\theta = 10^\circ 2'$ ), 3 —  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  phase accumulation ( $2\theta = 13^\circ 0'$ ).

It is an interesting case when experimentally determined velocities of the three processes coincide with each other. This results together with microscopic data served as an experimental basis allowing to construct a spatio-temporal model of the dehydration front advance in  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  single crystals<sup>45</sup>.

Crystallization water can be also removed with a rupture of the ring, but then dehydration should be carried out under certain conditions or other sodium cyclotriphosphate hydrates instead of hexahydrate should be used. According to references 42 and 46, only  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  release crystallization water without ring rupturing. The more stable  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , which in contrast to tri- and hexahydrate loses water only at  $t > 100^\circ$ , behaves quite differently. It is unusual in the following respect: crystal structures of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  are identical, but notwithstanding this fact the dehydration proceeds not by direct transition of one crystal lattice into the other, but through an intermediate stage of initial single crystal destruction and of cycle rupturing<sup>47</sup>.

TABLE I. Composition of products, obtained during  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dehydration in dry gaseous ammonia ( $p_{\text{NH}_3} = 1000$  hPa) at the rate of temperature rise of 2 K/min ( $P_1, P_2, P_3, P_{3c}$  — phosphorus content, mass per cent, in the form of mono-, di-, triphosphate and cyclotriphosphate respectively)

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_{3c}$	Crystalline phases*
67	22.0	0	0	0	100	1, 2
100	23.5	0	0	0	100	1, 2
140	24.0	0	4	3	93	1, 2
188	22.5	28	56	7	8	1, 2
205	22.3	10	20	4	66	1
260	25.4	4	10	10	76	1

\* 1 —  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , 2 —  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In the case of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cycle rupture is noted during its heating in gaseous ammonia (Table I). The rupture is effected due to intermediate formation of monohydrate. Decyclization is connected with ammoniation of the resulting products, which is reflected on the curve of nonisothermal dehydration by the effect of mass gain at 150—200° (Fig. 4). Such an effect is absent if hexahydrate heating is performed in vacuum, water vapour and air.

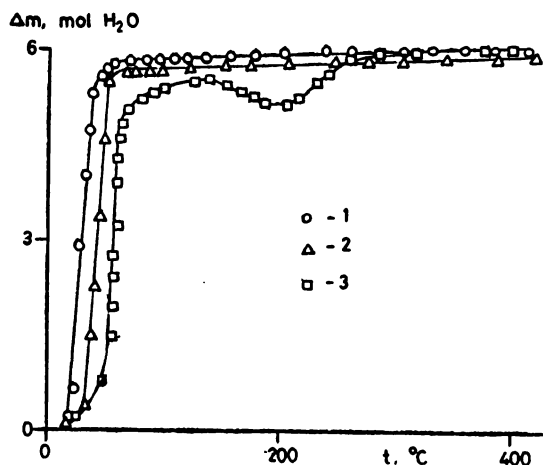


Fig. 4. Nonsiothermal dehydration of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (the rate of temperature rise 2 K/min): 1 — vacuum,  $p = 10^{-4}$  hPa; 2 — water vapours,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 24$  hPa; 3 — dry gaseous ammonia,  $p_{\text{NH}_3} = 1000$  hPa.

Thus, the closing of end groups of the triphosphate chain into a ring may increase or decrease the anion stability in inorganic systems. It substantially changes the anion properties. For instance, in aqueous solutions the ligand forms less stable complexes with multivalent cations and in solid phase a salt retains crystallization water less strongly, at least in the case of hexahydrates of sodium salts.

Taking into consideration the low mobility of triphosphate ions in the solid phase, it is difficult to anticipate the reversibility of the cyclization-decyclization processes in a solid matrix. In an aqueous solution the process may proceed directly or reversely depending on the pH value and on the presence of additives, which perform the function of cyclizing or decyclizing agents<sup>38</sup>.

With the increase of molecular mass the difference between the properties of chain and cycle narrows. At the same time the ability of phosphates to form individual crystalline salts is diminished. As a result the kinetics and mechanism of solid-state reactions of medium- and high-molecular condensed phosphates acquires some new peculiarities.

#### 4. LOCALIZATION EFFECTS

The main differences between solid-state and homogeneous reactions are based on spatio-temporal effects of localization. Delocalized processes are not reviewed herein, they constitute a special group of solid-phase reactions.

The localization effects, as they become more complicated, can be conveniently arranged in the following sequence: uniform localization on the whole surface of

a crystal (particle), uniform localization on a part of the surface, spot localization on the surface active centres, spot localization inside the crystal (particle). It is advisable to consider a single crystal as a model object, bearing in mind, that the results obtained may be in future used for any particles of a solid.

In the experimental studies of localization effects it is assumed *a priori* that the visually observed interface is identical to the reaction zone. In practice they could be spatially separated. This fact calls for introduction of some reservations into the development of kinetic models<sup>48</sup>. An experimental model, constructed according to the results of microscopy, reflects the spatio-temporal course of a process that determines the change of optical properties of the crystal and the appearance of a visually observed interface. If the latter does not coincide or correlate with the reaction zone, then, respectively, the experimental model reflects the course not of a chemical reaction, but of an accompanying process. This is one of the reasons of the divergence of kinetic data obtained by independent methods — microscopic and gravimetric.

The question of the nature of the visually observed interface seems to be solved comparatively easily in the case of decomposition, which takes place without formation of solid products and in the case of interaction of crystals with liquids. However, the situation is not so simple: there is some individuality which was revealed on studying the thermal decomposition of crystals of ammonium perchlorate<sup>49, 50</sup> and ammonium hydrocarbonate<sup>51, 52</sup>.

The latter reaction proceeds according to the scheme



but under certain conditions a porous residue is formed and the spot localization picture on (001) looks as it is shown in Fig. 5. The thickness of the porous layer

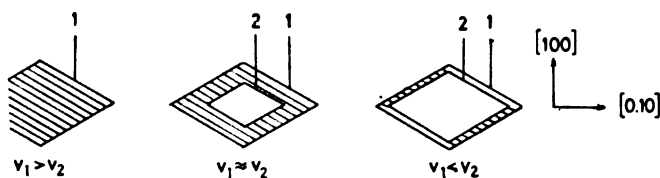


Fig. 5. Scheme of spot localization of reaction on (001) during thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  crystal in air at  $t = 100^\circ\text{C}$ : 1 — interface between transparent part of the crystal and porous layer, 2 — interface between porous layer and gaseous phase.

depends on the ratios between the linear velocities of advance of the two interfaces (1 and 2) and between induction periods of appearance of these interfaces. Should  $v_1 > v_2$  and  $(\tau_{\text{ind}})_1 \ll (\tau_{\text{ind}})_2$ , then the porous layer spreads without appearance of interface 2 and in the absolute case the spot localization form on (001) is replaced by the uniform one. Should  $v_1 \approx v_2$  and  $(\tau_{\text{ind}})_1 < (\tau_{\text{ind}})_2$ , the distance between 1 and 2 in the course of the reaction remains unchanged and the thickness of the layer is determined by the excess of  $(\tau_{\text{ind}})_2$  over  $(\tau_{\text{ind}})_1$ . In the case of  $v_1 < v_2$  and  $(\tau_{\text{ind}})_1 < (\tau_{\text{ind}})_2$  the distance between 1 and 2 diminishes in the course of reaction.

In the latter case at a small excess of  $(\tau_{\text{ind}})_2$  over  $(\tau_{\text{ind}})_1$  the initially formed porous substance disappears in the course of time. Visually it is manifested in

such a way that at the beginning of the reaction on (001) appear nontransparent rhomb-like decomposition figures which are filled with porous substance, then the figures gradually grow light and disappear leaving empty rhomb-like pits.

Generally the spatio-temporal picture of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  single crystal decomposition may be represented by a growing negative crystal faceted by interfaces of type 2, which is preceded by moving a geometrical figure (faceted by interfaces of type 1) analogous in form to the negative crystal. The space between 1 and 2, filled with porous substance, constitutes the zone of reaction. Its thickness, constant or variable in the course of reaction, varies starting from the values of about interatomic distances and ending by the values comparable with the dimension of the crystal.

The above mentioned scheme is more complex than the schemes for processes taking place with formation of a solid product, for example the scheme of trona single crystal decomposition<sup>19</sup>. Decomposition of trona crystals attracts attention due to the fact that it serves as a basis of sodium hydrocarbonate conversion into carbonate at cyclicly changing temperature and humidity<sup>53,54</sup>. In this case the visually observed interface though it is not identical to the reaction zone with a certain approximation reflects the general picture of reaction spreading into the crystal.

Another peculiarity of solid-state reactions — their ability to proceed with or without self-acceleration — is also connected with the localization phenomenon. Self-acceleration is usually associated with broadening of the reaction zone, which may be caused by a number of reasons. According to known kinetic models, in the case of uniform localization and a flat reaction front the process takes place without self-acceleration. Kinetic curves of the conversion degree  $\alpha$  versus reduced time, plotted for such a case, have no inflection point and corresponding differential curves do not pass through a maximum<sup>6</sup>.

It is however possible to demonstrate self-acceleration even for uniform localization and a flat reaction front<sup>55</sup>. To do so, one must bear in mind while constructing a kinetic model, that in the case of single crystal its faces react not simultaneously, but after a certain induction period, which can be different for every face. The existence of such periods is a real fact which has been repeatedly observed during dehydration of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals<sup>45</sup>.

The induction period preceding crystal face entering into the reaction is detected when the process is carried out under mild conditions, where the difference between the reactivity of crystal faces can be determined experimentally. The requirements for the experiment in this case are almost the same, as for investigation of spot localization forms or etching pits, which also appear under mild conditions. As the conditions become more severe, the dehydration of the  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  single crystal is characterized by a transition of spot localization into a uniform one with nonsimultaneous reacting of crystal faces and then to uniform localization, where all the faces react simultaneously.

Fig. 6 shows typical localization forms for dehydration of the  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  single crystal under mild conditions:  $t = 20-50^\circ$ , relative humidity  $25\% < r < 50\%$ . The scheme has been constructed according to experimental data<sup>45</sup>, it reflects proportions and orientation of dehydration figures, but not their absolute dimensions or quantity. On (001) the figures repeat the contours of the face and grow

homothetically, on (010) they grow unhomothetically, elongating along [001], on (100) they grow mainly in the plane (100). The face (100) is the first to become nontransparent and covered with figures, and is then followed by (001) and (010). The nucleation velocity on (100) substantially exceeds those on (001) and (010).

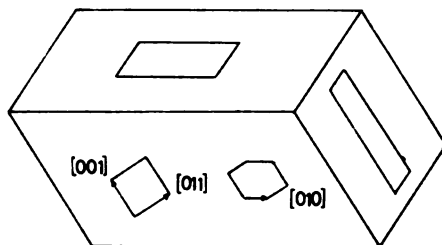


Fig. 6. Typical forms of spot localization during  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  single crystal dehydration in humid air.

When  $r$  lowers within the range of  $0\% < r < 25\%$  the faces become covered with figures more rapidly, and at lesser  $\alpha$ , the interface becomes flat and the spot localization changes into a uniform one. The sequence of crystal faces entering into the reaction remains unchanged, the duration of respective induction periods varies in accordance to  $t$  and  $r$ . Under severe conditions ( $r=0$ , vacuum) the faces react simultaneously and a parallelepiped model is realized, which at relatively high temperatures contracts homothetically and at low temperatures — unhomothetically, elongating along [010].

The existence of the induction period preceding crystal face entering into reaction and the dependence of the advance velocity of the flat reaction front on its crystallographic orientation are not taken into consideration in the known kinetic models of solid-state reactions. Let us consider how these factors influence the form of kinetic curves.

Let us use a known kinetic model for a case of simultaneous entering into reaction of the whole surface of the solid<sup>6</sup>. On introduction of induction periods and after transformations<sup>55</sup> the formula for the conversion degree of a triclinic single crystal has the form

$$\alpha = 1 - \frac{[a_0 - v_a(\tau - \tau_{\text{ind}}^{(100)})][b_0 - v_b(\tau - \tau_{\text{ind}}^{(010)})][c_0 - v_c(\tau - \tau_{\text{ind}}^{(001)})]}{a_0 b_0 c_0}, \quad (1)$$

$a_0, b_0, c_0$  — being halves of lateral lengths of initial crystal along [100], [010] and [001] respectively;  $v_a, v_b, v_c$  — linear velocities of the reaction front moving in the same directions;  $\tau$  — time;  $\tau_{\text{ind}}^{(100)}, \tau_{\text{ind}}^{(010)}, \tau_{\text{ind}}^{(001)}$  — induction periods of entering into reaction of corresponding crystal faces ( $\tau_{\text{ind}}$  is assumed to be the same for two opposite faces).

Should we take a crystal with equal dimensions ( $a_0 = b_0 = c_0$ ) and conduct the experiment in severe conditions ( $v_a = v_b = v_c, \tau_{\text{ind}} = 0$  for all faces), then equation (1) changes into the known formula for a homothetically contracting geometrical figure of a regular form

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{0.5}}\right)^3. \quad (2)$$



In the case of unhomothetic contraction ( $v_a \neq v_b \neq v_c$ ) let us choose a real relation among velocities ( $v_b = 1.7v_a$  and  $v_c = 2.3v_a$ ) characteristic for dehydration of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal at low  $r$ , and real values  $a_0 = 1$  mm,  $v_a = 10^{-2}$  mm/min. After their substitution into (1) we will receive

$$\alpha = 1 - \frac{(a_0 - v_a \tau)(a_0 - 1.7 v_a \tau)(a_0 - 2.3 v_a \tau)}{\alpha_0^3} \quad (3)$$

Kinetic curves  $\alpha$  vs.  $\tau/\tau_{0.5}$  calculated according to (2) and (3) with the use of an ES-1036 computer and with dividing of  $\alpha$ -scale by 15–30 parts practically coincide (Fig. 7). They also coincide with experimental curves, obtained for dehydration of a  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal of above mentioned size at  $r \approx 0$ . None of the curves has a section indicating self-acceleration.

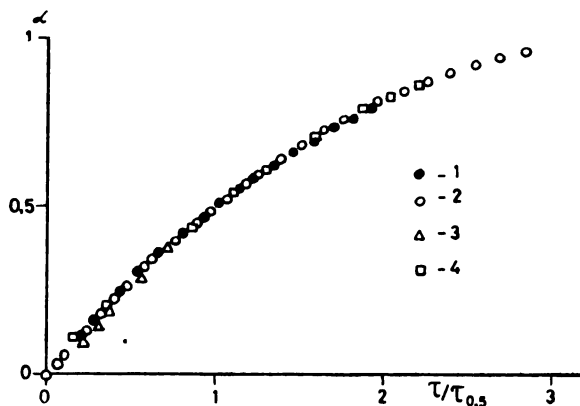


Fig. 7. Theoretical and experimental kinetic curves of triclinic single crystal decomposition: 1 — calculation according to (2); 2 — calculation according to (3); 3 and 4 — experimental data for  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dehydration at  $t = 0^\circ$  and  $t = 26.8^\circ$  respectively.

As it is shown, slight differences among  $v_a, v_b, v_c$  do not substantially affect the form of a kinetic curve. Also unimportant is the absolute values of  $a_0$ , though in coordinates  $\alpha$  vs.  $\tau$  a shift is noted of the curve in dependence to  $a_0$ , which is similar to the shift, observed by authors<sup>56</sup>, who used known formulae<sup>6</sup> to describe composition of single crystals of organic compounds. When the differences among  $v_a, v_b, v_c$  are substantial, the change of form of the curve and its shift are also noted in coordinates  $\alpha$  vs.  $\tau/\tau_{0.5}$ . Self-acceleration is noted at certain relations among induction periods  $\tau_{\text{ind}}^{(100)}, \tau_{\text{ind}}^{(010)}, \tau_{\text{ind}}^{(001)}$  and among velocities  $v_a, v_b, v_c$ . Fig. 8 shows

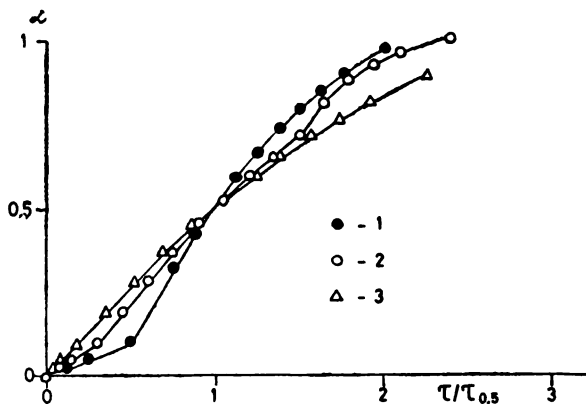


Fig. 8. Kinetics of anisotropic decomposition of a triclinic single crystal according to equation (4): 1 —  $\tau_{\text{ind}}^{(010)} = \tau_{\text{ind}}^{(001)} = \tau_{0.1}$ ; 2 —  $\tau_{\text{ind}}^{(010)} = \tau_{0.1}, \tau_{\text{ind}}^{(001)} = \tau_{0.7}$ ; 3 —  $\tau_{\text{ind}}^{(010)} = 0, \tau_{\text{ind}}^{(001)} = \tau_{1.0}$ .

the data for  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals of most wide spread form ( $b_0 = 3a_0$ ,  $c_0 = a_0$ ) and ratios of velocities ( $v_b = v_c = 3v_a$ ) characteristics for dehydration at  $r = 20-30\%$ , where  $\tau_{\text{ind}}^{(100)} = 0$ . The calculation has been carried out according to the equation

$$\alpha = 1 - \frac{[a_0 - v_a \tau] [a_0 - v_a (\tau - \tau_{\text{ind}}^{(010)})] [a_0 - 3v_a (\tau - \tau_{\text{ind}}^{(001)})]}{a_0^3}, \quad (4)$$

using a velocity that is real for these conditions ( $v_a = 10^{-4}$  mm/min) and  $a_0 = 1$  mm.

Should (100) and (010) enter into reaction simultaneously (for them  $\tau_{\text{ind}} = 0$ ), and (001) does not participate in the reaction ( $\tau_{\text{ind}}^{(001)} = \tau_{1.0}$ ;  $\tau_{1.0}$  being the time of attainment of  $\alpha = 1.0$ ), then kinetic curve 3 (Fig. 8) has no self-acceleration part. Such self-acceleration part is absent in the cases where the linear velocity of reaction front advance from the face with a zero induction period substantially exceeds the advance velocity from faces with induction period differing from zero.

On simultaneous entering of (010) and (001) into the reaction at the moment  $\tau_{0.1}$  ( $\alpha = 0.1$ ) a corresponding curve (curve 1, Fig. 8) has an inflection point and a self-acceleration part. When (010) enters into the reaction at the moment  $\tau_{0.1}$ , and (001) — at the moment  $\tau_{0.7}$  ( $\alpha = 0.7$ ), then the corresponding curve (curve 2, Fig. 8) has two inflection points and two self-acceleration parts. In differential form such a curve passes through two asymmetric maxima.

Theoretically at favourable relations among linear velocities of flat reaction front advance in different directions the formation of more maxima is possible, the number of which depends on the number of faces successively entering into the reaction. For example, the following faces can react successively: (100) and  $(\bar{1}00)$ , should  $\tau_{\text{ind}}^{(\bar{1}00)} \neq \tau_{\text{ind}}^{(100)}$ , or  $(110)$  and  $(1\bar{1}0)$ , should the  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals with developed  $(\bar{1}10)$  and  $(1\bar{1}0)$  be taken into account.

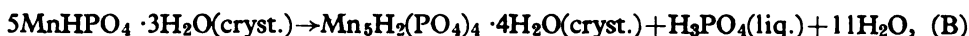
The considered kinetic model, based on the equation of the type (1), is not limited only to triclinic crystals, it also includes the crystals of other symmetry systems. We restricted our investigation to analysis of triclinic crystal reactions because the results of the calculations can be easily compared with experimental data for the well characterized  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  triclinic crystal. Dehydration of these crystals has been thoroughly studied by independent kinetic methods. Our approach will prospectively allow to include into analysis yet other localization forms, including combined forms similar to those shown in Fig. 5, and to make transition from a single crystal to an assemblage of crystals.

Within the framework of uniform localization, as it follows from above mentioned data, a single crystal can react with or without velocity build-up in time. The realization of one of the variants depends on the sequence of crystal faces entering into reaction and on the relation of linear velocities of the reaction front advance in different directions.

There are also other factors that are important from the point of view of kinetics and mechanism of solid-state reactions and that are not yet fully implemented in the development of kinetic models.

The fact that the kinetic model adequately reflects a definite reaction of a single crystal, for instance, its dehydration, does not mean that the kinetic model

is adequate in reflecting other reactions of the same crystal. Let us compare three reactions studied by V. V. Samuskevich:



taking place with a  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystal<sup>32, 57, 58</sup>.

These reactions represent dehydration (A), disproportionation (B) and ammoniation (C). They differ by localization forms and localization sites. In the first case rhomb-like figures are formed, that are distributed on the surface non-uniformly; in the second case figures of irregular form are formed on the same or other active centres; in the third case scarce star-like figures are formed inside one or a number of concentric circles. Reaction (A) results in formation of an amorphous product, reactions (B) and (C) produce a crystalline product. Disproportionation in contrast to other reactions takes place with formation of liquid phosphoric acid, which absorbs a part of released water, the other part being removed into the gaseous phase.

This peculiarity distinguishes reaction (B) from reaction (A) by a form of mass loss kinetic curve (Fig. 9). The curve for (B) has a stop, connected with accumulation of phosphoric acid. Such a stop is absent in the case of (A). Gravimetric experiments have been carried out in high-vacuum apparatus filled with water vapour for obtaining a required pressure  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ .

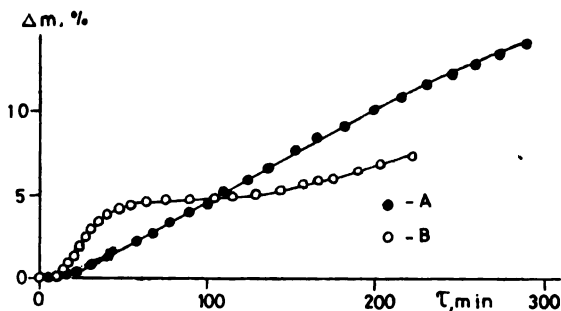


Fig. 9. Kinetics of mass loss of  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  according to reactions (A) and (B) in water vapour at  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 24$  hPa: (A) —  $t = 88.5^\circ$ , (B) —  $t = 87.5^\circ$ .

The relation between velocities (A) and (B) as well as their contribution into total mass loss varies depending on  $t$  and  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ : at high  $t$  and low  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  dehydration prevails, at low  $t$  and high  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  prevails disproportionation (Table II). If velocities of (A) and (B) are comparable Table II shows in the first place the process, which prevails under given conditions. In the given temperature range at  $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$  hPa dehydration prevails.

The other distinction of (B) from (A) and (C) resides in the fact that at comparatively high  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  and high  $r$  disproportionation is localized on the crystal surface, as it is described herein before. At low  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  and low  $r$  it is localized inside

the crystal. Under conditions given in Table II reaction (B) is localized inside the crystal and practically does not take place on the surface.

TABLE II. Reactions (A) and (B) during isothermal treatment of  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystals ( $\tau = 1-8$  h)

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ , h Pa	40°	60°	70°	75°	80°	85°	90°
1.3	B A	A B	A	A	A	A	A
5.6	B	B	B	B	B A	B A	A
20.4	B	B	B	B	B	B A	A B

The ability of reaction (B) to take place inside the crystal is explained by formation of phosphoric acid, which partially absorbs the water released and eliminates spatial difficulties which usually arise during formation of a new crystal lattice inside the old one. The microscopic studies of a large number of crystals produced the following spatio-temporal picture.

From a small number of centres, which are visually unobservable defects inside a transparent  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystal, there spread gaseous-liquid-solid inclusions, inside of which grow regularly faceted  $\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystals. In the course of broadening the inclusion comes to the crystal surface and opens up. At this moment the growth of crystals of the new phase sharply decelerates, but the crystals situated within other inclusions continue to grow with the same velocity. These phenomena are connected with a sharp fall of water vapour pressure at the moment of inclusion opening. The existence of elevated water vapour pressure in the closed space of the inclusion explains the fact, why at low  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  and low  $r$  disproportionation is localized inside the crystal.

Development of a kinetic model of such a process presents a more intricate problem, than in the case of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  decomposition according to the scheme shown in Fig. 5 or dehydration of  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals according to the spot localization scheme. The problem seems less complicated when the process takes place according to the schemes of uniform localization with formation of a flat reaction front, where the kinetic model could be based on equations of the type (1).

In the general case kinetics and mechanism reflect temporal and spatial courses of any chemical reaction — homogeneous, heterogeneous or solid-state. For a homogeneous process they reflect mainly the quantity and sequence of elementary acts and stages of the reaction, but for solid-state or topochemical processes they, moreover, reflect the spatio-temporal localization effects. These effects constitute the main individuality of the given class of chemical reactions.

## ИЗВОД

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈА У ЧВРСТОМ СТАЊУ

E. A. ПРОДАН

*Институт ошћине и неорганске хемије Академије наука Белоруске ССР,  
220606 Минск, СССР*

Приказане су неке специфичности реакција у чврстом стању које се односе на просторно-временске појаве њихове локализације на одређеним местима чврстог реактанта. Описани су типични облици локализације реакција кристалних супстанција и то: униформна локализација на целој површини, униформна локализација на одређеним кристалним пљоснима, местимична локализација на површини и местимична локализација унутар кристала. Утврђивање кинетичког модела за такве реакције захтева тачну интерпретацију резултата који произлазе из визуелног праћења границе између неореагованих и прореагованих површина, што није нимало лако, чак и када производ реакције није чврст, као нпр. у случају:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (крист.)  $\rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ .

Показано је да се анизотропно разлагање триклинних кристала, које се дешава са самоубрзањем или без њега, може добро да опише помоћу кинетичког модела, који, за разлику од разних постојећих, узима у обзир и редослед којим поједине пљосни ступају у реакцију, и зависност брзине напредовања визуелне равне границе од њене кристалографске оријентације. Модел је анализиран на стварном процесу дехидратације кристала  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Добијени резултати показују да дехидратација кристала може да протиче без повећања брзине са временом и брзином која пролази кроз један или више максимума, што зависи од трајања индукционог периода који претходи реакцији појединих пљосни кристала и од линеарних брзина којим напредује фронт дехидратације.

Резултати проучавања реакција са фосфатним системима су представљени у уопштеном облику и дато поређење карактеристика реакција у чврстој фази са реакцијама у воденим растворима, аморфној и кристалној фази, како на површини тако и унутар чврсте фазе. Такође је анализирана специфичност процеса деамонизације и диспропорционисања који се одликују локалном акумулацијом фосфорних киселина.

(Примљено 10. априла 1984)

## REFERENCES

1. J. A. Hedvall, „Einführung in die Festkörperchemie“, F. Vieweg-Sohn, Braunschweig 1952
2. W. E. Garner (Ed.), „Chemistry of the Solid State“, Butterworths, London 1955
3. P. P. Budnikov, A. M. Ginstling, „Reaktsii v Smesyakh Tverdykh Veshchestv“, 3rd Ed., Stroiizdat, Moscow 1971
4. K. Hauffe, „Reaktionen in und an festen Stoffen“, 2 Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York 1966
5. D. A. Young, „Decomposition of Solids“, Pergamon, Oxford 1966
6. B. Delmon, „Introduction à la cinétique hétérogène“, Ed., Techn., Paris 1969
7. P. Barret, „Cinétique hétérogène“, Gauthier-Villars, Paris 1973
8. F. A. Kröger, „The Chemistry of Imperfect Crystals“, 2nd Ed., Vol. 1—3, North-Holland, Amsterdam 1974
9. H. Schmalzried, „Solid State Reactions“, 2nd Ed., Chemie, Weinheim 1981
10. E. A. Prodan, M. M. Pavlyuchenko, S. A. Prodan, „Zakonomernosti Topokhimicheskikh Reaktsii“, Nauka i Tekhnika, Minsk 1976
11. Yu. D. Tret'yakov, „Tverdofaznye Reaktsii“, Khimia, Moscow 1978
12. V. V. Boldyrev, M. Bulens, B. Delmon, „The Control of the Reactivity of Solids“, Elsevier, New York 1979
13. A. Ya. Rozovskii, „Geterogennye Khimicheskie Reaktsii. Kinetika i Makrokinetika“, Nauka, Moscow 1980
14. M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey, „Reactions in the Solid State“ (Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 22), Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York 1980
15. V. N. Makatun, L. N. Shchegrov, *Usp. Khim.*, **41**, 1937 (1972)
16. N. Z. Lyakhov, V. V. Boldyrev, *Ibid.* **41**, 1960 (1972)

17. A. P. Chupakhin, V. V. Boldyrev, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* № 4, vyp. 2, 3 (1982)
18. S. R. Byrn, „*Solid State Chemistry of Drugs*”, Academic Press, New York 1982
19. D. Fox, M. M. Lubes, A. Weissberger (Eds.), „*Physics and Chemistry of the Organic Solid State*”, Vol. 3, Wiley, New York—London—Sydney 1967
20. M. D. Cohen (Ed.), „*Organic Solid State Chemistry*”, Butterworths, London 1972
21. V. Kohlschütter, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **106**, 1 (1919)
22. H. Rickert, „*Electrochemistry of Solids. An Introduction*”, Springer, New York 1982
23. V. N. Chebotin, M. V. Perfil'ev, „*Elektrokhimiya Tverdykh Elektrolitov*”, Khimiya, Moscow 1978
24. A. F. Wells, „*Structural Inorganic Chemistry*”, 4th Ed., Clarendon, Oxford 1975
25. D. E. C. Cobridge, „*The Structural Chemistry of Phosphorus*”, Elsevier, Amsterdam 1974
26. E. A. Prodan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **18**, 1323 (1982)
27. J. R. Van Wazer, „*Phosphorus and Its Compounds*”, Vol. 1, Wiley, New York 1958
28. I. S. Kulaev, „*Biokhimiya Vysokomolekulyarnykh Polifosfatov*”, Izdat. Mosk. Univ., Moscow 1975
29. J. Matheja, E. T. Degens, „*Structural Molecular Biology of Phosphates*”, Fischer, Stuttgart 1971
30. E. A. Prodan, I. L. Shashkova, *Kinetika Kataliz* **24**, 1051 (1983)
31. E. A. Prodan, I. L. Shashkova, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* **26**, 155 (1982)
32. M. M. Pavlyuchenko *et al.*, „*Geterogenyye Khimicheskie Reaktsii*”, Nauka i Tekhnika, Minsk 1979
33. O. P. Ol'shevskaya, E. R. Prodan, Yu. G. Zonov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **17**, 1445 (1981)
34. G. B. Sergeev, V. A. Batyuk, „*Kriokhimiya*”, Khimiya, Moscow 1978
35. M. Moskowitz, G. A. Ozin (Eds.), „*Cryochemistry*”, Wiley, New York 1976
36. E. A. Prodan, V. N. Korzhuev, *Zh. Neorg. Khim.* **28**, 24 (1983)
37. E. Thilo, „*Über den Mechanismus der Kristallwasserabgabe aus kondensierten Phosphaten*”, (Sitzungsber. der deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math., Naturwiss., № 1), Akad.-Verlag Berlin 1952
38. E. A. Prodan, L. I. Prodan, N. F. Ermolenko, „*Tripolifosfaty i ikh Primenenie*”, Nauka i i Tehnika, Minsk 1969
39. E. A. Prodan, M. M. Pavlyuchenko, V. A. Sotnikova-Yuzhik, Yu. G. Zonov, L. A. Lesnikovich, in „*Geterogenyye Khimicheskie Reaktsii*”, Nauka i Tehnika, Minsk 1970, p. 6
40. R. K. Osterheld, in „*Topics in Phosphorus Chemistry*”, Vol. 7, Wiley, New York—London—Sydney—Toronto 1972, p. 103
41. W. O. Groves, J. W. Edwards, *J. Phys. Chem.* **65**, 645 (1961)
42. H. M. Ondik, J. W. Gryder, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 240 (1960)
43. E. A. Prodan, V. M. Galogaža, T. N. Galkova, S. I. Pytlev, *Zh. Fiz. Khim.* **55**, 2653 (1981)
44. E. A. Prodan, S. I. Pytlev, *Ibid.* **57**, 1998 (1983)
45. E. A. Prodan, S. I. Pytlev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **10**, 639 (1983)
46. E. Thilo, M. Wallis, *Chem. Ber.* **86**, 1213 (1953)
47. H. M. Ondik, *Acta Cryst.* **18**, 226 (1965)
48. E. A. Prodan, „*Obshchie Zakonomernosti Termicheskogo Razlozheniya Kristallogidratov Neorganicheskikh Soedinenii*” (II Krajowe Seminarium im. St. Bretsznajdera, Plock, 17—19 października 1979), Publ. Inst. Chemii, Plock, Poland 1979
49. F. Solymosi, „*Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in the Solid Phase*”, Wiley, London—New York—Sydney—Toronto 1977
50. G. B. Manelis (Otv. Redaktor), „*Mekhanizm Termicheskogo Razlozheniya Perkhlorata Ammoniya*”, Chernogolovka, SSSR, 1981
51. T. N. Samoseiko, in „*Geterogenyye Khimicheskie Reaktsii i Reaktsionnaya Sposobnost*”, Nauka i Tekhnika, Minsk 1975, p. 136
52. M. M. Pavlyuchenko, E. A. Prodan, T. N. Samoseiko, *Kinetika Kataliz* **15**, 796 (1974)
53. V. M. Galogaža, M. V. Mitrović, *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk* № 2, 80 (1981)
54. V. M. Galogaža, M. V. Mitrović, E. A. Prodan, *Ibid.* № 3, 69 (1981)
55. E. A. Prodan, „*Formy Lokalizatsii Topokhimicheskikh Reaktsii*” (III Krajowe Seminarium im. St. Bretsznajdera, Plock, 14—16 września 1983), Publ. Inst. Chemii, Plock, Poland 1983
56. A. Reller, H. R. Oswald, in „*Kommunikaty*” (III Krajowe Seminarium im. St. Bretsznajdera, Plock, 14—16 września 1983), Publ. Inst. Chemii, Plock, Poland 1983, p. 51
57. V. V. Samuskevich, in „*Fiziko-Khimicheskie Issledovaniya Fosfatov*” (*Tezisy Dokladov V Vsesoyuznoi Konferentsii „Fosfaty-81”*), Part II, Leningrad 1981, p. 342
58. E. A. Prodan, V. V. Samuskevich, T. N. Galkova, S. I. Pytlev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **18**, 1329 (1982).



## СИНТЕЗА 5-ДЕОКСИ-1,2-О-ЦИКЛОХЕКСИЛИДЕН-3-О-МЕТИЛ- $\alpha$ -D-КСИЛОФУРАНОЗЕ

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ, НАДА С. ВУКОЈЕВИЋ и МИРЈАНА М. ПОПСАВИН

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду,  
В. Влаховића 2, 21000 Нови Сад*

(Примљено 9. фебруара 1984)

Описана је синтеза 5-деокси-1,2,О-циклохексиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофуранозе (5) у четири фазе полазећи од 1,2-О-циклохексиден- $\alpha$ -D-ксилофуранозе (1). Дејством *p*-толуолсулфонилхлоридом у пиридину на полазно једињење 1 добивена је 1,2-О-циклохексиден-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (2) која је затим 3-О-метилована у једињење 3 дејством вишка метилјодида у присуству Ag<sub>2</sub>O као катализатора. Нуклеофилном супституцијом 5-О-тозилатне групе једињења 3 помоћу Br<sup>-</sup>-јона у N,N-DMF-у добивена је 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (4). Коначно дејством металног Li у THF са траговима воде на једињење 4 добивена је 5-деокси-1,2-О-циклохексиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (5). Исти производ (5) се добија и редукцијом једињења 3 помоћу LiAlH<sub>4</sub> у смеси бензола и етра.

У нашем претходном раду<sup>1</sup> изведена је синтеза 3-О-ацетил-5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексиден- $\alpha$ -D-ксилофуранозе. У истом раду је показано да се даље хемијске трансформације овог једињења углавном одвијају уз партиципацију суседне ацетокси-групе (међудејством C-3 и C-5). Да би се избегла поменута партиципација 3-О-метил-групе, и ради проучавања реактивности 5-бромо-5-деокси-функције без партиципације суседне групе у овом раду изведена је синтеза 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофуранозе (3). Као полазно једињење коришћена је 1,2-О-циклохексиден- $\alpha$ -D-ксилофураноза<sup>2,3</sup> (1).

Користећи стандардну методу (*p*-толуолсулфонилхлорид<sup>4</sup> у апсолутном пиридину), 1,2-О-циклохексиден- $\alpha$ -D-ксилофураноза 1 је преведена у одговарајућу 1,2-О-циклохексиден-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофуранозу 2 у високом приносу. Блокирање OH-групе на C-3 атому у једињењу 2 изведено је метиловањем помоћу вишка кључалог метилјодида у присуству сребро-оксида у току 4 часа. При овим условима добијена је 1,2-О-циклохексиден-3-О-метил-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза 3 у приносу од 71%. Структура једињења 3 потврђена је ИЦ, NMR и M-спектрима као и одговарајућом елементарном микроанализом (види експериментални део).

Једињење 3 је даље реакцијом нуклеофилне супституције C-5 тозилокси-групе (дејством NaBr у кључалом N,N-DMF-у у току 2 часа) преведено у одговарајућу 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофуранозу 4 у приносу од 71% (Схема 1).



Структура једињења 4 изведена је тумачењем ИЦ, NMR- и М-спектара, а потврђена је и одговарајућом елементарном микроанализом.

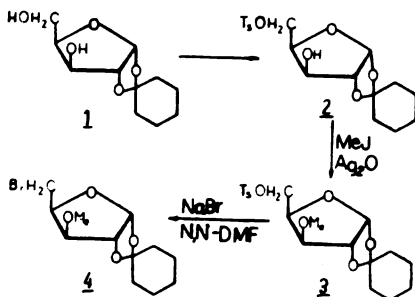


Схема 1

У М-спектру једињења 4 јавља се молекулски јон на 307 масених јединица који одговара молекулској маси једињења ( $C_{12}H_{19}O_4Br$ ). Поред тога, у М-спектру једињења 4 уочљиви су и фрагменти чије су вероватне структуре следеће:

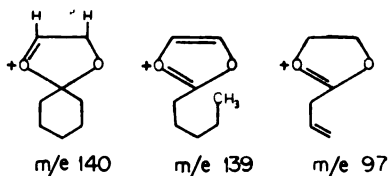


Схема 2

У завршеној фази рада испитано је хемијско понашање једињења 4 према Li у кључалом THF са траговима  $H_2O$  у току 10 часова у струји азота. Хроматографијом на колони силикагела изолована је: 5-деокси-1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-α-D-ксилофураноза 5 поред нешто полазне 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-α-D-ксилофуранозе 4 (Схема 3).

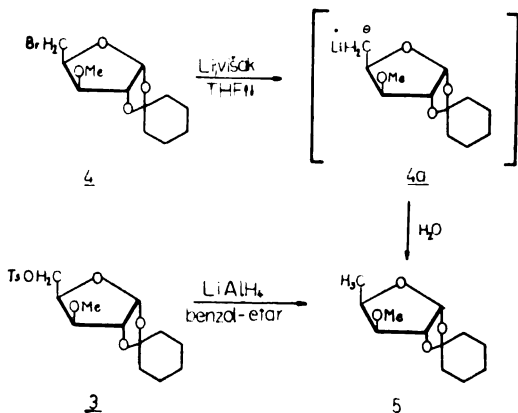


Схема 3

У реакционој схеми 3 представљен је Li-д-риват 4a, као интермедијер који вероватно са траговима воде у THF-у даје коначно редукциони производ 5.

Структура једињења 5, потврђена је поред спектроскопских метода (види експериментални део) и хемијским путем, тако што је једињење 5 добијено из 1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофуранозе (3) редукцијом помоћу LiAlH<sub>4</sub> у смеси бензола и етра у приносу од 60%.

Једињења 3, 4 и 5 нису до сада описана у хемијској литератури, а њихове структуре су изведене тумачењем одговарајућих ИЦ-, NMR- и М-спектара, као и одговарајућим елементарним микроанализама (види експериментални део овог рада).

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Инфрацрвени спектри снимљени су на спектрофотометру Perkin-Elmer 457, а положај трака ( $\nu_{\max}$ ) дат је у  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-спектри снимљени су на апарату Varian 60 A. Хемијско померање дато је у ppm вредностима, а ознаке s, d, t, q означавају синглет, дублет, триплет, и кватрет. Масени спектри снимљени су на спектрометру типа Varian CM-5. Тачке топљења одређене су на апарату Büchi SMP-20 и нису кориговане.

#### 1,2-О-Циклохексилиден-3-О-метил-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (3)

1,2-О-Циклохексилиден-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза<sup>1</sup> (2) (6,05 g; 1,6 mmol) и Ag<sub>2</sub>O (25 g) суспендују се у метилјодиду (50  $\text{cm}^3$ ). Овако припремљена суспензија (заштитена Al-фолијом од светлости) меша се (помоћу магнетне мешалице) на температури кључања у току 4 часа. Затим се суспензији дода CHCl<sub>3</sub> (50  $\text{cm}^3$ ), сребро-оксид се одвоји цеђењем, а филтрат се упари у вакууму. Добивено уље кристализује и метанола, при чему се добија 1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (3) у приносу од 71% (4,35 g), т.т. 134°.

ИЦ-спектар ( $\nu_{\max}$ ) 2970, 2825, 1600, 1370—1380, 1190, 1180, 1120, 980  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR-спектар (CDCl<sub>3</sub>) 1,35—1,80 (два широка сигнала; 10H); 2,5 (s; из Ts-групе 3H); 3,4 (s; 3H из OCH<sub>3</sub> групе) 3,70—3,82 (d; 1H, C—3), 4,15—4,40 (m; 3H, C-4, C-5), 4,55—4,75 (d; 1HC-2), 5,85—5,95 (d; 1H, C-1), 7,2—8 (m; 4H из бензоловог прстена).

М-спектар (*m/e*); 398 (85), 354 (80), 214 (20), 140 (10), 97 (100).

Микроанализа за једињење C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>S; Израчунато (%) C, 57,27; H, 6,58; S, 8,05 Нађено (%) C, 57,31; H, 6,62; S, 8,21.

#### 5-Бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (4)

Једињење 3 (1 g; 0,3 mmol) и NaBr (5 g; 0,04 mmol) суспендују се на N,N-DMF-у (30  $\text{cm}^3$ ). Овако припремљена суспензија се загрева на тачки кључања 2 часа. Након загревања, N,N-DMF се уклони у вакууму. Реакциона смеша се третира са CHCl<sub>3</sub>, неорганске соли се одвоје цеђењем, а хлороформ се затим удаљи у вакууму, при чему се добија мрко уље које се предестилује у вакууму при чему се добија 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (4) у приносу од 65—70%, тачке кључања 68° (341 K;  $\approx$  933 Pa).

ИЦ-спектар ( $\nu_{\max}$ ) 2980, 2890, 1450, 1370, 1170, 1120—1070, 980, 740  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR-спектар (CDCl<sub>3</sub>) 1,35—1,8 (10H), 3,5 (s; 3H-OCH<sub>3</sub>), 3,85—4,0 (d; 1H), 4,4—4,8 (m; 3H), 5,85—6 (d; 1H).

М-спектар (*m/e*); 307 (50), 292 (10), 263 (100), 140 (5), 139 (20) и 97 (30).

Микроанализа за једињење C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Br; Израчунато (%) C, 46,90 H, 6,24. Нађено (%) C, 47,00 H, 6,05

1,2-О-циклохексилиден-5-деокси-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (5)

## ПОСТУПАК А

Суспензија, која садржи 5-бромо-5-деокси-1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (4) (3 g; 0,009 mmol), THF (30 cm<sup>3</sup>) и метални литијум (1,59 g; 0,21 mmol) се загрева на тачки кључања 10 часова у струји азота. Затим се неизреаговани Li одвоји цеђењем, а THF се удаљи у вакууму. Добијени уљасте остатак (1,5 g) се раствори у минималној количини CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и нанесе на колону силикагела (70 g). Елуирањем са 100 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> изолује се неизреаговано једињење 4 (0,8 g; 26,6%), а даље елуирање CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 cm<sup>3</sup>) даје 1,2-О-циклохексилиден-5-деокси-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофуранозу (5 у приносу од 20% (0,44 g).

## ПОСТУПАК Б

У балону који је снабдевен усправним хладњаком раствори се 1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-5-О-*p*-толуолсулфонил- $\alpha$ -D-ксилофураноза (3) (0,2 g; 0,8 mmol) у апсолутном бензолу (5 cm<sup>3</sup>). Овом раствору се дода LiAlH<sub>4</sub> (0,54 g; 1,6 mmol) у апсолутном етру (5 cm<sup>3</sup>). Реакциона смеша се затим загрева 2 часа на 35°. Реакциона смеша се затим охлади, а потом се пажљиво додаје вода, да би се разорио вишак LiAlH<sub>4</sub>. Вода се докапава све док се развија H<sub>2</sub>. Реакциона смеша се пажљиво неутралише са H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), а затим се одвоје слојеви. Водени слој се екстрахује неколико пута етром. Етарски екстракти се испирају зас. раствором NaCl, а затим суше анх. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Етар се упари у вакууму, а заостало уље се предестилује у вакууму ( $\approx$  933 Pa), при чему се добива чисто једињење 5 у приносу од 60% (0,068g), тачке кључања 121° (394 K).

ИЦ-спектар ( $\nu_{\max}$ ) 2980—2930, 1450, 1175—1000, 1000—800 cm<sup>-1</sup>.

NMR-спектар (CDCl<sub>3</sub>) 1,35—1,5 (d; 3H; C-5), 1,5—1,8 (10H; из циклохексановог прстена), 3,55 (s; 3H; OMe) 3,6—3,7 (d; 1H; C-3), 4,3—4,6 (m; 1H; C-4), 4,7—4,8 (d; 1H; C-2), 5,95—6,1 (d; 1H; C-1).

M-спектар (*m/e*) 228 (100), 140 (90), 139 (95), 97 (90).

Микроанализа за једињење C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>; Израчунато (%), C, 63,14 H, 8,83. Нађено (%), C, 63,00 H, 8,80.

## S U M M A R Y

SYNTHESIS OF 5-DEOXY-1,2-O-CYCLOHEXYLIDENE-3-O-METHYL- $\alpha$ -D-XYLOFURANOSE

DUŠAN A. MILJKOVIĆ, NADA S. VUKOJEVIĆ and MIRJANA M. POPSAVIN

*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*

A synthesis of 5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene-3-O-methyl- $\alpha$ -D-xylofuranose (5), starting from 1,2-O-cyclohexylidene- $\alpha$ -D-xylofuranose (1), is described. By an action of *p*-toluenesulphonyl-chloride in pyridine upon the starting compound 1, 1,2-O-cyclohexylidene-5-O-*p*-toluenesulphonyl- $\alpha$ -D-xylofuranose (2) was obtained. 3-O-Methylation of the compound 2 was achieved by treatment with an excess of methyl iodide in presence of silver oxide as catalyst. Nucleophilic displacement of the 5-O-tosyloxy group in the compound 3 with Br<sup>-</sup> ions in N,N-DMF afforded 5-bromo-5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene-3-O-methyl- $\alpha$ -D-xylofuranose (4). Finally, an action of Li metal in THF (with trace of water) upon the compound 4 gave 5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene-3-O-methyl- $\alpha$ -D-xylofuranose (5). The same product (5) was obtained by reduction of the compound 3 with LiAlH<sub>4</sub> in a mixture of benzene and ether.

(Received 9 February 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Миљковић, Н. Вукојевић, Љ. Миленковић, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 303 (1983)
2. В. Ф. Казмирова, *Ж. общ. хим.* **24**, 626 (1954)
3. V. M. Mićović, A. Stojković, *Tetrahedron* **4**, 186 (1958)
4. В. Ф. Казмирова, К. В. Левитская, *Ж. общ. хим.* **30**, 723 (1960).



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF UNS-CIS-DI-  
- $\mu$ -HYDROXOBIS(DIAMINE-N,N'-DICARBOXYLATO)-  
DICHROMIUM(III) COMPLEXES

DUŠAN J. RADANOVIĆ\*, MILOŠ I. ĐURAN, DANILO Č. STAMENović  
and SLOBODAN A. GRUJIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, YU-3400 Kragujevac,  
Yugoslavia*

(Received 20 February 1984)

Two novel hydroxo-dimer chromium(III) complexes containing the quadridentate trimethylenediamine-N,N'-dicetate (tmdda) or ethylenediamine-N,N'-di-3-propionate (eddp) anions were prepared. The electronic absorption and IR spectra were used for characterizing the complexes. The used tmdda and eddp quadridentates prefer the uns-*cis* configuration, indicating that six-membered chelate rings have a profound effect on the distribution of geometrical isomers.

The coordination of edda-type ligand (edda=ethylenediamine-N,N'-diacetate) gives three possible geometrical isomers of the formula  $[\text{Cr}(\text{edda-type})\text{X}_2]^n$  (X=represents an unidentate ligand). These are designated the *s-cis*, uns-*cis* and *trans* forms (Figure 1 (a)) in accordance with the nomenclature adopted for this system<sup>1</sup>. If optical isomers and different modes of coordination of the secondary nitrogen atoms are also considered, further isomerism can be described<sup>2</sup>.

Weakliem and Hoard<sup>3</sup> devised a nomenclature to describe the chelate rings in ethylenediaminetetraacetate complexes which is applicable to  $[\text{Cr}(\text{edda-type})\text{X}_2]^n$  complexes. The ethylenediamine ring is described as an E ring. The glycinate rings can be in-plane (G rings) and out-of-plane (R rings) with respect to the E ring. The G rings of these systems are more strained relative to the R glycinate rings.

The edda complexes have been prepared in both geometries, uns-*cis* and *s-cis*, but it was shown that *s-cis* geometry of chelated edda is favoured in most synthetic reactions with Co(III)<sup>4,5</sup> and Cr(III)<sup>6,7</sup>. It was suggested that the observed strain of the G rings<sup>8</sup> in the uns-*cis* complexes may be a contributing factor in determining the configuration of the edda ligand.

The trimethylenediamine-N,N<sub>c</sub>-diacetate (tmdda) and ethylenediamine-N,N'-di-3-propionate (eddp) ions are O—N—N—O type ligands and similar to the ethylenediamine-N,N'-diacetate (edda) except that both can form six-membered rings (diamine for the tmdda and carboxylate for the eddp ligand). The tmdda complexes were prepared only in uns-*cis* geometry with Co(III)<sup>9-11</sup> (except for the

\* Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, P.O.Box 60, YU-3400 Kragujevac, Yugoslavia.

ethylenediamine complex<sup>12</sup>) and Cr(III)<sup>13</sup>. It was noted that the size of the diamine ring has a profound effect on the distribution of geometrical isomers.

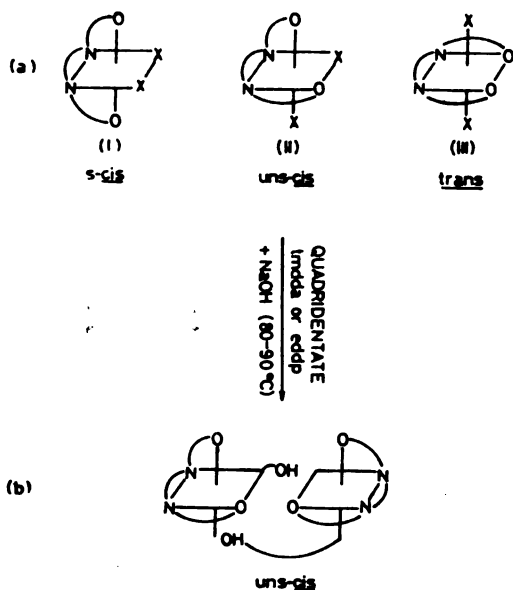


Fig. 1. Possible coordination modes of  $[\text{Cr}(\text{edda-type})\text{X}_3]^n$  complexes, (a), and *uns-cis* structure of di- $\mu$ -hydroxobis (diamine- $N,N'$ -dicarboxylato)dichromium(III) complexes (b).

In the present study, the *uns-cis* hydroxo-dimer complexes of chromium(III) with quadridentate tmdda and eddp ligands were prepared. Absorption and IR spectra of these complexes are discussed in relation to the corresponding hydroxo-dimer edda-Cr(III) complex of known *s-cis* configuration<sup>7</sup>.

## EXPERIMENTAL

Commercially available reagent-grade chemicals were used without further purification. Trimethylenediamine- $N,N'$ -diacetic acid dihydrochloride,  $\text{H}_2\text{tmdda} \cdot 2\text{HCl}$ , was prepared by the method of Igi and Douglas<sup>9</sup>. For the preparation of ethylenediamine- $N,N'$ -di-3-propionic acid dihydrochloride,  $\text{H}_2\text{eddp} \cdot 2\text{HCl}$ , the condensation method was used.

(1) *Preparation of ethylenediamine- $N,N'$ -di-3-propionic acid dihydrochloride,  $\text{H}_2\text{eddp} \cdot 2\text{HCl}$ .* 3-Chloropropionic acid (217.04 g, 2 mol) was dissolved in 150 cm<sup>3</sup> of water and cooled in ice bath. A cooled solution of NaOH (80.0 g, 2 mol) in 120 cm<sup>3</sup> of water was added dropwise, the rate of addition being adjusted so that the temperature remained below 20°. Ethylenediamine (60.1 g, 1 mol) was added to the above solution. The resulting mixture was heated to 90° and refluxed with stirring for 2 h. During this time a new amount of NaOH (80.0 g, 2 mol) in 120 cm<sup>3</sup> of water was gradually added (pH  $\approx$  7–8). Then the solution was neutralized with 200 cm<sup>3</sup> of 12 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid (pH  $\approx$  2–3) and concentrated to ca. 700 cm<sup>3</sup> in a rotary evaporator. A large amount of NaCl was separated by filtration and then the filtrate was concentrated to 500 cm<sup>3</sup>. A new amount of NaCl was separated by filtration. To the filtrate 50 cm<sup>3</sup> of concentrated hydrochloric acid (pH  $\approx$  1) was added and solution was concentrated to ca. 300 cm<sup>3</sup> and cooled in a refrigerator overnight. A white precipitate formed, was collected on a filter, washed with EtOH, then with Et<sub>2</sub>O and air-dried (120 g). To the filtrate the same volume of EtOH was added and the resulting solution was cooled again. The crystals of  $\text{H}_2\text{eddp} \cdot 2\text{HCl}$  were collected on a filter, washed with EtOH, then with Et<sub>2</sub>O, and air-dried (20 g). Total yield: 140 g (50%). The product was recrystallized from a water-ethanol (1:1) mixture. *Anal. Calcd.* for  $\text{H}_2\text{eddp} \cdot 2\text{HCl} = \text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$  (FW = 277.15): C, 34.67; H, 6.55; N, 10.11. Found: C, 34.57; H, 6.50; N, 10.10

2) Preparation of *uns-cis-di-μ-hydroxobis(ethylenediamine-N,N'-di-3-propionato)dichromium(III) tetrahydrate*,  $[\text{Cr}(\text{eddp})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$ . Ethylenediamine-N,N'-di-3-propionic acid dihydrochloride (6.93 g, 0.025 mol), and NaOH (2.0 g, 0.05 mol) were dissolved in 30 cm<sup>3</sup> of water and added to the mixture of  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6.66 g, 0.025 mol) in 20 cm<sup>3</sup> of water. The resulting mixture was heated to 80° and heating with stirring at the same temperature were continued for 4 h (the volume of the solution was maintained by periodic addition of hot water). During this time, 3.0 g (0.075 mol) of NaOH in 15 cm<sup>3</sup> of water was gradually added (pH ≈ 3.5–4). The obtained red violet solution was reduced to ca. 30 cm<sup>3</sup> and allowed to stand at room temperature for 3 h. A large amount of NaCl was separated by filtration and filtrate was cooled in a refrigerator overnight. The crystals of  $[\text{Cr}(\text{eddp})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$  were collected and washed with EtOH, then with Et<sub>2</sub>O and air-dried. Yield: 4.5 g (58%). The crude product was recrystallized from hot water. *Anal. Calcd.* for *uns-cis*- $[\text{Cr}(\text{eddp})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{N}_4$  (FW = 614.49): C, 31.27; H, 6.23; N 9.12. *Found*: C, 30.74; N, 6.31; N, 9.67.

(3) Preparation of *uns-cis-di-μ-hydroxobis(trimethylenediamine-N,N'-diacetato)dichromium(III) monohydrate*,  $[\text{Cr}(\text{tmdda})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$ . Trimethylenediamine-N,N'-diacetic acid dihydrochloride (6.58 g, 0.025 mol) and NaOH (2.0 g, 0.05 mol) were dissolved in 40 cm<sup>3</sup> of water and added to a hot mixture of  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6.66 g, 0.025 mol) in 60 cm<sup>3</sup> of water. The resulting mixture was heated to 90° and was stirred at the same temperature for 10 h (the volume was maintained by periodic addition of hot water). During this time, a new amount of NaOH (3.0 g, 0.075 mol) in 15 cm<sup>3</sup> of water was added little by little\*. Then the solution was concentrated to ca. 30 cm<sup>3</sup> and allowed to stand at room temperature overnight. The obtained insoluble red complex was filtered off, washed with hot water, then with EtOH and Et<sub>2</sub>O and air-dried. Yield: 4.5 g (67%). *Anal. Calcd.* for *uns-cis*- $[\text{Cr}(\text{tmdda})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{N}_4$  (FW = 532.39): C, 31.58; H, 5.30; N, 10.52. *Found*: C, 30.88; H, 5.68; N, 10.23.

*Physical measurements.* Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer 457 Grating Infrared Spectrophotometer using potassium bromide pellets. Electronic absorption spectra were recorded on a Varian SuperScan 3 Spectrophotometer. For these measurements,  $3 \times 10^{-4}$  —  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> aqueous solutions of the complexes were used.

*Analyses.* Elemental microanalyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed by the Microanalytical Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade.

## RESULTS AND DISCUSSION

Investigation of tse edda complexes with  $\text{Co(III)}^{4,5}$  and  $\text{Cr(III)}^6$  have shown that the *s-cis* geometry of the edda ligand is favoured. This has been crystallographically confirmed in the case of the hydroxo-dimer complex,  $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}^7$ , having *s-cis* configuration of edda with two equivalent glycinate R rings (Fig. 1(a), Isomer I). Because the ring strain effect was manifested in edda complexes it was postulated that the observed strain of the G rings<sup>8</sup> may be a contributing factor in determining the configuration of the edda ligand.

Investigation of tmdda complexes with  $\text{Co(III)}^{9-12}$  and  $\text{Cr(III)}^{13}$  have shown that the *uns-cis* geometry of the tmdda ligand is favoured in these complexes, indicating that the size of the diamine chelate ring has a profound effect on the distribution of geometrical isomers.

As the chelate rings increase in size, the complexity of the ring conformations increases, and the magnitude of the interactions between adjacent ligands increases accordingly as described by Cory and Bailar<sup>14</sup>. This interaction may account for the distribution of isomers in the M(III) complexes with edda and tmdda ligands.

\* If the precipitate formed, addition of NaOH is discontinued until the solution becomes clear.



Both investigated hydroxo-dimer complexes containing tmdda or eddp ligands also have the expected *uns-cis* geometry. These complexes have been prepared from the aqueous solutions by the addition of equivalent amount of NaOH to form hydroxo-dimers (see Fig. 1) indicating that the corresponding diaqua complexes also have *uns-cis* configuration. Structural assignments of *uns-cis*-[Cr(diamine-N,N'-dicarboxylato)-(OH)]<sub>2</sub> complexes were deduced from their electronic absorption and IR spectra.

### Electronic absorption spectra

The ligand field absorption spectra of the hydroxo-dimer complexes of Cr(III) are given in Fig. 2 and their characteristics are listed in Table I. For comparison, the spectrum and numerical data of the hydroxo-dimer edda-Cr(III) complex of known *s-cis* configuration<sup>7</sup> are also given (Fig. 2, Table I).

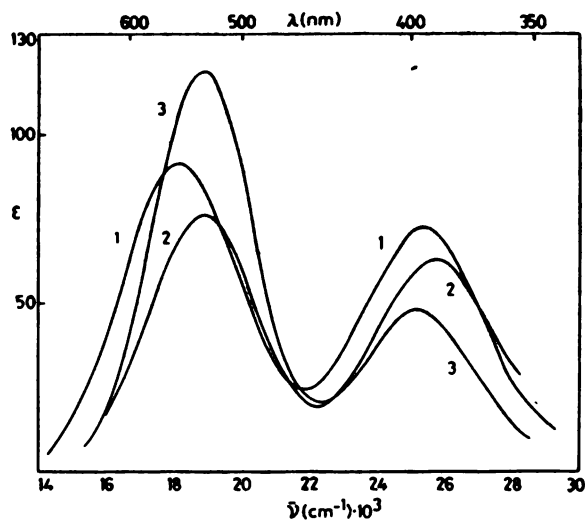


Fig. 2. Electronic absorption spectra of di- $\mu$ -hydroxobis(diamine-N,N'-dicarboxylato)dichromium(III) complexes: (1) *s-cis*-[Cr(edda)(OH)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (2) *uns-cis*-[Cr(tmdda)(OH)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and (3) *uns-cis*-[Cr(eddp)(OH)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

TABLE I. Absorption maxima data for di- $\mu$ -hydroxobis(diamine-N,N'-dicarboxylato)dichromium(III) complexes

Complex	I		II		Ref.
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon$	
<i>s-cis</i> -[Cr(edda)(OH)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	18080	89.5	25250	71.8	6 7
<i>uns-cis</i> -[Cr(tmdda)(OH)] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	18904	76.6	25707	63.3	This work
<i>uns-cis</i> -[Cr(eddp)(OH)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	18797	119.0	25189	48.0	This work

In O<sub>h</sub> symmetry the lower energy spin-allowed band for Cr(III) is <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> while the transition <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub> corresponds to the higher energy spin-allowed band. The energy level scheme of the lowest spin-allowed transitions for different symmetries of [Cr(N)<sub>2</sub>(O)<sub>4</sub>] type complexes<sup>15</sup>, obtained from the ligand field theory or from the angular overlap model<sup>16</sup>, shows that the lower energy spin-allowed bands of the *cis* (N)-[Cr(N)<sub>2</sub>(O)<sub>4</sub>] type complexes, in general, are not resolvable under normal experimental conditions. It is evident from the spectra

of the hydroxo-dimer complexes (Fig. 2) that the shapes of the first bands are symmetrical, implying that the complexes have pseudo-octahedral symmetry. The *uns-cis* isomers (Fig. 1(a), Isomer (II) have two different rings (R and G) and only  $C_1$  molecular symmetry rather than the higher ( $C_2$ ) symmetry of *s-cis* complexes. Thus, *uns-cis* isomers would be expected to differ in the intensities and positions of their absorption bands, as was found in the case of the corresponding edda-Co(III) complexes<sup>2,4</sup>.

The neutral hydroxo-dimer complex of edda-Cr(III) indeed has the *s-cis* configuration of the edda ligand<sup>7</sup>. The maxima of the first absorption bands of the present hydroxo-dimer complexes are located at higher energies than the corresponding *s-cis* edda-Cr(III) complex (see Fig. 2, Table I). Since tmdda and eddp ligands have a weaker ligand field<sup>9</sup> than edda, if the present complexes were *s-cis* isomers, their first absorption maxima would be located at lower energy than those of the *s-cis* edda complexes. Therefore, the above facts suggest that the present two hydroxo-dimer complexes have *uns-cis* configuration of tmdda and eddp ligands.

The intensities of the absorption bands for the less symmetrical *uns-cis* isomers would be expected to be greater than for the corresponding *s-cis* isomers. On the other hand, from the greater rigidity of the edda framework, the molar absorptivities are expected to be greater for edda in comparison to less rigid model complexes<sup>17</sup>. However, in comparison to the *s-cis* edda-Cr(III), the intensity of the first absorption band is greater for the *uns-cis* eddp but much lower for the *uns-cis* tmdda-Cr(III) complexes in both d-d absorption bands. This might be expected because of the less rigid tmdda framework<sup>17</sup> as was observed for some Co(III) complexes<sup>9</sup>.

#### *Infrared spectra and geometry of complexes*

The portions of the IR spectra (1200—1800  $\text{cm}^{-1}$ ) for presently investigated hydroxo-dimer complexes are shown in Fig. 3. The important IR data in the

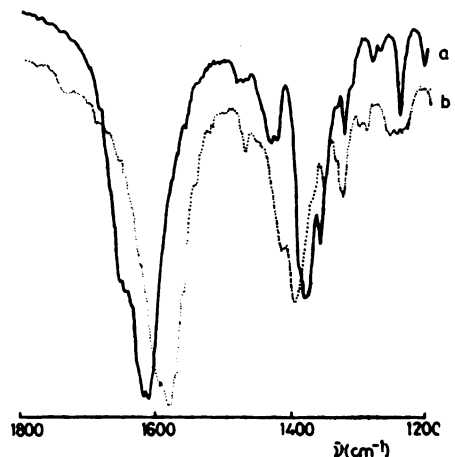


Fig. 3. Portions of the infrared spectra of the hydroxo-dimer Cr(III) complexes. (a) *uns-cis*-[Cr(tmdda)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, (b) *uns-cis*-[Cr(eddp)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

COO<sup>-</sup> stretching region and some characteristic band peaks in the fingerprint region (600—1200  $\text{cm}^{-1}$ ) are given in Table II. For comparison, the corresponding values of *s-cis* hydroxo-dimer edda-Cr(III) complex are also given in Table II.

TABLE II. Carboxylate stretching frequencies and some characteristic band peaks in the fingerprint region ( $\text{cm}^{-1}$ )

C o m p l e x	$\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ (COOM)	$\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ (COOM)	Chelate ring size	Fingerprint region (600—1200 $\text{cm}^{-1}$ )
<i>s-cis</i> *-[Cr(edda) (OH)] <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	1645	1370 1355	5	1105, 1067, 1040, 972, 958, 924, 915, 745, 652
<i>uns-cis</i> -[Cr(tmdda) (OH)] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	1620 1611	1380 1358	5	1178, 1130, 1100, 1090, 1078, 1050, 1025, 970, 950, 940, 905, 888, 830, 742, 620, 605
<i>uns-cis</i> -[Cr(eddp) (OH)] <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	1595 1582	1415 1395 1352	6	1192, 1155, 1110, 1088, 1076, 1050, 1030, 998, 935, 930, 910, 898, 885, 850, 830, 615

\* Data for the complex are from reference 6.

Infrared spectra, using the criteria of Busch *et al.*<sup>18-20</sup> were used to establish that both carboxylate groups of the tmdda and eddp ligands were coordinated. Because of that, these spectra were found useful to distinguish geometrical isomers and certain information has been provided in this work.

The data reported here support the established trends regarding the asymmetric frequencies of five- and six-membered amino acid chelate rings<sup>21-23</sup>. The frequencies at higher energy were assigned to the asymmetric stretch of coordinated carboxylates contained in a glycine residue (tmdda complex), and those at lower energy were assigned to belong to the moieties of the six-membered carboxylate arms (eddp complex).

The hydroxo-dimer edda complex (see Table II) of known *s-cis* configuration<sup>7</sup> exhibits only one sharp band at 1645  $\text{cm}^{-1}$  due to the COO<sup>-</sup> stretching vibrations of the two equivalent R glycinato rings. On the other hand, both investigated hydroxo-dimer complexes (Fig. 3, Table II) were found to exhibit two bands in the expected spectral region (1620  $\text{cm}^{-1}$  and 1611  $\text{cm}^{-1}$  for the tmdda complex and at 1595  $\text{cm}^{-1}$  and 1582  $\text{cm}^{-1}$  for the eddp complex), characteristic of the coordinated COO<sup>-</sup> stretching bands in complexes<sup>24</sup>. These data are consistent with C<sub>1</sub> molecular symmetry and *uns-cis* configuration of the tmdda and eddp hydroxo-dimer Cr(III) complexes having two non-equivalent carboxylate arms.

*Acknowledgments.* The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. They also thank Dr R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for elemental microanalyses.

## ИЗВОДИ

ДОБИВАЊЕ И КАРАКТЕРИСАЊЕ UNS-CIS-ДИ- $\mu$ -ХИДРОКСО-БИС(ДИАМИН- $N,N'$ -ДИКАРБОКСИЛАТО)-ДИХРОМ(III) КОМПЛЕКСА

ДУШАН Ј. РАДАНОВИЋ, МИЛОШ И. ЂУРАН, ДАНИЛО Ч. СТАМЕНИЋ И СЛОВОДАН А. ГРУЈИЋ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет Свешозар Марковић, Крагујевац*

Награђена су два хидрокси-димер комплекса хрома (III) који садрже квадриденатне анјоне триметилен-диамин- $N,N'$ -диацетат (tmdda) или етилен-диамин- $N,N'$ -ди-3-пропионат (eddp). За карактерисање комплекса употребљени су електронски апсорпциони и ИЦ-спектри. Употребљени tmdda и eddp квадридентати фаворизују uns-cis конфигурацију што индицира да шесточлани хелатни прстенови имају значајан ефекат на дистрибуцију геометријских изомера.

(Примљено 20. фебруара 1984)

## REFERENCES

1. D. J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.*, in press
2. P. J. Garnett, D. W. Watts, *Inorg. Chim. Acta* **8**, 293 (1974)
3. H. A. Weakliem, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 549 (1959)
4. P. F. Coleman, J. I. Legg, J. Steele, *Inorg. Chem.* **9**, 937 (1970)
5. L. J. Halloran, J. I. Legg, *Ibid.* **13**, 2193 (1974)
6. D. J. Radanović, D. S. Veselinović, S. A. Grujić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 503 (1979)
7. G. Srdanov, R. Herak, D. J. Radanović, D. S. Veselinović, *Inorg. Chim. Acta* **38**, 37 (1980)
8. L. J. Halloran, R. E. Caputo, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorg. Chem.* **14**, 1762 (1975)
9. K. Igi, B. E. Douglas, *Ibid.* **13**, 425 (1974)
10. K. Igi, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 109 (1974)
11. M. Okabayashi, K. Igi, J. Hidaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 753 (1979)
12. K. D. Gailey, K. Igi, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **14**, 2956 (1975)
13. D. J. Radanović, S. R. Trifunović, B. E. Douglas, unpublished results
14. E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2620 (1959)
15. R. Wernicke, H. H. Schmidtke, P. E. Hoggard, *Inorg. Chim. Acta* **24**, 145 (1977)
16. C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd.* **34**, № 13 (1965)
17. C. W. Van Saun, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **8**, 1145 (1969)
18. D. H. Busch, J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4574 (1953)
19. M. L. Morris, D. H. Busch, *Ibid.* **78**, 5178 (1956)
20. K. Swaminathan, D. H. Busch, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 159 (1961)
21. M. B. Čelap, S. R. Niketić, T. J. Janjić, V. N. Nikolić, *Inorg. Chem.* **6**, 2063 (1967)
22. J. A. Neal and N. J. Rose, *Ibid.* **7**, 2405 (1968); **12**, 1226 (1973)
23. D. J. Radanović, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.* **4**, 191 (1975)
24. K. Nakamoto, „*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, Wiley, New York 1963, p. 206.



## PHASE SEPARATION IN THE ETHYLENE-POLYETHYLENE SYSTEM AT HIGH PRESSURES. I. STATEMENT OF THE PROBLEM

VOJISLAV Ž. BOGDANOVIĆ, ALEKSANDAR Ž. TASIĆ\* and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ\*

*Petrochemical Complex, Hemijska Industrija Pančevo, YU-26000 Pančevo, and \*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 23 January 1984)

The importance of the separation process for the ethylene-polyethylene mixture, at high pressure and temperature, was considered. During separation of the investigated system, two coexisting phases are being formed. The necessary information about the composition of these phases could be obtained using basic principles of molecular and equilibrium thermodynamics. Among various problems, encountered with the prediction of the phase separation data, special attention was paid to the effect of high pressure and multicomponent character of polymer systems. Finally, the applicability of the phase equilibrium data for the ethylene-polyethylene system was pointed out for theoretical and practical purposes.

Phase separation in the ethylene-polyethylene system at high pressures is of great practical and theoretical interest. The main practical importance is due to the fact that during commercial production of low density polyethylene (LDPE) phase separation takes place in several basic steps of the process. Consequently, the complete information about the phase separation of the investigated system is of utmost importance, and is directly connected with the productivity and efficient operation of the whole LDPE unit. On the other hand, phase separation data could be obtained using adequate thermodynamic theories of polymer solutions. Comparing the calculated values about phase separation, evaluated from the theoretical treatment, with the quantities measured directly in the industrial process, a check of the theoretical assumptions could be done.

Phase separation of the ethylene-polyethylene mixture represents one of the most important phenomena during radical polymerization of ethylene at high pressures and temperatures (see Figure 1).

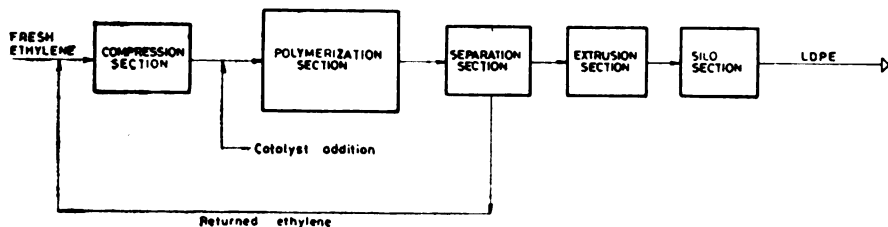


Fig. 1. Flowsheet of the ethylene high pressure polymerization process

This separation takes place in the polymerization section, under certain combinations of process conditions (mainly temperature and pressure) in the separation section, after decompression of the reacting mixture (from 200 MPa to 30 MPa), and finally in the silo section, whereby the last traces of ethylene are extracted from polyethylene<sup>1</sup>.

Since the conversion of ethylene into polyethylene is relatively low (up to 30%) at high production capacities (up to 100 kg ethylene per hour) and short residence time in the reacting section (20–60 s), the large amount of unreacted monomer should be properly separated from the obtained polymer. Hence, the phase separation of the reacting mixture, after the polymerization process, is usually carried out in several, steps, whereby two separating vessels, i.e. high pressure separator and low pressure separator are the customary solution.

It is obvious that phase separation during commercial manufacture of polyethylene at high pressure could be performed in many steps of the process, but the main and the most important one is accomplished in the reactor for polymerization and in the high pressure separator. The other separations, mentioned above, are of minor importance.

In this work, consisting of several parts, the problems in predicting the phase separation data should be emphasized; the methods for the calculation of the composition of the existing phases will be chosen, and the significance of knowing and applying the obtained results will be discussed.

#### SCOPE

Phase separation of the ethylene-polyethylene system is accomplished by the formation of the two phases, one rich in polyethylene and the other rich in ethylene. In order to make the calculation of the phase composition possible, the basic principles of molecular and equilibrium thermodynamics were applied. Since the relation between the main process variables (pressure and temperature) and the composition of the coexisting phases is established, one can perform the optimization of the industrial process, from the point of view of separating the reacting mixture and better use of the raw materials. Moreover, other useful data, like the concentration and molecular masses of some of the by-products (e.g. polymers with low molecular masses called waxes) could also be obtained.

Assumption that the coexisting phases are in equilibrium during the real industrial process is justified by the following facts:

- For the conditions maintained in the reactor, the reacting mixture of ethylene and polyethylene is placed in the state where the polymerization step is completed, and the degree of conversion achieved in each individual part of the reacting vessel can be regarded as final, and
- For the conditions maintained in the separator, the observed reacting mixture is subjected to conditions where an intimate contact between the phases is attained, for prolonged time, achieving in this way the conditions for the presence of two coexisting phases.

Since the basic principles of equilibrium thermodynamics are adopted and justified, the treatment for evaluating the composition of the equilibrium phases

and their main characteristics (molecular mass distribution of polymer present) should be established. This is an extremely difficult task, since it is necessary to choose such thermodynamic theory of polymer solutions, which will include characteristic features of polymer materials as well as the effect of high pressure on the behaviour of both polymer and monomer considered in this work. To satisfy these demands, many obstacles should be surpassed, since one of the investigated substances is polyethylene, with long and short chain branches. Hence, the polymers with complex structure, like low density polyethylene, represent „very real“ and one of the most nonideal fluids.

Regarding the effect of high pressure on ethylene polymerization by free radical mechanism, several influences are noticed.

High pressure essentially has influence on:

- Physico-chemical properties of pure components (ethylene and polyethylene) and their mixture,
- Rate and direction of each polymerization step,
- Applicability of the existing thermodynamic theories of polymer solutions for the prediction of the phase equilibrium data.

With the change of pressure, all physico-chemical properties of both components, i.e. ethylene and polyethylene are changed, in a way corresponding to the different nature of each constituent. Above 373 K and 15 MPa polyethylene could be regarded as a liquid, but the definition of the ethylene state is very delicate. Namely, critical values of properties for ethylene<sup>2</sup> are 283 K and 5 MPa; and for the conditions far above these values, which correspond to the reacting and separating steps, it is necessary to define the phase state of ethylene. Density of ethylene at critical conditions is about 200 kg/m<sup>3</sup>, at separating conditions about 300 kg/m<sup>3</sup>, and at polymerization conditions even 500 kg/m<sup>3</sup> (for detailed data see reference 3). At such high densities (up to 500 kg/m<sup>3</sup>) intermolecular distances are close to those which are common for liquids. Consequently, it could be concluded that compressed ethylene could be regarded as highly compressed gas, but also as a liquid. From these reasons, various authors has different approaches. In the explanations of the kinetics of ethylene polymerization at high pressure, Symcox and Ehrlich<sup>4</sup> consider ethylene as liquid, but Laird *et al.*<sup>5</sup> represent the concentration of ethylene by its gas fugacity. Weale<sup>6</sup> stated that both treatments are valid, and choice between them is a matter of convenience of representation and interpretation. Taking into account the above mentioned fact about density consideration, which indicates that ethylene is more a liquid than a gas at polymerization conditions (pressures 100—200 MPa and temperatures 423—563 K), it is adopted that ethylene in the reacting section is present in the liquid state<sup>7</sup>. Moreover, at such high densities, ethylene becomes relatively incompressible compared with an ideal gas<sup>8</sup>. So, the state of supercritical ethylene, considered as a liquid, will be presented by its activity in the later text.

Accepting that the above reacting conditions (pressure above 100 MPa and temperatures above 423 K) prevail during ethylene polymerization, the whole system can now be presented as a polymer solution, which is separated into two liquid phases, the polymer rich and polymer poor one. However, at separating conditions (pressures 15—30 MPa and temperatures 475—573 K) ethylene



could be still regarded as a gas. Since at those conditions ethylene is also far from its critical state, the best approach should be to treat it as a supercritical gas<sup>9</sup>.

Pressure has also the effect on many other properties of ethylene and polyethylene. Some of them, like basic thermodynamic properties (volumetric data, enthalpy, entropy) will be discussed in detail in the next subsequent papers. Change of other physico-chemical properties, which are not of primary interest for this work, will not be considered further, but these data could be found elsewhere<sup>6,10-12</sup>.

Concerning the influence of pressure on the direction of the polymerization reaction, the essential feature is that high pressure changes the reactivity of each individual constituent in the reacting mixture. This effect is pronounced primarily for the propagation and termination steps of the process and for the reaction rate constant. These relevant discussions could be also found in detail elsewhere<sup>13,14</sup>.

The applicability of the existing thermodynamic theories of polymer solutions requires the use of proper forms of the partition functions, for specified ranges of temperature and pressure. The partition functions should be formed to include the essential changes of energetic nature, due to the pressure effect. That means, all changes of modes of motion for the elementary particles, and consequently the degree of freedom of the observed particles of the system, should be so included to ensure proper representation of the considered species, at the molecular level.

Problems in predicting phase equilibrium data for the investigated system are not only due to the pressure effect. Other phenomena should be taken into account as well. These are the multicomponent character of polyethylene and finally the choice of thermodynamic theory, which will be used for the calculation.

One of the most characteristic features of polymer systems is their multicomponent character. Typical commercial polymer, like LDPE, represents always the mixture of a large number of molecules having different molecular masses. During the separation of the ethylene-polyethylene system two phases are formed, as it was noted already. Polyethylene present in each phase has a different molecular mass distribution. Theoretical treatment of the multicomponent character of polymers is given by Flory<sup>15</sup> and Koningsveld<sup>16</sup>. The method for calculation of molecular mass distribution, in both equilibrium phases, is presented by Bonner *et al.*<sup>17</sup> In considering this distribution in the equilibrium phases, it should be kept in mind that, at certain combination of temperature and pressure, solubility of polyethylene in ethylene depends on the values of average molecular masses of the polymer present<sup>18,19</sup>. Therefore, in the investigated ranges of temperature and pressure, the effect of the average molecular mass on the solubility of polyethylene in ethylene should be thoroughly determined, and after that, decision should be made on how many individual molecular masses will be incorporated in the calculational procedure.

Among the current thermodynamic theories of polymer solutions, which could be used for the calculation, it is necessary to choose those which will ensure the best results, and which will be convenient for the calculation. With the appearance of the free volume theory and its modifications, it became possible to represent satisfactorily very complex, real systems such as polymer solutions. For the reacting conditions the Prigogine-Flory free volume theory was chosen, and for the separating conditions the Cheng free volume theory is applied. More details about the reasons for such a choice will be described and justified in the next papers; this was also outlined in our previous papers<sup>20-22</sup>.

When all above mentioned problems have been solved, the calculation of the equilibrium data for ethylene-polyethylene system became possible. Many useful data could be obtained about phase separation, from theoretical and practical points of view.

In the further subsequent articles following aspects of phase separation for the ethylene-polyethylene system will be considered:

- Determination of all input data and necessary parameters for the calculation (*PVT* data, choice of polymer with the standard molar mass and molecular mass distribution, characteristic molecular parameters etc.),
- Development of the algorithms for the calculation of the equilibrium data, for conditions which correspond to the reacting and separating sections in the industrial process,
- Results and their practical use in the optimization of the production of LDPE.

#### CONCLUSIONS AND SIGNIFICANCE

The scope of this work is to consider the possibilities for evaluating the method for the calculation of the phase equilibrium data for the ethylene-polyethylene system at high pressure, to choose proper thermodynamic theory for such predictions, and to discuss the importance of availability the phase separation data for the industrial LDPE process. Therefore, using the proper theoretical treatment, the results about phase composition and molecular mass distribution, in both investigated phases, could be obtained. These results may be used for several purposes:

- Better insight into formation and separation of LDPE,
- Choice of the optimal values of process parameters, in the reacting and separating sections, from the point of view of the capacity of the unit, quality of the final product and safe operation of the commercial polyethylene unit,
- Prediction of the concentration and average molecular masses of light components which are formed in various steps of the process,
- Using the obtained results for kinetic explanation of each step of the radical polymerization of ethylene, if a heterogeneous mixture is present in the reacting section.

## ИЗВОД

## СЕПАРАЦИЈА ФАЗА СИСТЕМА ЕТИЛЕН-ПОЛИЕТИЛЕН НА ВИСОКИМ ПРИТИЦИМА. I. ПОСТАВКА ПРОБЛЕМА

ВОЈИСЛАВ Ж. БОГДАНОВИЋ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ\* и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ\*

*Хемијска Индустрија Панчево, Пејтрохемијски комплекс, Погон за производњу полиетилена ниске густине, 26000 Панчево и \*Технолошко-механички факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд*

Разматран је значај сепарације система етилен-полиетилен, на високом притиску и температури. За наведени систем се коришћењем основних принципа молекуларне и равнотежне термодинамике могу добити подаци о саставу присутних фаза. Истакнути су и продискутовани проблеми о којима се мора водити рачуна при предсказивању сепарације фаза, а посебна пажња је обрађена на ефекат високог притиска и мултикомпонентни карактер полимерних система. Најзад, указано је да се равнотежни подаци за систем етилен-полиетилен могу користити за теоретске и практичне сврхе.

(Примљено 23. јануара 1984)

## REFERENCES

1. „National Distillers and Chemical Corporation”, Licence material, Vol. V (1964)
2. H. Benzler, A. Koch, *Chem. Ing. Tech.* **2**, 71 (1955)
3. A. Renfrew, P. Morgan, „Polythene”, Iliffe and Sons Ltd., London 1957
4. R. Symcox, P. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 531 (1962)
5. R. Laird, A. Morell, L. Seed, *Discussions Faraday Soc.* **22**, 126 (1956)
6. K. Weale, „Chemical Reactions at High Pressures”, Spon 1967
7. V. Bogdanović, *M. Sc. Thesis*, University of Belgrade 1977
8. D. Bonner, *Polym. Eng. Sci.* **17**, 65 (1977)
9. V. Bogdanović, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade 1982
10. H. David, J. Pearse, *J. Chem. Phys.* **19**, 1491 (1951)
11. D. Stoilković, *M. Sc. Thesis*, University of Belgrade 1978
12. S. Miller, „Ethylene and Industrial Derivatives”, E. Benn Ltd., London 1969
13. M. Gonikberg, „Chemical Equilibria and Reaction Rate at High Pressures” (in Russian), Khimiya, Moscow 1969
14. P. Ehrlich, G. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.* **7**, 386 (1970)
15. P. Flory, *J. Chem. Phys.* **12**, 425 (1944)
16. R. Koningsveld, A. Staverman, *J. Polym. Sci. Part A—2*, **6**, 305 (1968)
17. D. Bonner, D. Maloney, J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.* **13**, 91 (1974)
18. D. Liu, J. Prausnitz, *Ibid.* **19**, 205 (1980)
19. Jackson, S. Birch, Phase equilibria in system ethylene-polyethylene at high pressures, Paper presented on the Symposium „Chemistry and technology of polyolefins”, Dubrovnik 1975
20. V. Bogdanović, A. Tasić, B. Đorđević, *Hem. Ind.* **34**, 18 (1980)
21. V. Bogdanović, A. Tasić, B. Đorđević, *Fluid Phase Equilibria*, **6**, 83 (1981)
22. V. Bogdanović, A. Tasić, B. Đorđević, Z. Krnić, *Chem. Ing. Tech.* **52**, 149 (1980).

## PHASE SEPARATION IN THE ETHYLENE—POLYETHYLENE SYSTEM AT HIGH PRESSURES. II. CALCULATION OF VOLUMETRIC PROPERTIES

VOJISLAV Ž. BOGDANOVIĆ, ALEKSANDAR Ž. TASIĆ\* and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ\*

*Petrochemical Complex, Hemijska Industrija Pančevo, YU-26000 Pančevo, and \*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 23 January 1984)

Volumetric properties of three structurally different polyethylenes were calculated in the pressure range of 1—200 MPa and the temperatures of 413—473 K. The calculations were performed using the Tait equation of state. The obtained results in this work were compared with the published data of other authors and good agreement was achieved.

Volumetric properties of ethylene and polyethylene are basic input data for phase equilibrium calculations, as it was noted in the preceding paper. Problem of lack of volumetric properties could be solved in one of the following ways:

- To make own experimental measurements,
- To adopt the already published values, if such data are available,
- To correlate  $p\nu T$  data using the adequate equation of state.

It should be noted that experimental volumetric measurements are usually not carried out, because of safety and economic motives. For these reasons there exists a limited number of data published on volumetric properties of ethylene<sup>1-8</sup> and polyethylene<sup>9-16</sup> at high pressures. Even, if such data do exist, in some cases the ranges of pressure and temperature are limited and the published values are unacceptable for practical use<sup>15,16</sup>.

For polyethylene, the problem of establishing the exact volumetric properties is more complex, due to the specific character of polymer systems. Namely, care should be taken at choosing the representative polyethylene sample.

For ethylene, this problem is less severe. From the published data, those of Benzler and Koch<sup>5</sup> are most comprehensive and most representative; hence they are adopted for the use in this work.

Since the volumetric properties of polyethylene are not given in all ranges of temperature and pressure of interest for this work, the calculations of the required  $p\nu T$  data should be performed, using the adequate equation of state.

For the calculation of  $p\nu T$  data of polyethylene three structurally different samples of this polymeric material were used, in order to establish the effect of

chain branching on the volumetric properties. From three polyethylenes, chosen for these considerations, two of them (linear-LPE and branched-BPE) represent standard samples (SRM 1475 and SRM 1476). A detailed information about these materials can be found elsewhere<sup>17</sup>. The third material, high molecular weight linear polyethylene (HMLPE) is of completely different structure, with a low melt flow index and low density, probably due to the chain entanglements<sup>18</sup>.

It should be noted that polyethylene formed during typical radical polymerization at high pressure has always branched structure. Taking into account this fact, the important conclusions about volumetric properties should be made:

1. Only branched polyethylene is representative sample for further use,
2. Data for linear or some other structurally different samples (like HMLPE), which are undoubtedly more available, could be also used, with an assumption that the effect of branching is negligible.

The importance of this conclusion is due to the fact that there are opposite opinions about the chain branching effect in the literature. So, Chung<sup>15</sup> stated that there are no differences between linear and branched polyethylene, for the specified pressure range, but Foster *et al.*<sup>16</sup> pointed out that evidently differences exist, even in the molten state. So, it is of utmost importance to define precisely the effect of structural order on volumetric and some other basic properties (internal energy, enthalpy, entropy).

Since opposite opinions about the chain branching effect exist, it is the purpose of this work to examine the differences in volumetric properties between various polyethylene structures, and to calculate their  $pvT$  data in the desired wide range of pressure and temperature.

#### CALCULATIONAL PROCEDURE

Volumetric properties of polymers could be calculated using several equations of state<sup>19-21</sup>. For high pressures, the Tait equation was recommended by many authors<sup>13,20-22</sup>, and it was used in this work as well. This equation is usually given in the following form:

$$1 - v/v_0 = C \ln(1 + P/B), \quad (1)$$

where  $v_0$  is the specific volume at atmospheric pressure, and  $v$  is the specific volume at pressure  $P$ .  $C$  is a universal constant, and for all hydrocarbons and long chain ethylene polymers it has the numerical value of 0.0894, as was shown by Cutler *et al.*<sup>23</sup>. The parameter  $B$  is function of temperature only:

$$B = B_0 \exp(-B_1 T). \quad (2)$$

The constants  $B_0$  and  $B_1$  could be either determined from experimental data or adopted from the existing published values. The specific volume at atmospheric pressure ( $v_0$ ) could be presented by

$$v_0 = V \exp(\alpha_1 T). \quad (3)$$

It should be noted that eq. (3) is valid for temperatures above the melting point of polyethylene.

For the ranges of pressure and temperature considered in this work, the numerical values of constants  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $V$  and  $\alpha_1$  from eqs (2) and (3), reported by Olabisi and Simha<sup>13</sup>, were used.

By combining eqs (2) and (3) with eq. (1) and introducing the numerical values of constants into the final expression, the following equations are obtained for three investigated polyethylenes:

LPE:

$$1 - \frac{v}{917.2 \exp(-7.8 \times 10^{-4} T)} = 0.0894 \ln \left( 1 + \frac{P}{179.04 \exp(-4.66 \times 10^{-3} T)} \right) \quad (4)$$

BPE:

$$1 - \frac{v}{933.9 \exp(-7.34 \times 10^{-4} T)} = 0.0894 \ln \left( 1 + \frac{P}{179.45 \exp(-4.699 \times 10^{-3} T)} \right) \quad (5)$$

HMLPE:

$$1 - \frac{v}{899.2 \exp(-8.5 \times 10^{-4} T)} = 0.0894 \ln \left( 1 + \frac{P}{170.53 \exp(-4.29 \times 10^{-3} T)} \right) \quad (6)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

Using the calculational procedure describe above, and eqs (4—6) the volumetric properties of three different polyethylenes (LPE, BPE and MMLPE) were obtained. The calculated values are presented in Table I. Figure 1 shows the com-

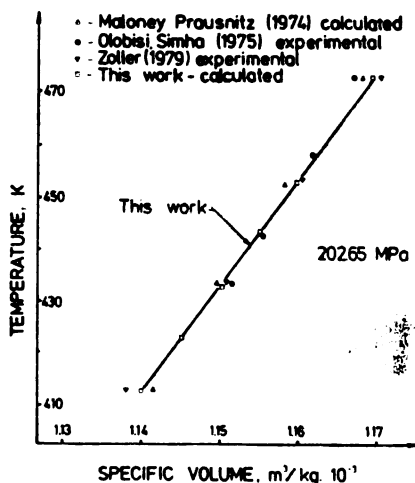


Fig. 1. Comparison of the volumetric data for BPE

parison of the values calculated in this work (for BPE) with the published data of the other authors. Good agreement is achieved, for 202.65 MPa and temperature of interest. Figure 2 was chosen to illustrate the influence of branching on the volumetric properties of different polyethylene structures. In addition, at high pressure, attention must be paid on the onset of the crystallization<sup>1-9,13,14</sup>, but

TABLE I. Specific volumes  $v$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )  $\times 10^{-3}$  of three structurally different polyethylenes

T(K)	Pressure (MPa)											
	0.10	20.26	40.53	60.79	80.06	101.32	121.59	141.85	162.12	182.38	202.65	
413	LPE	1.2658	1.2435	1.2249	1.2090	1.1950	1.1826	1.1713	1.1611	1.1518	1.1431	1.1351
	BPE	1.2727	1.2503	1.2315	1.2155	1.2014	1.1888	1.1776	1.1673	1.1579	1.1492	1.1411
	HMLPE	1.2773	1.2549	1.2362	1.2202	1.2061	1.1935	1.1822	1.1719	1.1625	1.1538	1.1457
423	LPE	1.2757	1.2523	1.2329	1.2163	1.2018	1.1890	1.1775	1.1670	1.1574	1.1486	1.1403
	BPE	1.2821	1.2585	1.2390	1.2223	1.2077	1.1948	1.1832	1.1726	1.1629	1.1540	1.1458
	HMLPE	1.2883	1.2648	1.2453	1.2286	1.2140	1.2011	1.1896	1.1789	1.1693	1.1604	1.1521
433	LPE	1.2857	1.2611	1.2409	1.2236	1.2087	1.1954	1.1836	1.1728	1.1630	1.1539	1.1455
	BPE	1.2915	1.2668	1.2463	1.2290	1.2140	1.2006	1.1887	1.1779	1.1680	1.1588	1.1504
	HMLPE	1.2993	1.2746	1.2543	1.2371	1.2220	1.2087	1.1967	1.1859	1.1760	1.1669	1.1584
443	LPE	1.2958	1.2699	1.2488	1.2309	1.2155	1.2018	1.1896	1.1786	1.1685	1.1592	1.1507
	BPE	1.3011	1.2750	1.2537	1.2357	1.2202	1.2065	1.1942	1.1831	1.1730	1.1636	1.1550
	HMLPE	1.3103	1.2845	1.2634	1.2455	1.2300	1.2163	1.2040	1.1929	1.1828	1.1734	1.1648
453	LPE	1.3059	1.2788	1.2567	1.2382	1.2222	1.2082	1.1956	1.1843	1.1740	1.1645	1.1557
	BPE	1.3106	1.2833	1.2611	1.2425	1.2264	1.2122	1.1997	1.1883	1.1779	1.1684	1.1596
	HMLPE	1.3215	1.2945	1.2725	1.2540	1.2379	1.2238	1.2112	1.1998	1.1895	1.1799	1.1711
463	LPE	1.3161	1.2876	1.2647	1.2455	1.2290	1.2145	1.2016	1.1900	1.1795	1.1698	1.1608
	BPE	1.3203	1.2916	1.2684	1.2491	1.2326	1.2180	1.2050	1.1934	1.1828	1.1730	1.1640
	HMLPE	1.3328	1.3045	1.2816	1.2624	1.2459	1.2314	1.2184	1.2068	1.1961	1.1864	1.1774
473	LPE	1.3264	1.2965	1.2726	1.2527	1.2357	1.2208	1.2076	1.1957	1.1849	1.1750	1.1650
	BPE	1.3300	1.2998	1.2758	1.2558	1.2387	1.2237	1.2104	1.1985	1.1876	1.1777	1.1685
	HMLPE	1.3442	1.3145	1.2907	1.2708	1.2538	1.2389	1.2256	1.2137	1.2028	1.1928	1.1836

in the temperature range considered here this effect is not observed as was shown by the findings of Zoller<sup>14</sup>.

It could be concluded from Table I and Fig. 2 that different polyethylene structures have influence on their volumetric properties. Therefore, if the exact

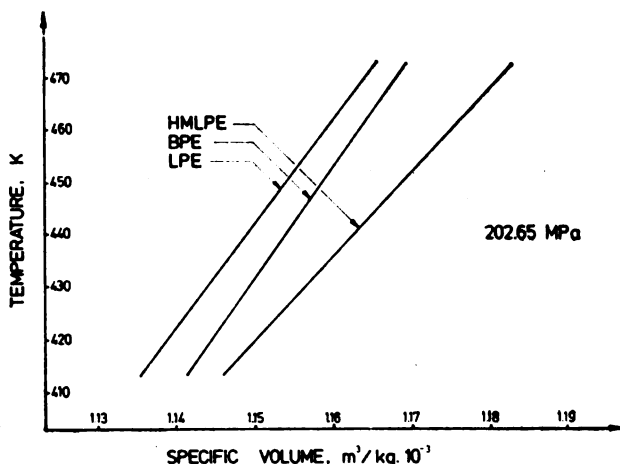


Fig. 2. Calculated volumetric properties of three polyethylenes

representation of the  $pVT$  data for polyethylene, obtained by radical polymerization of ethylene at high pressure, is required, only polymers with branched structure should be used.

#### ИЗВОД

### СЕПАРАЦИЈА ФАЗА СИСТЕМА ЕТИЛЕН-ПОЛИЕТИЛЕН НА ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА. II. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ВОЛУМЕТРИЈСКИХ ОСОБИНА

ВОЈИСЛАВ Ж. БОГДАНОВИЋ, БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ\* и АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ\*

*Хемијска Индустрија Панчево, Пејрохемијски комплекс, Погон за производњу полиетилена ниске гусице, 26000 Панчево и \*Технолошко-металуришки факултет, Универзитет у Београду, п.бр. 494, 11001 Београд*

Израчунате су волуметријске особине три структурно различита полиетилена, у опсегу притисака 1—200 МПа и температура 413—473 К. За ова израчунавања је коришћена Тait-ова једначина стања. Поређењем добијених резултата у овом раду са објављеним подацима других аутора констатовано је добро слагање између израчунатих и експериментално одређених волуметријских података за разгранати полиетилен.

(Примљено 23. јануара 1984)



## REFERENCES

1. A. Michels, J. de Gruyter, F. Niesen, *Physica* **3**, 346 (1936)
2. A. Michels, M. Geldermans *Ibid.* **9**, 967 (1942)
3. A. Klimenko, „*Manufacture of Ethylene from Crude Oil and Gas*” (in Russian), Gostoptekhizdat, Moscow 1962
4. S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, „*International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Ethylene*”, Butterworths, London 1974
5. H. Benzler, A. Koch, *Chem. Ing. Tech.* **2**, 71 (1955)
6. S. Miller, „*Ethylene and its Industrial Derivatives*”, E. Benn Ltd., London 1969
7. K. Starling, „*Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*”, Gulf Publishing Company, Houston 1973
8. F. Din, „*Thermodynamic Functions of Gases*”, Butterworths, Borough Green 1956
9. W. Parks, R. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 203 (1949)
10. S. Matsuoka, *J. Polymer Sci.* **57**, 569 (1962)
11. K. Hellwege, W. Knappe, P. Lehmann, *Kolloid Z. Polymere* **183**, 110 (1962)
12. S. Beret, J. Prausnitz, *Macromolecules* **8**, 536 (1975)
13. O. Olabisi, R. Simha, *J. Appl. Polymer Sci.* **21**, 149 (1977)
14. P. Zoller, *Ibid.* **23**, 1051 (1979)
15. C. Chung, *Ibid.* **15**, 1277 (1971)
16. G. Foster, N. Waldman, R. Griskey, *Ibid.* **10**, 201 (1966)
17. „*ASTM Standards About Polyethylenes*”, American National Bureau of Standards, Washington 1972
18. R. Simha, personal communication (1981)
19. R. Spencer, G. Gilmore, *J. Appl. Phys.* **21**, 523 (1950)
20. A. Quach, P. Wilson, R. Simha, *J. Macromol. Sci. Physics* **533** (1974)
21. A. Quach, R. Simha, *Macromolecules* **4**, 268 (1971)
22. V. Nada, R. Simha, *J. Chem. Phys.* **41**, 3870 (1964)
23. W. Cutler, R. McMickle, W. Webb, R. Schiessler, *Ibid.* **29**, 727 (1958).

## ПРЕНОС МАСЕ ИЗМЕЂУ ТУРБУЛЕНТНЕ СТРУЈЕ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА И ЗИДА ЦЕВИ

АЛЕКСАНДАР ДУДУКОВИЋ и СЛОВОДАН КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ\*

*Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад и \*Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 16. децембра 1983)

Испитиван је пренос масе између турбулентне струје раствора полиетиленоксида (молекулска тежина око  $4 \cdot 10^6$ ) и зида цилиндричне цеви. Испитивања су вршена у области Reynolds-овог броја при коме ефекат редукције отпора струјању почиње да се јавља. Коefицијенти преноса масе су одређивани применом адсорпционе методе, која базира на мерењу количине адсорбоване материје у временском периоду и под условима када пренос масе управља процесом. Истовремено су одређивани и отпори струјању и поређени са резултатима за пренос масе. Испитан је и утицај раствореног полимера на падове притиска на пригушној плочи.

Присуство малих количина неких полимера у турбулентној струји флуида смањује степен турбуленције, пригушујући посебно турбулентне пулзације високих фреквенци. Ова модификација структуре турбулентног струјања се, макроскопски гледано, одражава кроз смањење отпора струјању. Већи број радова је до сада био посвећен проучавању смањења отпора струјању<sup>1-4</sup>, али је недовољно пажње посвећено преносу топлоте, а посебно масе у оваквим системима<sup>5</sup>. Присуство адитива за смањење отпора може бити драгоцено са становишта уштеде енергије, али се морају узети у обзир последице везане за могуће смањење преноса топлоте и масе. Са друге стране, код транспорта топлих флуида или у корозивним срединама, смањење преноса топлоте и масе може бити и корисно. Најзад, симултано испитивање преноса количине кретања, топлоте и масе може да допринесе даљем осветљавању механизма редукције отпора струјању и преноса топлоте и масе, а и самог феномена турбуленције.

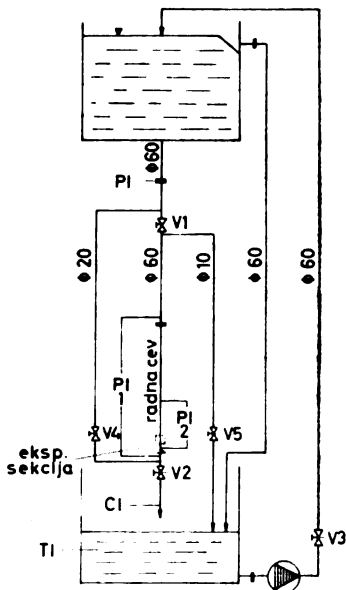
Циљ овог рада је да се допринесе познавању преноса масе при турбулентном струјању раствора полимера кроз цилиндричну цев.

### АПАРАТУРА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА МЕТОДА

Апаратура је приказана на сл. 1, а састоји се од два резервоара са преливником и центрифугалном црпком, чиме се обезбеђује стабилан проток кроз радну цев током експеримента. Радна цев је била од плексигласа, унутрашњег пречника од 60 mm. Проток је мерен преко пригушне плоче, а падови притиска на пригушној плочи и у радној цеви мерени су „U” манометрима са живом, хлороформом и метилбензоатом.

За одређивање коefицијената преноса масе користили смо адсорпциону методу<sup>6</sup>, која базира на мерењу адсорбоване количине материје у временском интервалу и под условима када пренос масе управља процесом<sup>6</sup>.

Као адсорптив смо користили метиленско плаво производње Merck-a (Methylenblau B, Art. 1283), а као адсорбент алуминијумске фолије са нанетим филмом силикагела (Merck, DC-Alufolien Kieselgel, Art. 5553 и 5554). Усвојили смо укупно време адсорпције од 5 минута, а концентрацију метиленског плавог у раствору од  $2,5 \cdot 10^{-3}$  g/l, пошто смо у претходном раду<sup>7</sup> показали да при овим условима пренос масе управља процесом и да је концентрација непосредно изнад површине силикагела једнака нули. Посебно је мерено време



Слика 1 Figure  
Апаратура — The apparatus

пуњења и пражњења радне цеви и одузимамо од укупног времена адсорпције. Пренета маса у току пуњења и пражњења радне цеви одређивана је у посебном експерименту и одузимања од укупно пренете масе. Концентрација метиленског плавог у раствору је одређивана колориметрисањем.

Као средство за смањење отпора струјању користили смо полиетиленоксид производње Union Carbide Corporation (WSR-301). Према подацима произвођача<sup>8</sup> молекулска тежина је око  $4 \cdot 10^6$ . Молекули овог полимера представљају дуге неразгранате ланце са структуром;



Раствор полимера је увек припреман на исти начин. Прво је припреман раствор концентрације 5% и то распршивањем полимера по површини воде уз лагано мешање. Овакав раствор је остављан да стоји 24 часа пре употребе ради потпуног хомогенизовања. Непосредно пре извођења експеримената раствор је у радним резервоарима мешан са водом да се добије радна концентрација од 15, односно 150 ppm. Са истим раствором смо изводили највише 3 до 4 експеримента да би избегли евентуалне ефекте деградације полимера.

Пре почетка експеримената било је потребно проверити да ли се адсорпциона метода може применити на растворе полимера, односно да ли растворени полимер под описаним експерименталним условима утиче на адсорпцију метиленског плавог на силика гелу. Због тога смо у растворе познатих концентрација метиленског плавог и полиетиленоксида убацивали фолије са силикагелом и поредили пренету масу по јединици површине после адсорпције од недељу дана. Резултати су показали да, када се радило о концентрацији метиленског плавог од  $2,5 \cdot 10^{-3}$  g/l и полимера од 0 до 150 ppm, што одговара нашим радним концентрацијама, није било разлике која би се могла регистровати. Наши експерименти при динамичким условима су то и потврдили.

Пренета маса метиленског плавог током експеримента је одређивана мерењем интензитета рефлектоване светлости са фолије силикагела. Апаратура за мерење рефлексије се састојала од микроскопа са фотоћелијом, галванометра, извора светлости и акумулатора. Сноп светлости је преко сочива упућиван на површину силикагела под углом од 45°. Рефлектовани зраци су пролазили кроз микроскоп и падали на фотоћелију изазивајући фотострују која је регистрована на галванометру. Опсег галванометра је тако подешаван да рефлексија са црне површине даје отклон 0, а са беле површине отклон 100. Из овако добијене релативне рефлексије одређивана је површинска концентрација метиленског плавог, према раније добијеној вези<sup>8</sup>;

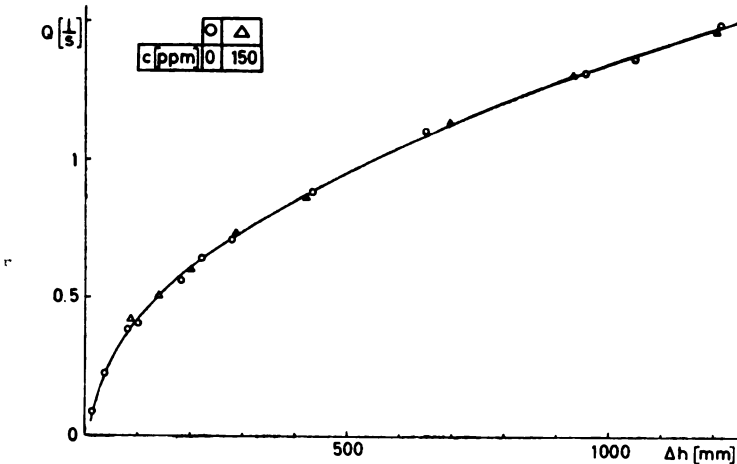
$$\log (C_p \cdot 10^7) = 2,387 + 1,712 \log (\log 100/R) \tag{1}$$

где је  $C_p$ - пренета маса по јединици површине у  $g^3/m^2$ , а  $R$  — релативна рефлексија.

Фолије са силикагелом постављене су у радну цев на растојању од око 35 пречника од улаза у цев, тако да се може сматрати да је хидродинамички гранични слој био потпуно развијен. Интензитет обојења мерен је на делу фолије на коме престаје промена обојења (око 1,5 пречника од најлазне ивице фолије), тако да се резултати односе и на област потпуно развијеног дифузног подслоја.

МЕРЕЊЕ ПРОТОКА РАСТВОРА ПОЛИМЕРА ПРИГУШНОМ ПЛОЧОМ

Иако је феномен редукције отпора струјању везан пре свега за површине праволинијске у правцу струјања, нужно је било проверити да ли ће присуство полимера изазвати промене у паду притиска на пригушној плочи.



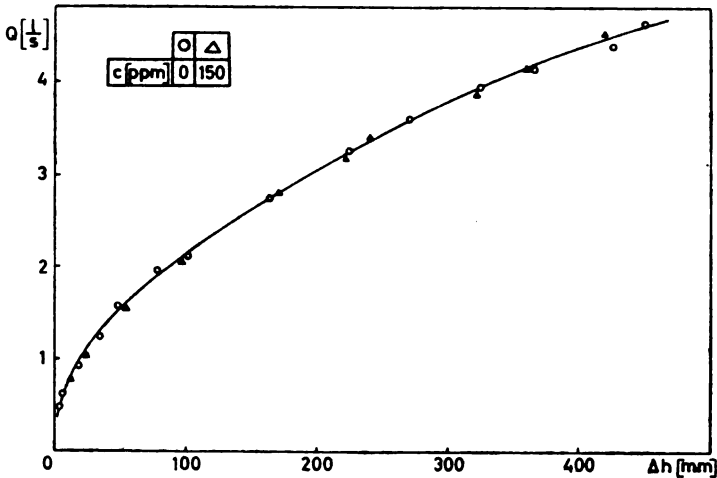
Слика 2 Figure

Проток флуида са и без полимера кроз пригушну плочу у функцији разлике стуба хлороформа у манометру.

Fluid flow through the orifice plate with and without the polymer as a function of the chloroform column height in the manometer.

Пригушна плоча дебљине 5 mm, са отвором од 30 mm, исеченим под углом од 45°, постављена је између две прирубнице у цеви унутрашњег пречника 60 mm, како је и приказано на сл. 1. Баждарне криве су добијене мерењем протекле количине течности за одређено време.

Упоредни резултати за чисту воду и раствор полиетиленоксида концентрације 150 ppm приказани су на сл. 2 као проток у функцији разлике висина у „U” манометру са хлороформом, а на сл. 3 манометра са живом.



Слика 3 Figure

Проток флуида са и без полимера кроз пригушну плочу у функцији разлике висина стуба живе у манометру.

Fluid flow through the orifice plate with and without the polymer as a function of the difference of mercury column heights in the manometer.

Никакве разлике у паду притиска при истом протоку између воде и раствора полимера нису запажене. То значи да се у опсегу протока који смо ми користили и при концентрацијама до 150 ppm, пригушна плоча може користити као средство за мерење протока, јер под овим условима полимер не утиче битно на струјање кроз пригушну плочу и иза ње.

#### ОТПОРИ СТРУЈАЊУ

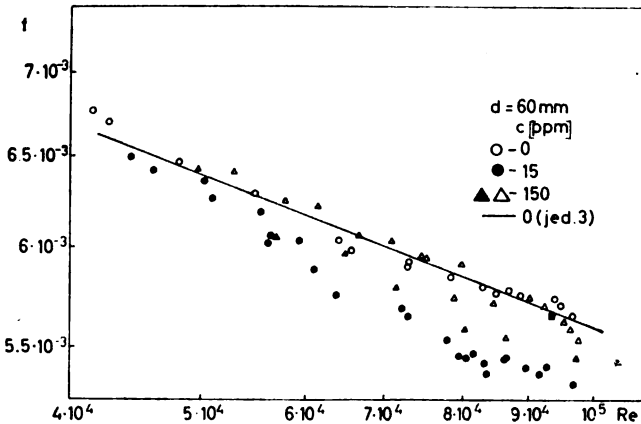
Коефицијенти подужног трења су израчунавани из познатог израза:

$$f = \frac{1}{4} \frac{\Delta p \frac{d}{L}}{\frac{w^2 \rho}{2}} \quad (2)$$

На сл. 4 приказан је коефицијент подужног трења у функцији Reynolds-овог броја за чисту воду и растворе полиетил.ноксида концентрације 15 и 150 ppm. Резултате за чисту воду смо корелисали методом најмањих квадрата и добили једначину:

$$f = 0,0528 Re^{-0,195} \quad (3)$$

Ова корелација одступа на више у односу на познату корелацију Blasius-a за око 20% у овој области  $Re$ -броја. Ова одступања су последица чињенице да у целој цеви није био потпуно развијен хидродинамички гранични слој,



Слика 4 Figure

Коефицијент подужног трења у функцији Reynolds-овог броја  
The coefficient of longitudinal friction as a function of the Reynolds number.

јер се улаз у цев налази само око 10 пречника од вентила V1 (сл. 1). Због тога се ови резултати за коефицијенте подужног трења могу користити само у квалитативном смислу.

Резултати за растворе полимера концентрације од 15 и 150 ppm указују на вредност критичног  $Re^*$ -броја при коме почиње да се јавља ефекат редукције отпора струјању од  $Re^* \approx 45000$ . Мала вредност постигнутог смањења отпора последица је две чињенице. Прво, ради се о области  $Re$ -броја у околини критичног  $Re^*$ -броја, где тек почиње да се јавља ефекат смањења отпора, па се ни не могу одмах очекивати велика смањења. Међутим, мало смањење отпора последица је и чињенице да хидродинамички слој није у првом делу цеви потпуно формиран, па ни ефекат редукције отпора није могао у пуној мери да дође до изражаја.

За раствор концентрације 150 ppm добијене су две групе тачака означене на сл. 4 пуним и празним троугловима. Прве вредности добијене су при постепеном повећавању протока, а друге при његовом смањивању. Резултати добијени при постепеном смањивању протока знатно су виши по својим вредностима. Ово је вероватно последица заосталих турбулентних пулзација од вишег степена турбуленције при већем протоку, због брзог читавања, па није било времена за пригушивање турбулентних пулзација. Детаљно изучавање уоченог феномена морало би да узме у обзир степен смањења протока у сваком кораку, брзину смањења протока, брзину читавања манометара, читавања после различитих времена итд. Како би избегли ову појаву, све експерименте за пренос масе вршили смо само при постепеном повећању протока до жељене вредности, која је током експеримента одржавана константном.

У раствору полимера концентрације 150 ppm постигнута су чак нешто мања смањења отпора него код раствора од 15 ppm. До сличних резултата се и раније дошло<sup>2</sup>, али у области максималног смањења отпора, при чему је узрок приписан повећању вискозитета течности. Појам максималног смањења отпора струјању увео је Virk<sup>10</sup> на основу експеримената у веома танким цевима и при великим брзинама струјања. Под овим условима додаток полимера или увођења ефикаснијег полимера више не доприноси смањењу отпора струјању. Virk<sup>10</sup> је дефинисао асимптоту максималног смањења отпора:

$$f^{-1/2} = 19,0 \log(Re f^{1/2}) - 32,4 \quad (4)$$

или у облику аналогном Blasius-овом изразу за њутновске флуиде:

$$f = 0,58 Re^{-0,58}. \quad (5)$$

Треба, међутим, имати у виду да наши резултати не леже ни близу вредности дефинисаних једначином (4) или (5). Ово нас наводи на важан закључак да асимптота максималног смањења отпора важи само за  $Re$ -бројеве који су довољно далеко од критичног  $Re^*$ -броја, при коме почиње да се јавља ефекат редуције отпора. У околини критичног  $Re^*$ -броја постоји неко друго максимално смањење отпора које се може постићи и не може превазићи повећањем концентрације или избором ефикаснијег полимера. Ово смањење је знатно мање од смањења дефинисаног једначином (4) или (5), коме се приближава са порастом  $Re$ -броја. Неприродно би и било очекивати нагли скок у вредностима коефицијента  $f$  са оних за чист растварач на вредности према једначини (5) у тачки  $Re = Re^*$ . Треба, ипак, имати у виду да би брзина пораста редуције отпора струјању била вероватно већа да је хидродинамички слој био потпуно развијен.

### ПРЕНОС МАСЕ ПО ЗИДУ ЦЕВИ

Пренета маса по јединици површине одређивана је према једначини (1). Посебним експериментима је одређивана пренета маса у току нестационарног периода пуњења и пражњења радне цеви и одузимања од укупно пренете масе;

$$C_p = C_p' - C_p'' \quad (6)$$

Коефицијент преноса масе при стационарним условима дат је једначином;

$$k = \frac{C_p}{\theta(c_0 - c^*)} \quad (7)$$

а пошто је за наше услове  $c^* = 0$

$$k = C_p / \theta c_0 \quad (8)$$

где је  $\theta$  ефективно време адсорпције под стационарним условима, добијено одузимањем времена пуњења и пражњења радне цеви од укупног времена адсорпције:

$$\theta = \theta' - \theta'' \quad (9)$$

Коефицијент дифузије метиленског плавог у води има вредност  $D=1,71 \cdot 10^{-6}$   $m^2/h$  на  $15^\circ$ , а за нашу температуру од  $20^\circ$  је прерачунаван коришћењем израза:

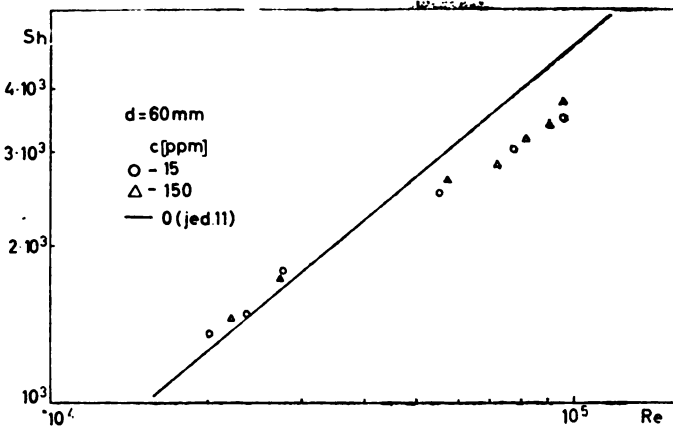
$$D \mu / I = \text{const.} \quad (10)$$

Добијени резултати за пренос масе без присуства полимера корелисани су једначином:

$$Sh = 0,0242 Re^{0,842} Sc^{1/3} \quad (11)$$

што је у доброј сагласности са корелацијом Notter-а и Sleicher-а<sup>11</sup>.

Експериментално одређени  $Sh$ -бројеви за растворе полиетиленоксида приказани су на сл. 5 у функцији  $Re$ -броја и поређени са резултатима за чисту



Слика 5 Figure

Sherwood-ов број у функцији Reynolds-овог броја

The Sherwood number as a function of the Reynolds number

воду, који су приказани правом линијом према једначини (11). Ови резултати су потврдили наше очекивање да ће се за  $Re$ -бројеве веће од критичног манифестовати смањење преноса масе, аналогно смањењу отпора струјању. Критични  $Re^*$ -број има вредност од око  $4,5 \cdot 10^4$ , што приближно одговара вредности утврђеној при мерењу отпора струјања.

При израчунавању  $Sh$ -броја претпоставило се да је коефицијент дифузије непромењен у раствору полимера у односу на чисту воду, с обзиром на малу концентрацију полимера. Експериментални подаци у литератури<sup>12,13</sup> потврђују да се у растворима полимера у области наших концентрација коефицијент дифузије не разликује од оног за чист растварач. Ова претпоставка коришћена је у радовима чак до 1000 ppm<sup>14</sup>. Наши резултати за  $Re$ -бројеве мање од критичног  $Re^*$ -броја потврдили су исправност ове претпоставке у нашим условима.

Количине раствореног полиетиленоксида од 15 и 150 ppm произвеле су приближно исти ефекат смањења преноса масе, али нешто мањи код кон-



центрације од 150 ppm, аналогно редукацији отпора струјању. Највеће постигнуто смањење преноса масе износило је око 25%, што је знатно веће од смањења отпора струјању. Но до квантитативног закључка о односу смањења преноса масе и редукације отпора не може се доћи, због већ истакнутих проблема са непотпуно развијеним хидродинамичким слојем код резултата за падове притиска.

Слагање резултата за воду и растворе полимера при  $Re < Re^*$  потврђује наш закључак на основу стационарне адсорпције са и без полимера, да се адсорпциона метода може применити и на растворе полимера, бар у опсегу концентрације до 150 ppm. Осим тога, овај резултат потврђује исправност претпоставке о једнакости коефицијената дифузије у води и раствору полимера у опсегу наших концентрација. Да било који од ова два услова није задовољен, резултати би и за  $Re < Re^*$  били нижи за растворе полимера од оних за чист растварач.

Резултати за растворе од 15 и 150 ppm показују да и код преноса масе у околини критичног  $Re^*$ -броја постоји ограничење у степену редукације, које се не може превазићи повећањем концентрације полимера, а разликује се од Virk-ове<sup>14</sup> асимптоте максималне редукације преноса масе:

$$St \cdot Sc^{2/3} = 0,022 Re^{-0,29}. \quad (12)$$

#### ЗАКЉУЧАК

На основу ових експерименталних истраживања дошло се до неколико закључака значајних за даље истраживање ових феномена.

Потврђено је наше очекивање, на основу аналогije о преносу количине кретања, топлоте и масе, да ће у области  $Re$ -броја у којој почиње да се јавља редукација отпора, почети да се јавља и смањење преноса масе. Ово су први резултати ове врсте у области критичног  $Re^*$ -броја. Чињеница да оба ефекта почињу при приближно истом  $Re^*$ -броју говори да у овим условима, тј. за овај степен редукације отпора, молекули полимера пригушују турбулентне пулзације, али не померају битно спектар њихових фреквенци. Да је дејство молекула полимера концентрисано на пулзације високих фреквенци, које мало доприносе преносу масе (што изгледа да је случај код већих степена редукације отпора<sup>9</sup>), била би изражана и разлика у критичним  $Re^*$ -бројевима за ова два феномена.

Могућност примене адсорпционе методе на проучавање преноса масе у растворима полимера добила је овим експериментима пуну потврду.

Закључци о постојању ограничења редукације отпора струјању и преносу масе у околини критичног  $Re^*$ -броја, која се битно разликују од Virk-ових асимптота максималног смањења отпора (5), односно преноса масе (12) заслужују посебну пажњу. Већи број експерименталних података требало би да омогући извођење општих једначина ограничења степена редукације отпора струјању, односно преноса масе. Ове би се једначине приближавале по својим вредностима једначинама Virk-а при  $Re \gg Re^*$ , а за  $Re < Re^*$  би се изједначавале са једначинама за флуид без полимера.

## НОМЕНКЛАТУРА

$C_p$	пренета маса по јединици површине (у току стационарног периода)
$C_p'$	укупно пренета маса по јединици површине
$C_p''$	пренета маса по јединици површине у току пуњења и пражњења радне цеви
$c_0$	концентрација у маси флуида
$c^*$	концентрација непосредно изнад чврсте површине
$d$	пречник цеви
$D$	кофицијент молекуларске дифузије
$f$	кофицијент подужног трења
$k$	кофицијент преноса масе
$L$	аксијална дужина
$R$	релативна рефлексија ( $R=0$ за црну и $R=100$ за белу површину)
$Re$	Reynolds-ов број
$Re^*$	критични Reynolds-ов број при коме почиње да се јавља редукција отпора струјању
$Sc$	Schmidt-ов број
$Sh$	Sherwood-ов број
$St$	Stanton-ов број за масу
$T$	температура
$p$	притисак
$w$	средња брзина флуида у цеви
$\theta$	време
$\mu$	вискозитет
$\rho$	густина флуида

## S U M M A R Y

## MASS TRANSFER BETWEEN A TURBULENT STREAM OF POLYMER SOLUTION AND A TUBE WALL

ALEKSANDAR DUDUKOVIĆ and SLOBODAN KONČAR-ĐURĐEVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, V. Vlahovića 2,  
YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

Mass transfer between a turbulent stream of polyethylene oxide (molecular weight about  $4 \times 10^6$ ) and a tube wall was investigated. Experiments were carried out in the range of the onset Reynolds number. Mass transfer coefficients were determined by the application of the adsorption method based on the measurements of the amount of adsorbed matter over a period and under the conditions when the process is mass-transfer controlled. Pressure drops in the tube were measured simultaneously and compared with the results for mass transfer. The effect of dissolved polymer on the pressure drop on the orifice plate was investigated, too.

(Received 16 December 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Дудуковић, М. Тексић, *Хем. Инд.* **36**, 69 (1982)
2. J. W. Hoyt, *J. Basic Eng.* **94**, 258 (1972)
3. P. S. Virk, *AIChE J.* **21**, 625 (1975)
4. G. K. Patterson, J. L. Zakin, J. M. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem.* **61**, 22 (1969)
5. А. П. Дудуковић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, Београд 1983
6. С. Кончар-Ђурђевић, *Докторска дисертација*, Технолошки факултет Универзитета у Београду, Београд 1956
7. S. Končar-Đurđević, A. Duduković, *AIChE J.* **23**, 125 (1977)
8. Union Carbide Corp., Polyox Water Soluble Resins (F/81—5M)
9. С. Цвијовић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, Београд 1972
10. P. S. Virk, *J. Fluid Mech.* **45**, 417 (1971)
11. R. H. Notter, C. A. Sleicher, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 161 (1971)
12. C. Deslouis, I. Epelboin, B. Tribollet, L. Viet, *Electrochim. Acta* **20**, 909 (1975)
13. G. Fortuna, T. J. Hanratty, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **67**, 90 (1971)
14. P. S. Virk, T. Suraiya, *2nd Int. Conf. Drag Reduction*, G3—41 (1977).

DOPRINOS ALEKSANDRA VELJKOVA, PRVOG PROFESORA KEMIJE  
NA SVEUČILIŠTU U ZAGREBU, RAZVITKU KEMIJE U HRVATSKOJ

ILINKA SENČAR-ČUPOVIĆ

*Zavod za povijest prirodnih, matematičkih i medicinskih znanosti, Istraživački centar Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, Ante Kovačića 5, 41000 Zagreb*

(Primljeno 12. marta 1984)

Aleksandar Veljkov (Welkow, Velkov) (Eudimpešta, 6. V 1847 — Budimpešta, 29. IV 1878) izabran je za prvog profesora kemije na Sveučilištu u Zagrebu 1875. godine. Profesor Veljkov je uveo modernu visokoškolsku nastavu i suvremeni znanstvenoistraživački rad iz kemije u Hrvatskoj, utemeljio je prvi sveučilišni kemijski zavod i započeo osnivanje prve stručne i znanstvene kemijske biblioteke na Sveučilištu u Zagrebu.

Aleksandar Veljkov rođen je u Budimpešti, u srpskoj porodici (njegov otac Dimitrije Veljkov rođen je u Irigu u Srijemu), gdje je završio srednju školu i studij kemije i farmacije na Sveučilištu kod prof. K. Thana. Studij kemije nastavio je Veljkov na sveučilištima u Berlinu kod prof. A. W. Hofmanna i u Beču kod prof. E. Ludwiga, gdje je doktorirao 1869. godine. Godinu dana kasnije pozvan je u Mađarsku, gdje je na Tehničkom univerzitetu u Budimu imenovan najprije za asistenta kemije (1871), a zatim za docenta. Na temelju znanstvenih radova i dobrih preporuka njegovih profesora Hofmanna i Ludwiga dr Veljkov je izabran na izvanrednog profesora kemije na Sveučilištu u Zagrebu, gdje je održavao nastavu kemije i vodio rad studenata u kemijskom laboratoriju tijekom četiri semestra, do kraja travnja 1878. godine, kad je iznenada umro.

Značajan je znanstvenoistraživački rad A. Veljkova na području kemije berilijevih spojeva: sintetizirao je *nove* spojeve berilija i odredio njihova kemijska i fizikalna svojstva. U svojim radovima iz 1873. i 1874. godine odredio je točnu atomsku težinu berilija, za koju su se u to vrijeme predlagale različite vrijednosti. Dvije godine nakon što je Mendeljejev uvrstio berilij u II grupu svojega periodnog sustava i predložio za taj element atomsku težinu 9,4 — Veljkov je tu vrijednost potvrdio i eksperimentalno. Veljkov je računao s korektnom težinom berilija već 1873. godine, a to je bilo mnogo prije nego je taj prijedlog Mendeljejeva bio općenito prihvaćen.

Na obnovljenom Sveučilištu u Zagrebu raspisan je 21. XII 1874. godine natječaj za popunjavanje katedara iz prirodnih znanosti na Filozofskom fakultetu. Tom prilikom je preporučeno da se najprije izvrši izbor kandidata za fiziku i kemiju, da bi se moglo na vrijeme urediti kabinet za fiziku i kemijski laboratorij. Kandidati su morali udovoljiti ovim uvjetima: morali su imati doktorat odgovarajuće znanosti i objavljene znanstvene radove, poznavati hrvatski ili neki drugi slavenski jezik itd. Na natječaj za profesora kemije javilo se pet kandidata. Proforski zbor Filozofskog fakulteta predložio je dr. Aleksandra Veljkova — Welkow, docenta kemije na Politehnici u Budimpešti i on je imenovan rješenjem od 13. XI 1875. godine izvanrednim profesorom.

Za prve profesore prirodoslovnih predmeta na Sveučilištu u Zagrebu bili su većinom izabrani češki znanstvenici. O porijeklu profesora Veljkova nisu bili zabilježeni podaci u povijesnim prikazima o razvitku kemije na Sveučilištu u Zagre-

bu<sup>10-12</sup>. Međutim, u arhivama u našoj zemlji i u inozemstvu pronađeni su mnogi, do sada nepoznati, biografski podaci Aleksandra Veljkova. Oni su upućivali da je A. Veljkov jugoslavenskog porijekla, iako se rodio u Budimpešti i veći dio života proveo ondje. Po svjedočanstvu S. V. Popovića, otac mu je bio iz Iriga u Srijemu.



Prof. dr. Aleksandar Veljkov (1847—1878). Prvi profesor kemije na Sveučilištu u Zagrebu, utemeljitelj prvog sveučilišnog kemijskog zavoda u Hrvatskoj. Iz crteža objavljenog u časopisu „Orao-kalendar“ (v. ref. 5)

To su potvrdili materijali pronađeni u Irigu i u Novom Sadu. Dokazano je da je obitelj Veljkov živjela u Irigu i da se ondje rodio Dimitrije, otac profesora Aleksandra Veljkova<sup>9</sup>.

Najstariji podaci o tome da je porodica Veljkov živjela u Irigu datiraju iz XVIII stoljeća. Početkom XIX stoljeća nalazimo iz porodice Veljkov imena Isaka, Nikole i Mojsila, a posljednji se pominje Aleksandar 1836. godine. Nije poznato jesu li se članovi te porodice iselili iz Iriga, ali danas ne živi tamo ni jedan potomak te obitelji.

O Dimitriju, ocu profesora Aleksandra Veljkova, nađeni su ovi podaci: Dimitrije Veljkov rođen je u Irigu 8. VIII 1804. godine (po starom kalendaru) od oca Mojsila i majke Skevije. Iz popisa iriških obrtnika iz 1817. godine saznajemo da su Mojsilo, Isak i Nikola Veljkov bili vrećari i užari. O životu i o mjestima gdje je Dimitrije boravio u mladim danima nisu nađeni podaci, ali se u vrelima spominje da je 1816. godine boravio u Irigu. Tridesetih godina bio je zastupnik Ljubljanske tvornice šećera, pa se čini da je u to vrijeme bio uspješan i imućan poslovni čovjek. Nije poznato kad se Dimitrije nastanio u Budimpešti. Jakov Ignjatović godine 1817. spominje u svojim „Memoarima“ susret s Veljkom, posjednikom u Pešti, i vjenčanje Dimšičeve kćeri (iz ugledne srpske sentandrejske porodice) za trgovačkog zastupnika Veljka, koji je bio Irižanin.

Dimitrije Veljkov bio je povezan s kulturno-umjetničkim krugovima svojega vremena. Dopisivao se s Vukom Stefanovićem Karadžićem i sa Simom Milutinovićem Sarajlijom, koji je Dimitriju Veljkovu posvetio svoju knjižicu „Trobratstvo...“ (Beograd 1844). Dimitrija Veljkova nalazimo i kao autora sveščice „Prijateljske suze za Dimitrijem Krestićem...“, kojom je on 1834. godine ožalio svog rano umrlog prijatelja. U popisima pretplatnika za „Letopis Matice srpske“ često se nalazi njegovo ime, a za „Kovčežić...“, djelo Vuka Stefanovića Karadžića, pretplatio je 1849. godine Dimitrije sebe i svojega jednogodišnjeg sina Aleksandra.

U posljednje vrijeme upotpunjeni su biografski podaci profesora Aleksandra Veljkova<sup>6-8</sup>.

*Aleksandar Veljkov* rođen je 6. V 1847. godine u Budimpešti od oca Dimitrija i majke Jelene Veljkov, rođene Dimšić. Prema krsnom listu i osmrtnici, njegovo prezime je Veljkov, ali ga često nalazimo napisano kao Welkow ili Velkov. Materinski jezik bio mu je srpski, dobro je poznao mađarski, njemački i francuski, a prilično dobro talijanski i engleski jezik.

Školu je pohađao u Budimpešti, gdje je nakon završenih šest razreda javne gimnazije stekao četiri godine ljekarničke prakse. Privatno je završio gimnaziju i maturirao 1866. godine. Na Sveučilištu u Budimpešti upisao je kao redoviti student predmete: fiziku, mineralogiju, geologiju, botaniku i kemiju, kojom se najviše bavio. U to je vrijeme kemijski institut vodio prof. K. Than (1834—1908), koji je na Peštansko sveučilište prenio poslije 1860. godine ideje i znanje svojih profesora Bunsena, Redtenbachera i drugih. Prof. Than je u pedeset godina svojega djelovanja stajao u središtu razvoja kemije u Mađarskoj i doveo je kemiju u svojoj zemlji na stupanj svjetske kemijske znanosti. U prvih deset godina svojega djelovanja sam je održavao nastavu kemije za filozofe, farmaceute i slušače medicine, a to je bilo upravo u vrijeme kad je Veljkov tamo studirao. Tada se kemijski institut, po pisanju samoga Thana, sastojao od predavaonice s 90 mjesta, malog laboratorija i još petnaestak radnih stolova po hodnicima. Broj studenata se neprestano povećavao i dostigao je 300 slušača, a pedesetero od njih je moglo raditi vježbe. Thanova predavanja bila su jasna i razumljiva, a njegov interes za nova dostignuća kemijske znanosti davao je dobar temelj njegovim učenicima, te su oni stekli znanja koja su im omogućila da zauzmu vodeća mjesta u raznim kemijski institutima.

Nakon četiri semestra studija u Budimpešti, Veljkov je s odličnim uspjehom položio ljekarski ispit i godine 1868. postao magistar farmacije. Studij kemije nastavio je Veljkov na Sveučilištu u Berlinu, gdje se u laboratoriju prof. A. W. Hofmanna (1818—1871) godinu dana bavio organskom kemijom. Taj znameniti kemičar, poznat i kao osnivač Njemačkog kemijskog društva, dao je vrlo povoljan sud o radu i znanju Aleksandra Veljkova.

Svoje znanje iz anorganske kemije usavršavao je Veljkov u laboratoriju prof. E. Ludwiga (1843—1918) na Sveučilištu u Beču, i tamo je doktorirao 1869. godine. Prof. Ludwig je u svojoj preporuci napisao da je upoznao dr Veljkova u toku nekoliko godina kao kemičara s dubokom stručnom i općeprirodoslovnom i filozofskom naobrazbom, te može čestitati svakoj visokoj školi koja ga dobije za učitelja.

Godine 1870. Veljkov je pozvan u Mađarsku, gdje je na Tehničkom univerzitetu u Budimu imenovan, najprije za asistenta iz kemije (1871), a zatim za docenta.

Dr Veljkov je djelovao na Tehničkom sveučilištu od 1870. do 1875. godine. U to vrijeme tamo je bio profesor kemije K. Nendtvich (1811—1892), koji je već 1847. godine došao na čelo katedre za kemiju na Tehničkoj školi, na kojoj su bila organizirana predavanja iz opće i tehničke kemije. (Tehnička škola postala je 1857. godine Politehnikum, a godine 1871. unaprijedena je u Tehničko sveučilište). U novije vrijeme pronađeni su arhivski dokumenti sačuvani u Budimpešti koji pobliže određuju nastavničko djelovanje dr Veljkova na Tehničkom sveučilištu. Sačuvano je njegovo imenovanje za asistenta, tabela s kvalifikacijama i podatak o njegovim predavanjima iz reda predavanja za školsku godinu 1870/71. Također

su sačuvani neki dokumenti u vezi s premještanjem i imenovanjem dr A. Veljkova za izvanrednog profesora na Sveučilištu u Zagrebu.

Godine 1875. izabran je Veljkov za izvanrednog profesora kemije na Sveučilištu u Zagrebu. Tu službu je nastupio krajem iste godine.

Da bi se moderna nastava kemije, koja je već u ono doba osim predavanja obuhvaćala i eksperimentalni rad studenata u laboratoriju, uvela i na Sveučilištu u Zagrebu, bilo je neophodno osnovati kemijski zavod, u kojem bi bilo moguće povezati nastavu i znanstvena istraživanja iz kemije.

Zato je prof. Veljkovu neposredno nakon njegova dolaska u Zagreb bio povjeren zadatak da organizira i vodi gradnju i uređenje prvog sveučilišnog kemijskog laboratorija<sup>7</sup>. On je dobro poznao sveučilišne kemijske institute u Evropi. U nekima je i sam radio, a mnoge je upoznao putujući po Italiji, Njemačkoj i Švicarskoj. Već godine 1875. podnio je izvještaje o „podignutju kemičkoga laboratorija“, na temelju kojih je Zemaljska vlada odredila da se sastavi povjerenstvo stručnjaka, kojem bi bio zadatak da vodi brigu o gradnji kemijskog zavoda.

Kao član povjereništva prof. Veljkov, pošto je razgledao laboratorije u Gracu i Beču, zajedno s mjernikom S. Jakominijem, izradio je nacрте za gradnju i unutrašnje uređenje kemijskog zavoda. Dana 17. V 1876. bilo je odlučeno da se zgrada za kemijski zavod podigne na poklonjenom zemljištu u Vočnoj ulici (danas Strossmayerov trg). Iako je bilo osigurano zemljište, izrađeni nacrti i donesena odluka o početku gradnje, do nje tada nije došlo iz nepoznatih razloga. Ali osam godina kasnije na istom je gradilištu izgrađen kemijski institut. Pitanje smještaja kemijskog zavoda bilo je 1876. godine privremeno riješeno na taj način što je bila iznajmljena zgrada u Novoj vesi br. 1 i u njoj je prof. Veljkov utemeljio prvi kemijski zavod Sveučilišta u Zagrebu. Kako je taj laboratorij bio uređen, može se vidjeti iz nacрта koji je pronađen u Arhivu Sveučilišta u Zagrebu. Sastojao se od sedam radnih prostorija i nusprostorija. U najvećoj (ona prema današnjoj izmjeri zaprema 37,5m<sup>2</sup>) bila je smještena predavaonica. Pokraj predavaonice nalazila se profrsorova radna soba, u kojoj su bile smještene fine sprave, a u drugim prostorijama bili su smješteni laboratorijski stolovi, te nekoliko pomoćnih stolova i „ognjišta“. Na stolovima su bili priključci za plin i pipe za vodu.

U tako uređenom laboratoriju, za koji su nabavljene sprave, utenzilije, kemikalije i druga oprema, mogla se odvijati eksperimentalna nastava kemije za tadašnji mali broj studenata. Za studente matemačtiko-prirodoslovnog odjela Filozofskog fakulteta bio je tada propisan trogodišnji tečaj nauka, a 1885. nastava postaje četvorogodišnja.

Prof. Veljkov predavao je kemiju na Sveučilištu u Zagrebu tokom četiri semestra. Prva predavanja iz kolegija „Poviest kemičkih teorija“ započeo je održavati u ljetnom semestru školske godine 1875/76, zatim je predavao predmete „Obća eksperimentalna kemija“, „Analitička kemija, kvalitativna“ i „Obća kemija, kemija ugljenikovitih spojitbah“, te održavao praktične vježbe u laboratoriju u toku tri semestra.

Godine 1876. profesorski zbor Filozofskog fakulteta u Zagrebu predložio je Zemaljskoj vladi da A. Veljkova imenuje za redovitog profesora, pozivajući se na obećanje dano prilikom izbora za izvanrednog profesora, uz napomenu da je već i tada imao uvjete da bude izabran za redovitog profesora. Spominje se također i veliko zaduženje koje je prof. Veljkov imao u planiranoj novogradnji kemijskog

zavoda. Ali imenovanje je odloženo s obrazloženjem da je od izbora jedva protekla godina dana, iako Vlada priznaje njegovu potpunu kvalifikaciju za redovitog profesora. U srpnju 1877. profesorski zbor ponovno je tražio da se Veljkov imenuje za redovitog profesora, navodeći da on već dvije godine održava po zakonu propisana predavanja i da je uredio kemijski laboratorij, koji po sudu stručnjaka udovoljava svim zahtevima moderne znanosti.

U zimskom semestru školske godine 1877/78. bio je prof. Veljkov imenovan za člana ispitnog povjerenstva za gimnazijske pripravnike u Zagrebu. U studenom 1877. primio je spomenicu i mjedenu medalju, koja mu je dodijeljena zaključkom Akademičkog senata i odobrenjem Odjela za bogoštovje i nastavu Zemaljske vlade u Zagrebu. Do kraja veljače 1878. boravio je u Zagrebu i obavljao svoju nastavničku dužnost, što je vidljivo iz nekoliko dokumenata. Njegovu nastavničku aktivnost i znanstveni rad prekinula je iznenadna smrt. Umro je u Budimpešti 29. IV 1878. u krugu svoje obitelji.

Rektor Sveučilišta u Zagrebu prof. K. Vojnović je tada napisao da je prof. Veljkov svojim znanjem, marljivošću i ljubaznošću stekao poštovanje i ljubav profesorskog zbora i svojih studenata.

Zagrebački listovi „Obzor“ i „Agrar Zeitung“ donijeli su 3. V 1878. vijest o smrti prvog profesora kemije na Sveučilištu u Zagrebu, a „Narodne novine“ istog dana pišu o njemu opširniji članak.

Novosadski list „Orao kalendar“ donio je 1879. godine kratku biografiju prof. Veljkova u kojoj ističu da je on uspješno uredio kemijski laboratorij Zagrebačkog sveučilišta i da je bio izvrstan učitelj. Uz taj članak objavljen je i portret prof. Veljkova, jedini do sada poznat<sup>5</sup>.

Zasluga prof. A. Veljkova je utemeljenje prvog kemijskog zavoda na Sveučilištu u Zagrebu i uvođenje moderne visokoškolske nastave i znanstvenoistraživačkog rada iz kemije<sup>2</sup>. Osim toga, on je započeo osnivanje prve stručne i znanstvene biblioteke iz područja kemije na Sveučilištu u Zagrebu, o čemu svjedoče podaci iz 1877. godine.

#### *Znanstvenoistraživački rad dr Aleksandra Veljkova*

Dr A. Veljkov — Welkow objavio je šest znanstvenih radova u časopisu *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, a jedan njegov obimniji rad objavila je Akademija u Budimpešti. Prvi znanstveni rad A. Veljkova objavljen je 1869. godine<sup>13</sup>. Izrađen je u Sveučilišnom laboratoriju u Berlinu, a nastavlja se na istraživanja prof. A. W. Hofmanna, njegova učitelja, o amidobenzonitrilu i dr Czumpelika o amidokumonitrilu. Veljkov je priredio odgovarajući amidoderivat naftilcijanida. On je sintetizirao naftilcijanid destilacijom barijeve soli naftil sulfonske kiseline s kalij cijanidom. Dobivene izomerne oblike  $\alpha$  i  $\beta$  nije bilo moguće rastaviti frakcijskom destilacijom, ali je rastavljanje bilo moguće alkoholom. Analizom je dokazao  $\alpha$ -naftil-cijanid. Iz  $\alpha$ -naftil-cijanida Veljkov je priredio odgovarajući nitrospoj, koji se iskristalizirao iz alkohola u žutim iglicama. Nitrospoj  $\beta$ -izomera iskristalizirao se iz alkohola u žućkastobijelim listićima. Sadržaj dušika odredio je Dumasovom volumetrijskom metodom. Redukcijom nitronaftilcijanida Veljkov je priredio odgovarajuću amidobazu. Analizirao je i klorid novopriredene baze.



Nepotpuni pokusi opisani u tom radu, smatra autor, trebali bi ipak biti dovoljni da opisani spoj označe kao amidobazu naftilcijanida, kojoj odgovara formula  $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_6(CN)(H_2N)$ , to više što je taj spoj u reakcijama s jakim kiselinama i lužinama reagirao kao analogni spojevi.

Druge znanstvene radove izradio je Veljkov u laboratoriju prof. E. Ludwiga u Beču. Objavio ih je tijekom 1873. i 1874. godine.

Veljkov je priredio *novu* sol berilija — berilij-platina klorid, miješanjem jako koncentriranih otopina berilij-klorida i platina-klorida<sup>14</sup>. Laganim uparavanjem vodenih otopina iznad sulfatne kiseline dobio je lijepe, tamnožute, higroskopske kristale, koji se otapaju u vodi i alkoholu. Opisao je metode kojima je analizirao dobiveni spoj. Na temelju rezultata, Veljkov je odredio formulu  $BePtCl_6 + 8H_2O$ , koja pretpostavlja atomsku težinu berilija 9,4. *Prema navodima autora, dobiveni podaci daju podlogu za utvrđivanje atomske težine berilija*. Kao što vidimo, Veljkov je bio-na dobru putu da potvrdi atomsku težinu berilija, koja još tada nije bila definitivno utvrđena.

Veljkov je priredio još jednu sol berilija — berilij-paladij klorid<sup>15</sup>, i ustanovio da je on izomorfan s analognim platinatom, što ga je prije bio odredio. Bio je to berilij-heksakloropaladat-oktahidrat.

Svojstva aluminijuma da tvori dikloride po formuli  $Al_2Cl_6 + 2MCl$  potaklo je Veljkova da istraži mogućnost sinteze aluminij-platina klorida<sup>16</sup>. Analiza dobivenog spoja nije mu zadala teškoće i izvršio ju je poznatim metodama. Iz dobivenih podataka predložio je dvije formule:  $AlPtCl_7 + 15H_2O + Al_2Cl_6 + 2PtCl_4 + 30H_2O$ . U dva rada Veljkov je opisao sintezu spojeva „Aluminium-Palladiumchlorür“<sup>17</sup> i „Beryllium-Palladiumchlorür“<sup>18</sup>. Iz rezultata dobivenih analizom izveo je formule:  $AlPdCl_5 + 1CH_2O$  ili  $Al_2Cl_6 + 2PdCl_2 + 20H_2O$ .

Veljkov je spoj berilij-paladij klorid dobio zagrijavanjem koncentrirane otopine  $BePdCl_6$ , pri čemu se razvijao klor, ili dodavanjem paladij(II)-klorida koncentriranoj otopini berilij-klorida. Higroskopsnost spoja otežavala je Veljkovu analizu i kristalografsko određivanje. Tek nakop nekoliko puta ponovljene prekrystalizacije, dobio je uzorak prikladan za analizu. Na temelju analize predložio je formulu:  $BeCl_2 + PdCl_2 + 6H_2O$ .

Opsežniji rad na mađarskom jeziku, koji je objavila Akademija u Budimpešti, prikazuje cjelokupan eksperimentalni i znanstveni rad A. Veljkova na području berilijevih spojeva<sup>19</sup>. Taj rad citira Szinnyei: Magyar Irók 14. k. 1498.

Veljkov je svojim radovima iz 1883. i 1884. godine pokušao primjenom pravila o izomorfiji (koje je 1819. postavio E. Mitscherlich) da dokaže da berilij pripada zemnoalkalnim, a ne zemnim metalima. (Dugo se smatralo da je berilij srodan aluminiju). Veljkov je isticao da njegovi eksperimentalni podaci daju podlogu za utvrđivanje točne atomske težine berilija i računao je s 9,4 kao atomskom težinom tog elementa. Osamdesetih godina prošlog stoljeća atomska težina berilija nije još bila točno određena. Sve do 1843. godine smatralo se da je berilij, koji je po kemijskim svojstvima sličan aluminijumu, trovalentan. A. Avdejev, koji je pokazao da berilij ne tvori stipsu, predložio je za berilij oksid formulu  $BeO$  poput  $MgO$ . D. I. Mendeljejev je uvrstio berilij u grupu II svojega periodnog sustava i predložio je za taj elemenat atomsku težinu 9,4. Veljkov je *dvije godine* kasnije objavio rezultate svojih znanstvenih istraživanja, kojima je *odredio* da je atomska težina berilija ona koju je predložio Mendeljejev. Veljkov je računao s gotovo korektnom

težinom berilija već 1873. godine, tj. *mnogo prije* nego je prijedlog Mendeljejeva bio općenito prihvaćen. Tek godine 1881. B. Brauner je skupio podatke da je berilij element II grupe i podržao prijedlog da se berilij uvrsti u II grupu. Treba također istaknuti da su radovi A. Veljkova objavljeni mnogo prije nego su L. F. Nilson i J. Petersen 1884. godine našli da gustoća para berilij klorida na 686—812° odgovara formuli  $\text{BeCl}_2$ , i također prije nego je T. S. Humpidge 1885. i 1886. godine odredio da je atomska toplina berilija abnormalno niska i da na višim temperaturama dostiže vrijednost koja odgovara atomskoj težini  $\text{Be}=9$ .

Iako je Veljkov objavio svoje radove o spojevima berilija u Njemačkoj u jednom od najpoznatijih kemijskih časopisa onoga vremena, njih je također tiskala i Akademija u Budimpešti, u kojima je iznio rezultate koji određuju točnu atomsku težinu berilija, što je jedna od najranijih potvrda Mendeljejeve sistematizacije da berilij spada u II grupu periodnog sistema elemenata, ti radovi nisu naišli na odgovarajuću pažnju suvremenika niti povjesničara znanosti. Tek u najnovije vrijeme upozorili su jugoslavenski povjesničari kemije na njihovo značenje.

Nije poznato je li Veljkov nastavio svoje pokuse na području kemije berilijevih spojeva i nakon svojega povratka u Budimpeštu. Iako se u nekoliko dokumenata spominje da se je on tim istraživanjima bavio u Beču, poznato je da je te svoje rezultate objavio u vrijeme kada je djelovao na Tehničkom univerzitetu u Budimpešti, te je moguće da su se ideje i te nove znanstvene sredine odrazile u interpretaciji njegovih eksperimentalnih rezultata.

Veljkov je dao svoj doprinos razvoju kemijske znanosti svojim radovima na sintezi i određivanju svojstava berilijevih spojeva. Ali u njegovo doba se nije znalo da taj metal izaziva teška oštećenja u organizmu. O uzroku vrlo rane smrti A. Veljkova govori samo podatak njegova prijatelja i biografa S. V. Popovića, koji navodi da su se na licu Veljkova čitali tragovi tuberkulozne bolesti.

Kasnije je utvrđeno da se isti simptomi kao kod tuberkuloze javljaju kod bolesti nazvane berilioza, koju izaziva kontakt s berilijem. U slučaju kronične bolesti ti znakovi se javljaju i desetak godina nakon trovanja berilijem. Možda je i kod Veljkova radi berilijem izazvao beriliozu.

U našoj znanstvenoj sredini suvremenici A. Veljkova vrlo su povoljno ocijenili njegove znanstvene radove. Prilikom njegova izbora za profesora kemije na Sveučilištu u Zagrebu dr Gj. Pilar, profesor mineralogije i geologije na istom Sveučilištu, posebno je istakao vrijednost eksperimentalnih i znanstvenih istraživanja A. Veljkova. Veljkov je u svojim radovima istraživao „dvosoli i soli berilija, aluminija, paladija i platine“, opisao je sintezu tih soli i odredio im bitna fizikalna svojstva, a kemijskom analizom je odredio *formule spojeva*, „*koje je prvi puta time u znanost uveo*“. U pojedinim slučajevima „*donio je kristalografičko opredeljenje bečkih mineraloga Rumpfa i Schrauffa*“. Pilar je ocijenio da znanstveni radovi A. Veljkova „*zajamčuju ozbiljan rad i znanstveno svjesnu točnost, te glavne uvjete uspješna rada*“. Jednako tako povoljan sud o znanstvenim radovima A. Veljkova dali su u svojim pismima profesori Krepči(n) i Hadnička.

Ocjenu znanstvenoistraživačkog rada i nastavničkog djelovanja prof. A. Veljkova dao je na osnovi novopronađenih podataka i publiciranih radova s gledišta današnjeg stupnja razvitka kemijske znanosti akademik D. Grdenić, profesor povijesti kemije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu<sup>3</sup>. Grdenić smatra da je nastava kemije što ju je vodio Veljkov bila jamačno dobra,

jer je bila u skladu s modernom kemijskom znanošću onoga vremena. Grdenić ističe da se to može tvrditi zato što je Veljkov imao dobro školovanje na poznatim sveučilištima i eksperimentalno je radio pod vodstvom istaknutih kemičara, a posebno zato što je Veljkov sam „sudjelovao u razvoju kemije svojim istraživanjima, što dokazuju njegove publikacije“. Veljkov je imao sve uvjete da „prenese i presadi evropsku kemiju za Zagrebačko sveučilište“, zaključio je Grdenić.

U svojoj ocjeni razvoja prirodnih znanosti u Hrvatskoj, a tako i kemije, Ž. Dadić, povjesničar egzaktnih znanosti, istakao je, da je od velike važnosti bila znanstvena razina predavanja i problematika znanstvenoistraživačkog rada prvih profesora na Sveučilištu u Zagrebu<sup>1</sup>. Ti su profesori stvarali nastavne programe u skladu s postojećim stanjem u znanosti toga doba, ali i u skladu s vlastitim istraživačkim afinitetom. Iz programa predavanja prvih godina održavanja nastave vidi se — smatra Dadić — da su ti prvi profesori prirodnih znanosti na Sveučilištu u Zagrebu nastojali obuhvatiti u svojim predavanjima glavna područja svojih predmeta, ali su posebnu pažnju posvetili i onim područjima kojima su se osobno bavili, pa su tako njihova predavanja dobila biljeg onih škola iz kojih su došli na Zagrebačko sveučilište. Njihov se rad očitovao u formiranju znanstvenih interesa za pojedinu problematiku, a njihovi studenti su nastavili istraživačke programe koje su zacrtali njihovi profesori. Znanstvenoistraživački rad prvih profesora egzaktnih znanosti na Sveučilištu u Zagrebu bio je od izvanredne važnosti za organiziranje i formiranje znanstvenih istraživanja u Hrvatskoj krajem XIX stoljeća, tako da tek razdoblje njihova djelovanja možemo smatrati početkom organiziranog znanstvenoistraživačkog rada iz prirodnih znanosti, općenito a tako i na području kemije u Hrvatskoj.

Prof. Veljkov boravio je i djelovao kratko vrijeme u Zagrebu, ali je ondje zbog svojeg znanstvenostraživačkog rada, nastavničke djelatnosti, marljivosti i upornosti, te zbog svojih odličnih kvalifikacija kao kemičara, naišao na razumijevanje, poštovanje i priznanje. Na Sveučilištu u Zagrebu ostavio je trajan trag kao prvi profesor kemije toga sveučilišta i kao utemeljitelj prvog sveučilišnog kemijskog instituta u Zagrebu.

Za svoj znanstvenoistraživački rad dobio je Veljkov i međunarodno priznanje: godine 1870. primljen je u članstvo „Njemačkog kemijskog društva“ u Berlinu (ubraja se među prve članove tog istaknutog udruženja kemičara), publicirao je većinu svojih radova u poznatom časopisu tog društva i ostao njegov član do kraja života.

#### S U M M A R Y

THE CONTRIBUTION OF ALEKSANDAR VELJKOV, THE FIRST CHEMISTRY PROFESSOR AT THE UNIVERSITY OF ZAGREB, TO THE DEVELOPMENT OF CHEMISTRY IN CROATIA

ILINKA SENČAR-ČUPOVIĆ

*Section for the History of Natural, Mathematical and Medical Sciences, Research Centre of the Yugoslav Academy of Sciences and Arts, Ante Kovačića 5, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

Aleksandar Veljkov (Welkow) (Budapest, May 6, 1847 — Budapest, April 29, 1878) was appointed the first chemistry professor at the University of Zagreb in 1875. Professor Veljkov introduced a modern high-school teaching and contemporary scientific and research work in

chemistry in Croatia, he also founded the first chemical institute at the University and started planning of the first expert and scientific chemical library at the University of Zagreb.

Aleksandar Veljkov was born in Budapest, in a Serbian family (his father Dimirije Veljkov was born in Irig in Syrmium), where he completed his chemistry and pharmacy studies at the University with Professor K. Than. Veljkov continued chemistry studies at the University of Berlin with Professor A. W. Hoffmann and at the University of Vienna with Professor E. Ludwig, where he obtained his doctoral degree in 1869. A year later, he was invited to Hungary in order to be appointed assistant in chemistry (1871) and later assistant professor at the Technical University of Budapest. On the basis of his scientific works and good recommendations of his professors Hofmann and Ludwig, Dr. Veljkov was appointed associate professor of chemistry at the University of Zagreb in 1875, where he was lecturing chemistry and supervising laboratory exercises for students during four terms, till the end of April 1878 when he suddenly died.

Aleksandar Veljkov's scientific and research work in chemistry dealing with beryllium compounds is of great importance. He synthesized new beryllium compounds and defined their chemical and physical characteristics. In 1873 and 1874 in his papers he set the exact atomic weight of beryllium, which was not exactly defined till then. Two years after D. I. Mendeleev included beryllium into the second group of his periodic system and proposed 9.4 to be its atomic weight — Veljkov proved this value experimentally. Veljkov calculated with the exact weight of beryllium already in 1873, which was much before Mendeleev's proposal was generally accepted.

(Received 12 March 1984)

#### LITERATURA

1. Ž. Dadić „Povijest egzaktnih znanosti u Hrvata”, II dio, Egzaktne znanosti u Hrvata od kraja XVIII stoljeća do početka XX stoljeća, Naponi za osnutak modernog Zagrebačkog sveučilišta, 189—204, Zagreb 1982
2. M. Deželić, Počeci kemijske nastave na Sveučilištu u Zagrebu. Sjećanja na profesore Janečka, Bubanovača i Pušina, *Croat. Chem. Acta* **50**, S83—S112 (1977)
3. D. Grdenić, Sveučilišna kemijska nastava u devetnaestom stoljeću, *Ibid.* **50**, S5—S38 (1977)
4. J. R. Partington, „*A History of Chemistry, The Periodic Law*”, 894—896, London 1964
5. S. V. Popović, Srbi prirodnjaci pomrli 1877. i 1878. godine. *Orao kalendar* **5**, stub. 127—134, Novi Sad 1879
6. I. Senčar-Čupović, Aleksandar Veljkov — prvi profesor kemije na Sveučilištu u Zagrebu, *Croat. Chem. Acta* **50**, S45—S58 (1977)
7. I. Senčar-Čupović, Prvi kemijski zavod Sveučilišta u Zagrebu, *Ibid.* **50**, S59—S76 (1977)
8. I. Senčar-Čupović, Beginnings of the Teaching of Chemistry at the University of Zagreb, *Periodica Polytech.* **25**, 201—209 (1981)
9. I. Senčar-Čupović, Aleksandar Veljkov — osnivač prvog sveučilišnog zavoda i prvi profesor kemije na Sveučilištu u Zagrebu — bio je porijeklom iz Iriga u Srijemu, Zbornik radova — *Simpozijum iz istorije zdravstvene kulture vojvodansko-slavonskog Podunavlja*, 433—440, Bačka Palanka — Bač — Ilok 1982
10. „*Spomenica o 25-godišnjem postojanju Sveučilišta Franje Josipa I u Zagrebu*”, 57, 72, Zagreb 1900
11. „*Spomenica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta 1874—1974*”, Sveučilište u Zagrebu, 8, 77, 79, 81, 90, Zagreb 1974
12. „*Spomenica u povodu proslave 300-godišnjice Sveučilišta u Zagrebu*”, sv. II, 289, 295, Zagreb 1969
13. A. Welkow, Ueber Nitro- and Amidoderivate des Cyannaphtyls. *Ber.* **2**, 407—408 (1869)
14. A. Welkow, Beryllium-Platinchlorid, *Ibid.* **6**, 1228—9 (1873)
15. A. Welkow, Beryllium-Palladiumchlorid, *Ibid.* **7**, 38—39 (1874)
16. A. Welkow, Aluminium-Platinchlorid, *Ibid.* **7**, 304—305 (1874)
17. A. Welkow, Aluminium-Palladiumchlorür, *Ibid.* **7**, 802—803 (1874)
18. A. Welkow, Beryllium-Palladiumchlorür, *Ibid.* **7**, 803—805 (1874)
19. S. Welkow, „*Berillium és aluminium kettös sók*”, Budapest 1874.



БЕЛВШКА — NOTE

АТОМСКО АПСОРПЦИОНО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ  
НИКЛА, КОБАЛТА И ХРОМА МЕТОДОМ ГОРИОНИКА ПОД УГЛОМ

ИЛБЕР БУЈУПИ и НЕВОЈША ДАМЊАНОВИЋ

Тойшоница фероникла Глоговац, 38313 Глоговац

(Примљено 4. фебруара 1983; ревидирано 17. маја 1984)

*Извод.* Проширење горње границе одређивања Ni, Co и Cr атомско-апсорпционом спектрометријом омогућено је радом са промененим угловима горионика. Никал се може одређивати до 8% у узорку са углом од 60°, Со до 0,5% (угао 30°) и Сг до 1,5% (угао 15°).

\*

Оптимални концентрациони интервал анализираних елемената за атомско-апсорпционону методу креће се од 0,01% па до 1%. Проблем анализирања виших садржаја елемената (од 5 па до 50%) тј. довођење концентрације анализираног елемента у оптималан концентрациони интервал аналитичар може да реши на више начина<sup>1-4</sup>:

- 1) избором погодне резонантне линије са ниским апсорпцијом,
- 2) методом разблажења узорка десет па чак и сто пута, и
- 3) променом угла горионика од 15 па до свих 90° чиме се постиже смањење дебљине атомског слоја који врши апсорпцију.

Одређивање Ni, Co и Cr вршено је на 5 интерних стандардних узорка сиромашног фероникла са познатим садржајем анализираних елемената — у даљем тексту „права вредност“. Сваки елемент анализиран је у 4 паралелна одређивања тако да је укупно извршено 60 анализа.\*

*Разлагање узорка:* одмерен је 1g узорка и уз пажљиво загревање растворен у 50 cm<sup>3</sup> смеше киселина (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HClO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 6 vol). Оксидација Fe вршена је са 5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> а силицијум је одстрањен упаравањем раствора са 3—4 капи HF. Хладан раствор пренешен је у нормални

суд запремине 100 cm<sup>3</sup> и до марке је допуњен дестилованом водом<sup>5</sup>. Услови анализирања су дати у табlici I.

ТАБЛИЦА I. Експериментални услови анализирања

Експериментални услови	Анализирани елемент		
	никал	кобалт	хром
Таласна дужина, nm	305,1	240,7	357,9
Разрез	3	3	4
Шупља катодна лампа			
— напон, mV			
— загревање, min			
Пламен, ваздух/ацетилен			
— висина зоне пламена, mm	8	8	8
Горионик, дужина, cm			
— угао горионика, степени	60°	30°	15°

*Припрема еталона:* серија од 5 групних еталона направљена је од примарних стандардних раствора (по приручнику фирме Perkin-Elmer). Основу за еталоне представља Fe reductum у количини од 800 mg, јер сиромашни фероникал садржи 75—85% Fe. Еталони су проведени кроз све стадијуме анализе паралелно са узорцима.

Зависности броја очитаних апсорпционих јединица, *A*, од концентрације метала *C<sub>M</sub>* (mg/dm<sup>3</sup>) обрађени су методом најмањих квадрата за по 15 тачака за сваки метал. Таблица II приказује добивене константе *a* и *b* једначине

$$C_M = a + bA.$$

ТАБЛИЦА II. Резултати фотометрирања еталона обрађени методом најмањих квадрата према једн. (I)

Елемент	Опсег (mg/dm <sup>3</sup> )	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Ni	400—800	7,98	2,161	0,999
Co	15—50	-6,61	0,395	0,996
Cr	8—150	-5,90	0,4177	0,9998

Коефицијенти корелације, *r*, су веома блиски јединици, што указује на висок степен ли-

\* Испитивање је обављено у научно-истраживачком институту Гипроникел у Лењинграду на апарату фирме Perkin-Elmer модел 303.

неарности у назначеним концентрационим интервалима.

Резултати анализе пет узорака сиромашног фероникла приказани су у табlici III.

ТАБЛИЦА III. Резултати анализе по 4 пробе за сваки узорак

Узорак	Садржај (%) ± станд. дев.	Права вредност	Релативна грешка (%)
A/73	Ni 5,15 ± 0,04	5,22	-1,3
	Co 0,236 ± 0,005	0,24	-1,7
	Cr 0,815 ± 0,004	0,82	-0,6
A/47	Ni 5,55 ± 0,08	5,60	-0,9
	Co 0,274 ± 0,003	0,27	+1,5
	Cr 1,01 ± 0,01	1,04	-2,9
C/11	Ni 6,03 ± 0,04	6,00	+0,5
	Co 0,310 ± 0,004	0,30	+3,3
	Cr 1,26 ± 0,02	1,25	+0,8
B/21	Ni 6,42 ± 0,05	6,60	-2,7
	Co 0,328 ± 0,004	0,32	+2,5
	Cr 1,38 ± 0,01	1,38	0,0
D/3	Ni 6,80 ± 0,07	6,78	+0,3
	Co 0,341 ± 0,003	0,33	+3,3
	Cr 1,45 ± 0,02	1,51	-4,0

Означене границе грешака представљају стандардне девијације од по четири одређивања. Изведено је и поређење са „правим вредностима“ за сваки узорак. Види се да су код никла неслагласности између +0,5 и -2,7% (релативних), код кобалта од +3,3 до -1,7%, а код хрома од +0,8 до -4,0%, што се може сматрати задовољавајућим за ову аналитичку методу.

Закључује се да се применом угла горионика од 15, 30 одн. 60° у односу на правац простирања светлости шупље катодe, због скраћења пута светлости кроз апсорбујући слој, постиже могућност анализирања већих концентрација елемената (без потребе вишекратног разблаживања анализираног раствора) као и могућност анализирања више елемената из истог раствора. Ова модификација омогућује знатно скраћење времена анализе вишеккомпонентног узорка.

#### S U M M A R Y

### ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL, COBALT AND CHROMIUM BY THE METHOD OF BURNER AT AN ANGLE

YLBER BUJUPI and NEBOJŠA DAMNJANOVIC

*The Ferronickel Smelting Plant, YU-38313 Glogovac, Yugoslavia*

The determination of metals of higher contents by AAS was accomplished by a decrease of the instrumental sensitivity by turning the nebulizer burner at an angle. From the same solution nickel could be

determined up to 8% (angle of 60°), cobalt up to 0.5% (30°), and chromium up to 1.5% (15°).

(Received 4 February 1983; revised 17 May 1984)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Price, „Analytical Atomic Absorption Spectroscopy”, Mir Publishers, Moscow 1976
2. J. Pickering, „Modern Analytical Chemistry”, New South Wales, Australia, 1977
3. А. Тарасевич, „Практикум по спектралном анализу”, Изд. Химия, Ленинград 1980
4. C. Lewis, W. Ott, „Analytical Chemistry of Nickel”, Pergamon Press, New York 1971
5. Н. Дамњановић, И. Бујупи, „Косовски фероникл”, Инск, Приштина 1980.

Српско хемијско друштво, Београд, издаје стручни хемијски часопис

## ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

који ове године улази у своју двадесет и пету годину излажења.

„ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД” објављује:

- чланке у којима се стручно третирају сви проблеми наставе хемије на свим школама у земљи;
- чланке из методике наставе хемије;
- чланке из историје хемије;
- предавања добитника Нобелове награде за хемију и физичку хемију;
- реферате из појединих области хемије и технологије;
- чланке у којима се третирају проблеми домаће хемијске индустрије;
- новости из науке и технике.

„ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД” намењен је свим хемичарима и техничарима, ученицима и студентима, библиотекама свих школа — виших и средњих, библиотекама и читаоницама установа и предузећа хемијске струке наше земље.

Годишња претплата за чланове Српског хемијског друштва је 100 динара, за ученике и студенте 30 динара, за радне организације 300 динара. Поједини бројеви се могу добити по цени од 20 динара.

Претплата се врши преко Српског хемијског друштва, Београд, Карнегијева број 4. Жиро рачун 60-803-678-5738.

За сва обавештења обраћајући се на адресу: Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева улица број 4. Телефон 328-583.





*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 широког шtamпања часописа покренут 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 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 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, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,  
Д. СУНКО, П. ТРИНАЈИЋ 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. НИКТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.  
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШВЕПАНОВИЋ

### ОБАВЕШТЕНЈЕ AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

## САДРЖАЈ

*Е. А. Продан: Кинетика и механизам реакција у чврстом стању (Преглед) . . . . .	291
Д. А. Миљковић, Н. С. Вукојевић и М. М. Попсавин: Синтеза 1,2-О-циклохексилден-3-О-метил- $\alpha$ -D-ксилофуранозе . . . . .	309
*Д. Ј. Радановић, М. И. Ђуран, Д. Ч. Стаменовић и С. А. Грујић: Добивање и карактерисање <i>trans-cis</i> -ди- $\mu$ -хидрокси-бис-(диамин-N,N'-дикарбоксилато)дихром(III) комплекса . . . . .	315
*В. Ж. Богдановић, А. Ж. Тасић и Б. Д. Ђорђевић: Сепарација фаза система етилен — полиетилен на високим притисцима. I. Поставка проблема . . . . .	323
*В. Ж. Богдановић, А. Ж. Тасић и Б. Д. Ђорђевић: Сепарација фаза система етилен — полиетилен на високим притисцима. II. Израчунавање волуметријских особина . . . . .	329
А. Дудуковић и С. Кончар-Ђурђевић: Пренос масе између турбулентне струје раствора полимера и зида цеви . . . . .	335
И. Сенчар-Џуповић: Допринос Александра Велкова, првог професора кемије на Свеучилишту у Загребу, развиту кемије у Хрватској . . . . .	345
И. Бујужи и Н. Дамњановић: Атомско апсорпционо спектрофотометријско одређивање никла, кобалта и хрома методом горњоника под углом (Белешка) . . . . .	355

\* На страном језику

## CONTENTS

E. A. Prodan: Kinetics and mechanism of solid-state reactions (Review) . . . . .	291
*D. A. Miljković, N. S. Vukojević and M. M. Popsavin: Synthesis of 5-deoxy-1,2-O-cyclohexylidene-3-O-methyl- $\alpha$ -D-xylofuranose. . . . .	309
D. J. Radanović, M. I. Đuran, D. Č. Stamenović and S. A. Gruić: Preparation and characterization of <i>trans-cis</i> -di- $\mu$ -hydroxybis(diamine-N,N'-dicarboxylato)dichromium(III) complexes . . . . .	315
V. Ž. Bogdanović, A. Ž. Tasić and B. D. Djordjević: Phase separation in the ethylene — polyethylene system at high pressures. I. Statement of the problem . . . . .	323
V. Ž. Bogdanović, A. Ž. Tasić and B. D. Djordjević: Phase separation in the ethylene — polyethylene system at high pressures. II. Calculation of volumetric properties . . . . .	329
*A. Duduković and S. Končar-Đurđević: Mass transfer between a turbulent stream of polymer solution and a tube wall . . . . .	335
*I. Senčar-Čupović: The contribution of Aleksandar Veljkov, the first chemistry professor at the University of Zagreb, to the development of chemistry in Croatia . . . . .	345
*Y. Bujuži and N. Damjanović: Atomic absorption spectrophotometric determination of nickel, cobalt and chromium by the method of burner at an angle (Note) . . . . .	355

\* In Serbo-Croatian

8  
D

Хрпско хемиско друштво.

UDC 54:66

GHDBAX 49 (7) 359-427 (1984)

YU-ISSN 0017-0941

77

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

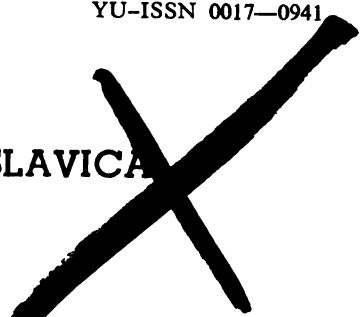
**ГЛАСНИК**

**ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА**

**BULLETIN БЕОГРАД**

**DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

**БЕОГРАД**



КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 7 NO

PHYSICAL SCIENCE

JAN 17 1985

LIBRARY



БЕОГРАД

1984

*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 шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине*

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 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. ТРИПАЊИЋ и В. ЦАНИЋ

#### Редакција

Р. АДИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ГУТМАН,  
И. ДРАГАНИЋ, Л. ПРАЖИЋ, 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. ШВЕЦАНОВИЋ

### ОБАВЕШТЕНЈЕ AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

ПРЕГЛЕД — REVUE

## КИНЕТИЧКЕ МЕТОДЕ У АНАЛИТИЧКОЈ ХЕМИЈИ\*

ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ

*Институт за хемију Природно-математичког факултета у Београду, Студенски брз 16,  
11001 Београд*

(Примљено 16. марта 1984)

1. Увод
2. Кинетичко-каталитичке методе
3. Диференцијалне кинетичке методе
4. Улога кинетичких принципа у другим аналитичким методама
5. Закључак

### 1. УВОД

Нагли развој кинетичких метода анализе, за које је интересовање за последњих десет година у сталном порасту, најбоље сведочи о томе колико је кинетика присутна у аналитичкој хемији. Циљ овога чланка је да се кроз приказ развоја кинетичких метода и приступа укаже на њихов велики утицај на савремену аналитичку хемију.

### 2. КИНЕТИЧКО-КАТАЛИТИЧКЕ МЕТОДЕ

У време када су класичне методе анализе доминирале у аналитичкој пракси, кинетички појмови били су веома ограничени а кинетика процеса разматрана је само у изузетним случајевима када је требало решити неке аналитичке проблеме, на пример у случајевима оксидо-редукционих титрација код којих је процес преношења електрона толико спор да се не могу користити у аналитичке сврхе. Међутим, већ тада је било јасно да кинетички фактори, као што је брзина раста кристала, имају утицаја на особине талога.

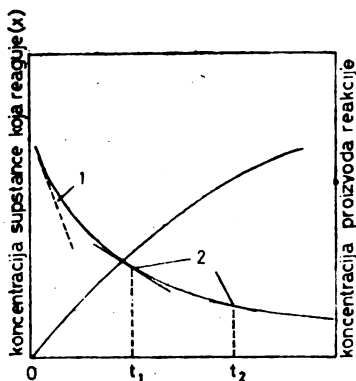
Године 1876. Guyard<sup>1</sup> је први пут описао каталитичко дејство ванадијума на оксидацију анилина јоном хлората и предложио ову реакцију за детекцију ванадијума. Касније, кинетичке законитости на којима могу бити заснована одређивања реагујућих супстанци или катализатора све више привлаче пажњу хемичара-аналитичара. Како је код већине хомогених каталитичких реакција брзина реакције, под одређеним експерименталним

\* Предавање одржано на XXVI саветовању хемичара СР Србије, јануара 1984. године у оквиру секције за аналитичку хемију.

условима, пропорционална концентрацији катализатора, то је на овај начин пружена могућност за одређивање јона-катализатора кинетичким методама.

Тако Witz и Osmond<sup>2</sup> 1885. године предлажу начин за семиквантитативно одређивање ванадијума заснован на пропорционалности која постоји између количине анилинског црног, насталог оксидацијом анилина и количине ванадијума присутног у узорку. Применом ове реакције поменути аутори су били у стању да процене до 5 ng ванадијума, па се овај рад може сматрати првим покушајем да се једна каталитичка реакција примени за добијање квантитативних података и указује на принцип фиксираног времена који је први пут примењен за кинетичка мерења. Тек након око 50 година, тачније 1934. године, Sandell и Kolthoff<sup>3</sup> откривају каталитичко дејство јодида на оксидацију арсена(III) перијумом(IV) и неколико година касније предлажу ову реакцију за одређивање јодида хронометријском методом, како се у то време звала метода варијабилног времена. Готово истовремено Szebelédy и Ajtai<sup>4</sup> описују каталитичко дејство ванадијума на оксидацију *p*-фенетидина хлоратом и нешто касније оксидацију фенетидина броматом, за одређивање 0,6 ng ванадијума<sup>5</sup>. Поред ових аутора, који су објавили још много радова из области каталитичких одређивања, овај период карактерише велики број сличних публикација. Први преглед каталитичких метода одређивања дао је West 1954. године у чланку о неорганској микрохемији, док ревије које се односе искључиво на кинетичке аспекте у аналитичкој хемији почињу да излазе од 1964. године. Године 1966. појавила се монографија Јацимирског<sup>6</sup>, посвећена искључиво кинетичким одређивањима металних јона на основу њиховог каталитичког дејства на оксидо-редукционе реакције.

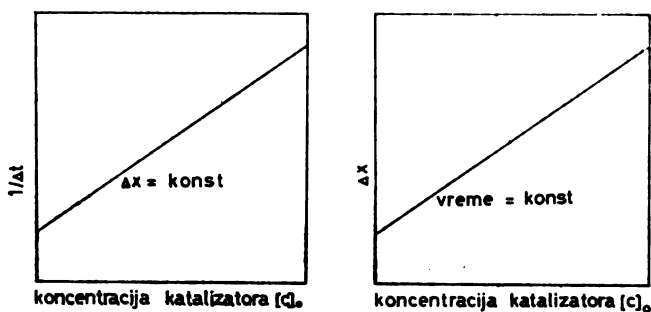
С обзиром да се кинетичка одређивања заснивају на мерењу брзине образовања неког реакционог производа или брзине смањења концентрације неке од реагујућих супстанци, то је потребно анализирати испитивани систем у различитим временским интервалима. За то се употребљавају физичко-хемијске методе мерења којима се прати промена неке физичке особине система (запремине издвојеног гаса, апсорбанце раствора, индекса преламања итд.) пропорционалне концентрацији испитиване супстанце, са временом.



Слика 1. Типичне криве зависности концентрације од времена. 1 — почетна брзина реакције; 2 — нагиб,  $- dx/dt$ , која представља брзину реакције у временима  $t_1$  и  $t_2$ .

Добивени резултати представљају се графички у виду кинетичких кривих приказаних на слици 1. Свака промена експерименталних услова може да доведе до промене облика експерименталне криве. Ова метода захтева цр-

тађе калибрационе праве која показује везу између физичке особине испитиваног система и концентрације супстанце која се испитује. Уколико је могуће измерити веома мале промене реагујуће супстанце тада се може пратити и мерити почетна брзина реакције, што пружа многа преимућства: с обзиром на малу концентрацију производа реакције смањена је могућност утицаја повратне реакције на укупну брзину реакције; отклања компликације од споредних реакција, које су под овим условима минималне; концентрације реагујућих супстанци се веома мало мењају што чини да је реакција за то време нултог реда у односу на њих, па је репродуктивност већа. За одређивање почетне брзине реакције примењују се две основне методе које омогућавају да се избегне цртање целе калибрационе криве. Код методе фиксираних концентрација (или варијабилног времена) мери се време неопходно да се постигне тачно одређени састав реакционе смеше, док се код методе фиксираних времена одређује промена састава смеше за строго одређени временски интервал (слика 2).



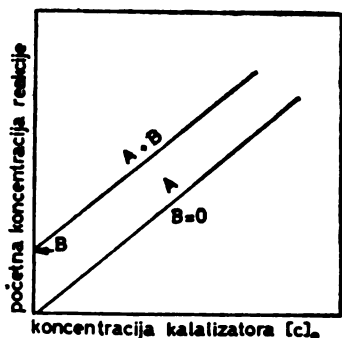
Слика 2. Метода фиксираних концентрација и метода фиксираних времена.

На слици 3 приказана је зависност почетне брзине реакције од концентрације катализатора у случају када се реакција одиграва само у присуству катализатора (А), као и у случају када каталитичку реакцију прати и одговарајућа некаталитичка реакција (В). Као што се види, укупна брзина реакције једнака је збиру брзина каталитичке и некаталитичке реакције. Уколико је разлика између брзине укупне реакције и некаталитичке реакције велика у односу на брзину некаталитичке реакције, грешка одређивања је углавном релативно мала. Међутим, уколико је однос брзина некаталитичке и каталитичке реакције мали грешка се повећава услед неконтролисаних промена некаталитичке реакције, тако званог „фона“. Стога осетљивост каталитичке реакције зависи од релативних брзина каталитичке и некаталитичке реакције, као и од стабилности некаталитичке реакције која се може постићи строгим контролисањем температуре, рН, соног ефекта, јонске силе и елиминисањем могућих контаминација.

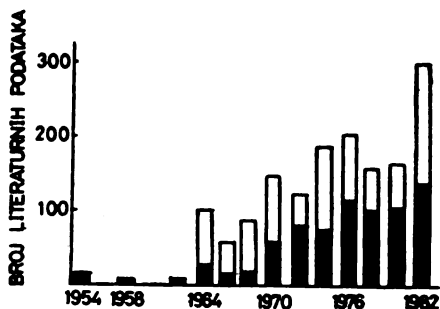
Нагли развој каталитичких одређивања, према подацима из прегледних чланака о кинетичким методама које редовно објављује часопис *Analytical Chemistry*, приказан је на слици 4<sup>7</sup>. Као што се из овог приказа може видети први овакав чланак публикован је 1964. године и он показује да је око 20% од укупно изложеног материјала у вези са каталитичким одређивањима;



такође се може видети да после пада у 1966. и 1968. години каталитичка одређивања достигну максимум од око 70% у 1972. години, као и да се укупан број радова од 1980. до 1982. године удвостручио.



Слика 3. Зависност почетне брзине реакције од концентрације катализатора у случају када се реакција одиграва само у присуству катализатора ( $B=0$ ), као и у случају када каталитичку реакцију прати одговарајућа некаталитичка реакција  $B$ .



Слика 4. Радови из области кинетичких метода анализе цитирани у прегледним чланцима у времену од 1954. до 1982. године. Зацрњено је представљен удео каталитичких метода.

Каталитичке методе анализе по својој осетљивости одговарају физичким микро-методама; међутим, за разлику од других микрометода селективност каталитичких одређивања је обично мања. У неким случајевима селективност се може повећати варирањем рН вредности, концентрације реагенса и температуре, употребом средстава за маскирање или активатора, или пак комбиновањем са методама одвајања. У последње време највише је примњивана екстракција. Такозвани „екстракциони поступак“ се заснива на томе да се после екстракције одређивање врши у смеши воде и органског растварача или у чисто органском медијуму<sup>8</sup>.

Објашњење за овако велики број кинетичко-каталитичких одређивања лежи у наглом развоју индустрије и технологије, као и у порасту интересовања за испитивање животне средине и решавање здравствених проблема, који је довео до повећане потребе за веома осетљивим методама хемијске анализе и то не само за одређивање трагова метала који се сматрају есенцијалним за живот, већ и разних биолошких и фармаколошки значајних супстанци, како за праћење метаболичких процеса и с тим у вези раног постављања дијагнозе неких обољења, тако и за анализе чистоће фармацеутских препарата и контроле њиховог терапеутског дејства у организму. Тако се примена каталитичких реакција, употребом инхибитора и активатора, проширује и на анализу органских супстанци.

Велики део до тада описаних метода за одређивање органских супстанци заснован је на примени реакција катализираних ензимима. Како ензим реагује као биолошки катализатор који смањује активациону баријеру и на тај начин убрзава једну реакцију, а да се при том не троши, то су ове реакције коришћене за кинетичка одређивања. Реакције катализиране ензимима примењиване су не само за одређивање ензима и супстрата већ и инхибитора.

Бројне спектрофотометријске, флуориметријске и електрохемијске методе засноване на овим реакцијама описане су у опсежним прегледима из ове области<sup>9-18</sup>. Примена ових метода за клиничке анализе достиже врхунац шездесетих и седамдесетих година.

Могућност за одређивање органских супстанци на основу њиховог инхибиторског дејства на реакције катализиране металима по први пут помиње у својој књизи Јацимирски<sup>6</sup>. Ово инхибиторско дејство условљено је грађењем комплекса 1:1 између одређиване органске супстанце и метала-катализатора. Mottola и сарадници<sup>19,20</sup> по први пут одређују применом овог принципа неке органске супстанце.

Јањић и Миловановић<sup>21</sup> су развили методу за кинетичко-каталитичко одређивање органских супстанци на основу шире примене ефекта који супстанце способне да се координују испољавају на реакције катализиране металима. Равнотежни процес који доводи до стварања комплекса може се представити следећом једначином:



где  $M$  означава катализатор,  $L$  лиганд додат у субеквивалентној количини у односу на катализатор  $M$ , како би се спречило образовање виших комплекса, а  $ML$  је награђени комплекс састава 1:1, који може имати мању или већу каталитичку активност од катализатора  $M$ . Применом закона о дејству маса на горњу реакцију добија се:

$$[ML]/[M][L] = K \quad (2)$$

( $K$  је привидна равнотежна константа при константним условима). Како је

$$[M]_0 = [M] + [ML] \quad (3)$$

$$[L]_0 = [L] + [ML] \quad (4)$$

$[M]_0$  и  $[L]_0$  су стехиометријске концентрације компонената  $M$  и  $L$ . Из једначина (1), (2) и (3) произлази

$$K [M]^2 + [M] \{1 + K [L]_0 - K [M]_0\} - [M]_0 = 0 \quad (5)$$

Граничне вредности једначине (5) показују:

$$\lim_{K \rightarrow 0} [M]_0 = [M]_0 \quad (6)$$

$$\lim_{K \rightarrow \infty} [M]_0 = [M]_0 - [L]_0 \quad (7)$$

(Друго решење  $\lim_{K \rightarrow \infty} (M) T = 0$  нема смисла)

Из нађених граничних вредности види се да у првом случају до комплексовања не долази, док у другом случају (једн. 6) целокупна количина додатног лиганда у субеквивалентној количини у односу на  $[M]_0$  бива координована. У практичном раду, у случају довољно великих вредности за  $K$  и у одређеном опсегу стехиометријске концентрације лиганда може се узети да је лиганд потпуно утрошен за координовање („област аналитичке примене”). У овим случајевима могуће је одредити концентрацију лиганда у раствору индиректно одређивањем равнотежне концентрације метала. Када је органска супстанца која се одређује присутна у субеквивалентним

количинама у односу на метал-катализатор одигравају се паралелно две реакције у раствору: реакција катализирана металом и реакција катализирана монокомплексом. У случају да се истовремено одиграва и некаталитичка реакција, за брзину важи следећа једначина:

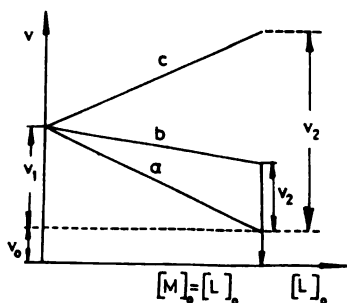
$$v = k_1[M]P'_c + k_2[ML]P''_c + k_0P^0_c \quad (8)$$

где су  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_0$  константе брзина реакције катализиране металом, реакције катализиране металним комплексом и некаталитичке реакције, док су  $P'_c$ ,  $P''_c$  и  $P^0_c$  производи или још сложеније функције концентрација свих компонената које у реакцији учествују.

Под претпоставком да је услов дат једначином (7) у довољној мери испуњен, из једначина (2), (7) и (8) произлази:

$$v = k_1[M]_0 P'_c + k_1[L]_0 P'_c + k_2[L]_0 P''_c + k_0 P^0_c \quad (9)$$

Из горње једначине се види да ће гранична вредност за  $v$  бити линеарна функција величине  $[L]_0$  и то независно од тога да ли је комплекс  $ML$  каталитички мање или више активан од  $M$ , или каталитички неактиван. Зависност  $v$  од  $[L]_0$  када је комплекс  $ML$  каталитички неактиван (инхибиција) (а), када је каталитички мање активан (делимична инхибиција) (б) и више активан од катализатора (активација) (с), представљена је на слици 5. Из



Слика 5. Зависност брзине реакције од  $[L]_0$  у случају када је комплекс каталитички неактиван (а), каталитички мање активан (б) и каталитички активнији (с), од катализатора  $M$ .

ове слике се види да линеарна зависност  $v$  од  $[L]_0$  постоји и у случају да индикаторску реакцију прати одговарајућа некаталитичка реакција. Међутим, утврђено је да горњи закључак важи само за једну одређену област концентрације органске супстанце, тако звану област „аналитичке примене”. Област аналитичке примене може се одредити на основу једначине<sup>22</sup>:

$$[ML]^2 - [ML]\{[M]_0 + [L]_0 + k^{-1}\} + [M]_0[L]_0 = 0 \quad (10)$$

Ова једначина пружа могућност за израчунавање молске фракције координоване органске супстанце за разне вредности привидне константе стабилности комплекса,  $K$ , и  $[L]_0$ . Из таблице I види се да када је  $K^{-1} \leq [M]_0 \cdot 10^{-3}$  област аналитичке примене лежи у интервалу  $0 < [L]_0 \leq 0,8[M]_0$ , с обзиром да је при тој стехиометријској концентрацији више од 99,5% супстанце која се од ређује координовано са металом.

ТАБЛИЦА I. Молски удели са металом координоване органске супстанце за неке  $K^{-1}$  и  $[L]_0$  вредности<sup>22</sup>

$K^{-1}$	$[L]_0$				
	0,2[M] <sub>0</sub>	0,4[M] <sub>0</sub>	0,6[M] <sub>0</sub>	0,8[M] <sub>0</sub>	1,0[M] <sub>0</sub>
$[M]_0$	0,475	0,451	0,427	0,404	0,382
$[M]_0 \cdot 10^{-1}$	0,941	0,867	0,833	0,787	0,696
$[M]_0 \cdot 10^{-2}$	0,985	0,985	0,976	0,958	0,905
$[M]_0 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,999	0,998	0,995	0,969

На основу ових разматрања разрађен је велики број кинетичких метода за одређивање микро и ултрамикро-количина разних органских супстанци<sup>21-27</sup> (таблица II).

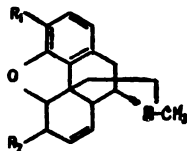
ТАБЛИЦА II. Кинетичка одређивања органских супстанци применом ефекта који испољавају на реакције катализиране металима

Једињење	Концентрација mol/dm <sup>3</sup>	Релативно стандардно одступање (%)
Амино-киселине <sup>21</sup>	2,00—8,00 · 10 <sup>-6</sup>	1,3—10,0
Витамини из групе В <sup>23</sup>	1,08—4,32 · 10 <sup>-9</sup>	0,9—10,0
Хистамин и антихистамински препарати <sup>24</sup>	0,10—2,96 · 10 <sup>-9</sup>	1,0—10,0
Бактериостатици и фунгициди из групе 8-оксихинолина <sup>25</sup>	2,85—11,3 · 10 <sup>-8</sup>	3,4—9,2
Катехоламини <sup>25</sup>	2,00—8,00 · 10 <sup>-6</sup>	3,0—10,0
Тироксин <sup>25</sup>	1,00—10,0 · 10 <sup>-6</sup>	1,2—5,3
5-Хидроксатриптофан <sup>25</sup>	0,78—3,20 · 10 <sup>-6</sup>	0,9—4,4
Тетрациклини <sup>26</sup>	0,80—3,20 · 10 <sup>-4</sup>	0,6—7,5
Гентизинска киселина <sup>27</sup>	0,40—3,20 · 10 <sup>-4</sup>	0,3—4,7
Хромотропна киселина <sup>27</sup>	0,40—3,20 · 10 <sup>-4</sup>	2,0—5,0
Гална киселина <sup>27</sup>	0,40—3,20 · 10 <sup>-4</sup>	1,0—6,0
Рутин <sup>27</sup>	0,40—3,20 · 10 <sup>-4</sup>	2,0—9,0

За одређивање органских супстанци на основу њиховог инхибиторског дејства на реакције катализиране металима примењене су такозване катали-метријске титрације, које се заснивају на каталитичком одређивању завршне тачке титрације. Титрација се врши супстанцом која катализира индикаторску реакцију, док се у титрованом раствору налази супстанца која поништава дејство катализатора, било услед таложења или комплексовања. Оног момента када се супстанца која инхибира индикаторску реакцију потроши (завршна тачка титрације) прва следећа кап титрационог средства додато у вишку убрзава реакцију. Индикаторска реакција може бити праћена визуелно или неком инструменталном методом. За разлику од других кинетичко-ката-литичких метода, у овом случају није потребна квантитативна интерпретација катализиране реакције; довољно је присуство катализатора у оној количини која доводи до приметног убрзања реакције. Каталитичке титрације су веома погодне за одређивање концентрација супстанци (металних јонова који испољавају каталитичко дејство и органских једињења која ово дејство инхи-бирају).

У последње време за одређивање органских супстанци кинетичким методама користе се реакције разлагања водоник-пероксида комплексима метала са одређиваним једињењима, чије је дејство слично ензиму каталази у човечјем организму. С обзиром да при овим реакцијама настају интермедијарна нестабилна једињења, то је праћењем брзине настајања или разлагања ових једињења, која је пропорционална концентрацији присутних органских супстанци, омогућено њихово одређивање. Тако су за одређивање неких значајних биолошки активних супстанци до сада коришћени њихови комплекси са молибденом(VI) и кобалтом(II). Разрађене су методе за одређивање серотонина и његовог метаболита 5-хидроксииндолсирћетне киселине чија повећана концентрација у урину може да укаже на присуство канцерогидних тумора, као и L-допа и карбидопа који се као инхибитори декарбоксилазе примењују за лечење Паркинсонове болести, и најзад метил-допа који се примењује као антихипертензивно средство<sup>28</sup>. Поменуте супстанце граде каталитички активне комплексе са молибденом(VI). На овом принципу предложена кинетичка метода за одређивање допамина примењена је за његово одређивање у неким структурама мозга пацова<sup>29</sup>. Користећи исто дејство комплекса кобалта(II) са папаверином и морфином предложене су методе за одређивање ултрамикро-количина ових супстанци у урину<sup>30,31</sup>. Током ових истраживања утврђено је да и нека друга једињења из групе опијумских алкалоида под истим условима реагују слично са кобалтом, образујући каталитички активне комплексе. У табlici III приказано је како разни супституенти, присутни у испитиваним фенантроновим дериватима, утичу на каталитичку активност образованих монокомплекса. Може се видети да каталитичка активност опада постепено са супституцијом фенолне хидроксилене групе код морфина метокси групом у случају кодеина или етокси групом у случају дионина, док тебаин који има две метокси групе испољава најмању каталитичку активност. Ова појава пружа могућност за селективно одређивање ових једињења код којих је та разлика у каталитичким активностима њихових комплекса довољно велика.

ТАБЛИЦА III. Релативни моларни коефицијенти каталитичке активности, дати као  $F$  вредности, комплекса морфина и неких других фенантронових деривата са кобалтом(II)<sup>31</sup>



Једињење	Радикал — $R_1$	Радикал — $R_2$	$F$ вредност*
Морфин	—OH	—OH	1,000
Кодеин	—OCH <sub>3</sub>	—OH	0,065
Дионин	—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—OH	0,051
Тебаин	—OCH <sub>3</sub>	—OCH <sub>3</sub>	0,032

\*  $F$  вредност представља количник моларне концентрације референтне супстанце (комплекса морфина) и испитиваног комплекса који има исту каталитичку активност под идентичним условима.

Године 1983. објављен је опсежан преглед кинетичко-каталитичких метода за одређивање органских супстанци<sup>32</sup>.

3. ДИФЕРЕНЦИЈАЛНЕ КИНЕТИЧКЕ МЕТОДЕ

Поред каталитичких метода анализе постоји још једна важна област коју чине диференцијалне кинетичке методе. За разлику од каталитичких, ове методе се не примењују за одређивање ниских концентрација супстанци а већина реакција које се у овом случају примењују су некаталитичке. Диференцијалне кинетичке методе почињу да се примењују средином четрдесетих година и пружају могућност одређивања концентрација двеју супстанци које се налазе у раствору, без претходног одвајања, када постоје велике разлике у њиховим брзинама реакција са заједничким реагенсом. Уколико је разлика у брзинама реакција довољно велика (нпр.  $k_A/k_B > 500$ ) може се претпоставити да се одиграва само бржа реакција; тада се прво одреди укупна количина двеју супстанци, док се за одређивање реактивније компоненте употреби други аликуот испитиваног раствора. Уколико треба анализирати смесе са мањим односом  $k_A/k_B$  употребљавају се диференцијалне методе<sup>38</sup>. У случају реакције псевдо-првог реда када је концентрација реагенса  $[R] \gg ([A]_0 + [B]_0)$  и када обе компоненте дају исти производ реакције С, систем се може описати следећим једначинама:



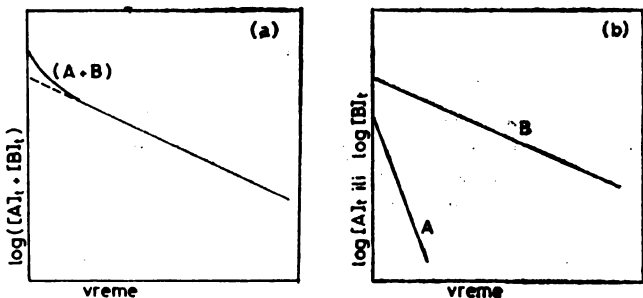
Концентрација производа реакције у моменту времена  $t$  одређена је једначином:

$$[C]_\infty - [C]_t = [A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_A t} + [B]_0 e^{-k_B t} \quad (13)$$

У случају када је  $k_A > k_B$ , члан  $[A]_0 e^{-k_A t}$  постаје занемарљиво мали у односу на  $[B]_0 e^{-k_B t}$ , пошто укупна количина ове компоненте изреагује. Тада за  $[A]_t = 0$  логаритамски облик горње једначине изгледа овако:

$$\ln([A]_t + [B]_t) = \ln([C]_\infty - [C]_t) = -k_B t + \ln[B]_0 \quad (14)$$

Из ове једначине следи да зависност логаритма концентрације ( $[A]_t + [B]_t$ ) или ( $[C]_\infty - [C]_t$ ) од времена  $t$  представља праву са нагибом  $-k_B$ , са одсечком на ординати који износи  $\ln[B]_0$  (слика 6). Тада се вредност за  $[A]_0$



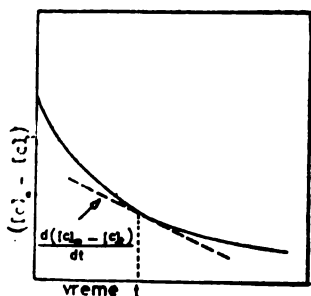
Слика 6. Метода логаритамске екстраполације за смешу супстанци А и В у случају реакције првог реда. Резултати за смешу (а), резултати за сваку компоненту посебно (б).

може добити из укупне почетне концентрације смесе која се може одредити другим методама или из  $C$ . Због своје простоте ова диференцијална метода се највише примењује.

Друга метода се заснива на зависности брзине промене укупне концентрације смесе, то јест  $([A] + [B])$  или  $([C]_{\infty} - [C]_t)$  од времена. Диференцирањем основне једначине добија се

$$-d([C]_{\infty} - [C]_t)/dt = k_A[A]_t + k_B[B]_t \quad (15)$$

Када је концентрација компоненте  $[A]_t$ , чија је брзина реакције већа, приближно једнака нули израз  $-d([C]_{\infty} - [C]_t)/dt$  приближава се  $k_B[B]_t$ . Стога се брзина промене концентрације може одредити у било ком времену  $t$  графичким представљањем  $([C]_{\infty} - [C]_t)$  са временом и мерењем нагиба добивене криве у тој тачки (слика 7). Са смањењем  $[A]_t$  однос нагиба према  $([C]_{\infty} - [C]_t)$



Слика 7. Метода која се заснива на мерењу брзине промене концентрације.

се приближава константној вредности  $k_B$ . Како је у тој тачки  $([C]_{\infty} - [C]_t) = [B]_t$ , то се вредност за  $[B]_0$  може наћи из једначине  $\ln[B]_0 = \ln[B]_t + k_B t$ .  $[A]_0$  се израчунава посебним мерењем вредности  $([A]_0 + [B]_0)$  или из  $[C]_{\infty}$ .

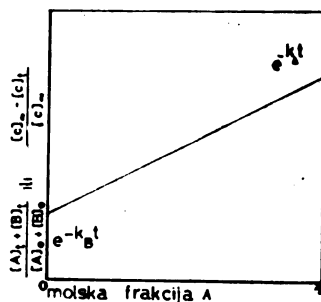
Lee и Kolthoff су предложили методу једне тачке<sup>34</sup> која се заснива на одређивању укупне концентрације смеше после једног одређеног временског интервала. Почетне концентрације се могу одредити из укупне концентрације смеше и степена до кога је реакција дошла за једно одређено време. Ако се једначина (13) подели укупном концентрацијом  $([A]_0 + [B]_0)$  и термови преуреди, добија се следећи израз:

$$\frac{[A]_t + [B]_t}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[C]_{\infty} - [C]_t}{[C]_{\infty}} = (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} + e^{-k_B t} \quad (16)$$

Ако се графички представи зависност  $([A]_t + [B]_t)/([A]_0 + [B]_0)$  или  $([C]_{\infty} - [C]_t)/[C]_{\infty}$  за неко време  $t$ , са почетном молском концентрацијом супстанце А у смеси, добија се права линија са нагибом  $(e^{-k_A t} - e^{-k_B t})$  и одсечком  $e^{-k_B t}$  и  $e^{-k_A t}$  за молске фракције компоненте А које одговарају нули и јединици. Овај график се може лако нацртати мерењем степена до кога је реаговала чиста компонента А и В, за неко време  $t$ , и цртањем праве линије која пролази кроз те две тачке (слика 8).

Ове методе отвориле су почетком педесетих година нове могућности за симултане анализе изомера, хомолога и других хемијски сродних смеша, о чему сведочи друга монографија из области примене кинетике у аналитичкој хемији<sup>35</sup>. У то време, упоредо са развојем диференцијалних кине-

тичких метода, педесетих и шездесетих година почиње уграђивање органске хемијске анализе у аналитичку методологију, која је у почетку свога развоја



Слика 8. Калибрациона права за методу једне тачке.

углавном била оријентисана на класична одређивања неорганских јонова у минералним узорцима.

Нагли напредак електронике шездесетих година доводи до еволуције дотадашње инструментације што пружа нове могућности кинетичким методама. Могућност континуираног мерења и бележења сигнала који је у вези са променама концентрације под динамичним условима, у системима који се приближавају равнотежи, у аналитичкој пракси доводи до повећања тачности и прецизности. Примена аналогних и дигиталних, полуаутоматских и потпуно аутоматских контролисаних система, омогућила је оптимизацију услова при кинетичким одређивањима, што се одразило на повећање осетљивости и селективности.

Седамдесетих година развија се техника зауставног тока<sup>35-37</sup> која се примењује за кинетичка мерења а заснива се на томе да се узорак и реагенс убризгавају у одељак где се мешају и одатле се директно смеша одводи у детектор (нпр. кивету спектрофотометра). Овде се ток нагло зауставља и чита апсорбанца раствора.

#### 4. УЛОГА КИНЕТИЧКИХ ПРИНЦИПА У ДРУГИМ АНАЛИТИЧКИМ МЕТОДАМА

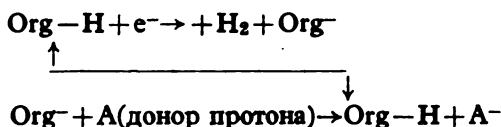
Да би се добила целовита слика о улози кинетике у аналитичкој хемији мора се поред описаних каталитичких и диференцијалних кинетичких метода узети у обзир и улога коју кинетички принципи играју у разним аналитичким приступима који нису у директној вези са хемијским реакцијама укљученим у процес мерења, већ се проширују и на физичке процесе који се одигравају у току хемијске анализе. Као пример оваквих метода могу се навести хроматографске методе одвајања (кинетичка теорија ширења хроматографске зоне), беспламена атомска апсорпциона спектроскопија (кинетичка теорија атомизације код беспламене атомске апсорпциона спектрофотометрија са графитном пећи), реакције које се одигравају у близини или на површини електрода, као и анализе засноване на континуираном току<sup>38</sup>.

Реакције које се одигравају у близини или на површини електроде сматрају се строго узевши хетерогеним. Међутим, како се ове реакције одигравају пре или после преласка електрона са електроде, то се могу повезати са редокс-реакцијама које се одигравају у хомогеним растворима. Постоји неколико објашњења за каталитичке механизме који се примењују за поларографско одређивање разних супстанци<sup>38</sup>. Најраспрострањенији је механизам



електрохемијске редукције или оксидације неке супстанце на површини електроде праћен брзом поновном оксидацијом или редукцијом реакционог производа. Овакве оксидационо-редукционе каталитичке струје примењене су на пример за анализе трагова молибдата, ванадата, волфрамата, у присуству водоник-пероксида.

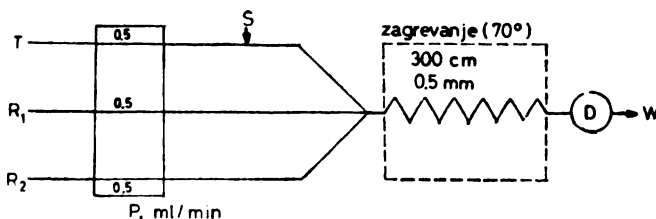
Неке органске супстанце имају особину да везују водоник и на тај начин смањују наднапон водоничног јона. Ако је концентрација одређиване органске супстанце мала у односу на слободне водоничне јоне у раствору, појавиће се пре главног каталитичког таласа водоника један мали каталитички талас. Органска супстанца поново се везује са вишком слободних водоник-циклокса и циклус се понавља:



Једињења типа пиридина, алкалоиди, протеини и аминокиселине које поседују групу  $-\text{SH}$  дају овакве каталитичке таласе, па се овако могу одређивати<sup>39-41</sup>.

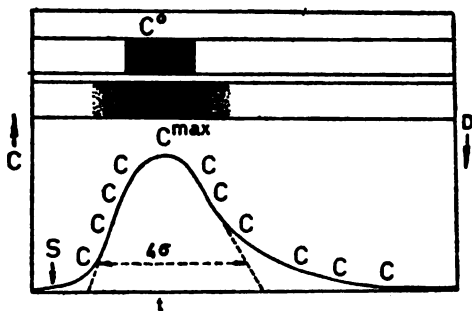
Поред ових, постоји још један механизам а то је редукција неких металних комплекса (нпр. никла, кобалта и др.) са органским лигандима при знатно позитивнијим потенцијалима од оних при којима се редуктују солватизовани метали. У случају када је концентрација лиганда мала у односу на концентрацију металног јона, јавља се каталитички поларографски талас који претходи главном таласу овог метала.

Што се тиче анализа заснованих на континуираном току, задржаћемо се на несегментираној верзији познатој као „flow injection analysis“, коју су теоријски поставили и објаснили Ružička и Hansen<sup>42</sup> 1975. године, а која пружа велике шансе за разраду нових кинетичких метода. Ова метода заснива се на убризгавању узорка у струју носача који континуирано протиче. Узорак се меша са реагенсима у реакционој спирали а реакциону смешу ток даље одводи у детектор где се врши квантитативно мерење и континуирано бележење сигнала. Детекција се одиграва док се у систему успоставља рав-



Слика 9. Проточни дијаграм.  $R_1$  — *o*-динитробензол + формалдеhid у раствору диметилсулфоксида,  $R_2$  — натријум хидроксид ( $7 \text{ mol/dm}^3$ ),  $T$  — носач (вода),  $S$  — узорак ( $50 \mu\text{l}$ ),  $D$  — фотометар (запремина кивете  $8 \mu\text{l}$ , дужина  $10 \text{ mm}$ ),  $W$  — одвод,  $P$  — пумпе којима се регулише ток носача и реагенаса. Бројеви се односе на дужину спирала у cm и њихов унутрашњи пречник у mm.

нотежа (услед физичког или хемијског процеса, или оба истовремено) па зато овај поступак спада у кинетичке методе одређивања. На пример, одређивање катехоламина (1—100  $\mu\text{mol}$ ) на основу њиховог каталитичког дејства на редукцију *o*-динитробензола формалдехидом у раствору натријум-хидроксида<sup>43</sup>. Реакција се прати мерењем апсорбанце обојеног производа, слика 9. Основни концепт ове методе лежи у контролисаној дисперзији узорка у току транспорта до детектора. Природа физичког процеса на коме је метода заснована обезбеђује добијање линеарних калибрационих правих за разне концентрације узорка. Последњих година ова метода се нагло развила па су се појавиле и нове технике: градијентно разблаживање, комбинација методе зауставног тока и градијентног разблаживања и метода градијентне титрације<sup>44</sup>. Применом ове технике могуће је анализирати преко 200 узорака на час са грешком испод 1%. Предност ове методе је у једноставности експерименталног извођења, економичности у потрошњи реагенаса и узорка и веома брзом добијању аналитичких резултата. Поред тога, ова метода омогућава вршење разних операција с обзиром да проточна струја може да се филтрира, загрева, декантује и екстрахује. Док је раније сву пажњу привлачио врх максимума као извор аналитичких информација, градијентна техника ове методе омогућава проширење аналитичке примене, што значи да се за добијање података може одабрати она концентрација при којој се добијају оптимални резултати за брзину реакције. То је могуће стога што сваком временском интервалу почев од убризгавања узорка одговара специфична вредност дифузионог коефицијента  $D$  ( $D=C_0/C$ , где је  $C_0$  концентрација убризганог узорка а  $C$  концентрација узорка после неког одређеног времена) за дисперговану зону узорка (слика 10).



Слика 10. Зона диспергованог узорка, почетне концентрације  $C_0$ , који је убризган на месту  $S$  и одговарајућа крива промене концентрације са временом, коју је регистровао писач. Свакој концентрацији узорка ( $C$ ) одговара одређена вредност специфичне дисперзије ( $D$ ).

Недавно су примењени системи код којих континуирани ток чини гас, а хемијске реакције се одигравају на површини између гаса и течности, или гаса и чврсте супстанце<sup>45,46</sup>.

## 5. ЗАКЉУЧАК

Из овог прегледа еволуције кинетичких метода и приступа, може се видети да је кинетика, иако можда раније занемаривана, одувек била присутна у аналитичкој хемији, па се намеће питање у ком правцу се може очекивати даљи развој кинетичких метода анализе. Чињеница је да утицај који

физички процеси динамичке природе имају на квалитет аналитичких информација, игра важну улогу у савременој аналитичкој хемији и да је будућност у примени и развоју нових техника методе континуираног тока за одређивање трагова како неорганских тако и органских супстанци у разним узорцима.

## ИЗВОД

Дат је преглед кинетичких метода анализе са освртом на утицај кинетике на развој савремене аналитичке хемије.

\*

Републичкој заједници за научни рад СР Србије захваљујем на материјалној помоћи.

## SUMMARY

## KINETIC METHODS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

GORDANA A. MILOVANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

A review on kinetic methods of analysis is given. Kinetic-catalytic methods, differential kinetic methods as well as some other analytical methods based on kinetic principles, are discussed. 46 references.

(Received 16 March 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Par.* **25**, 58 (1876)
2. G. Witz, F. Osmond, *Ibid.* **45**, 309 (1885)
3. E. B. Sandell, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1426 (1934)
4. L. Szebellédy, M. Ajtai, *Microchemie* **25**, 258 (1938)
5. L. Szebellédy, M. Ajtai, *Ibid.* **26**, 87 (1939)
6. K. B. Yatsimirskii, „*Kinetic Methods of Analysis*”, Pergamon Press, Oxford 1966
7. H. A. Mottola, Plenarno predavanje, održano na *I internacionalnom simpozijumu o kinetici u analitičkoj hemiji* u Kordobi 1983. god.
8. H. Müller, M. Otto, G. Werner, „*Katalytische Methoden in der Spurenanalyse*”, Geest and Portig K. G., Leipzig 1980, p. 103
9. G. G. Guilbault, *Anal. Chem.* **38**, 527R (1966)
10. G. G. Guilbault, *Ibid.* **30**, 459R (1968)
11. G. G. Guilbault, *Ibid.* **42**, 334R (1970)
12. M. M. Fishman, H. F. Schiff, *Ibid.* **44**, 543R (1972)
13. M. M. Fishman, H. F. Schiff, *Crit. Revs. Anal. Chem.* **1**, 377 (1970)
14. H. U. Bergmeyer, *Z. Anal. Chem.* **211**, 77 (1965)
15. T. M. Devlin, *Anal. Chem.* **31**, 977 (1955)

16. M. Roth, *Methods Biochem. Anal.* **15**, 189 (1969), cit. *Talanta*, **19**, 732 (1972)
17. S. Danev, *Suvrem. Med.* **21**, 33 (1970), cit. *Talanta*, **19**, 732 (1972)
18. P. Zuman, *Methods Enzymol.* **16**, 121 (1969), cit. *Talanta* **19**, 732 (1972)
19. H. A. Mottola, H. Freiser, *Anal. Chem.* **39**, 1294 (1967)
20. H. A. Mottola, M. S. Haro, H. Freiser, *Ibid.* **40**, 1263 (1968)
21. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Ibid.* **45**, 390 (1973)
22. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Anal. Chim. Acta* **85**, 169 (1976)
23. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **41**, 293 (1976)
24. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, M. B. Čelap, *Ibid.* **40**, 329 (1975)
25. G. A. Milovanović, T. J. Janjić, S. Petrović, G. Kuzmanović, *Microchem. J.* **25**, 380 (1980)
26. M. A. Sekheta, G. A. Milovanović, T. J. Janjić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 447 (1979)
27. M. A. Sekheta, G. A. Milovanović, *Ibid.* **45**, 41 (1980)
28. G. A. Milovanović, M. A. Sekheta, T. J. Janjić, *Mikrochim. Acta I* 241 (1981)
29. G. A. Milovanović, Lj. Stefanović-Ristić, *Microchem. J.*, u štampi
30. G. A. Milovanović, M. A. Sekheta, *Ibid.*, u štampi
31. G. A. Milovanović, M. A. Sekheta, *Ibid.*, u štampi
32. G. A. Milovanović, *Mikrochim. J.* **28**, 437 (1983)
33. H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz, „*Kinetics in Analytical Chemistry*”, John Wiley and Sons New York 1968, p. 78
34. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **53**, 1093 (1951)
35. A. C. Javier, S. R. Crouch, H. V. Malmstadt, *Anal. Chem.* **40**, 1922 (1968)
36. A. C. Jovier, S. R. Crouch, H. V. Malmstadt, *Ibid.* **41**, 239 (1969)
37. P. M. Beckwith, S. R. Crouch, *Ibid.* **44**, 221 (1972)
38. H. A. Mottola, *J. Chem. Educ.* **58**, 399 (1981)
39. R. Brdička, *Collection Czech. Chem. Commun.* **5**, 148 (1933)
40. R. Brdička, *Biochem. Z.* **252**, 104 (1934)
41. D. Gilbert, *Anal. Chem.* **41**, 1567 (1969)
42. J. Ružička, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **78**, 145 (1975)
43. N. Kiba, M. Furusawa, *First International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry*, Córdoba 1983, Abstracts, P. I. 4
44. J. Ružička, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **145**, 1 (1983)
45. S. M. Ramasamy, M. S. A. Jabbar, H. A. Mottola, *Anal. Chem.* **52**, 2062 (1980)
46. S. M. Ramasamy, H. A. Mottola, *Ibid.* **54**, 283 (1982).



16-OXO-STEROIDS. SYNTHESIS OF 1,3,5(10)-ESTRATRIEN-16-OXO-3-METHYLETHER

MIRJANA BRALOVIĆ

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

MILUTIN STEFANOVIĆ and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 4 May 1984)

A synthesis of 1,3,5(10)-estratriene-16-oxo-3-methylether, starting from estrone-3-methylether is reported. The 16-oxo-steroid was prepared as a starting material for a synthesis of a steroidal alkaloid of the solanidine type.

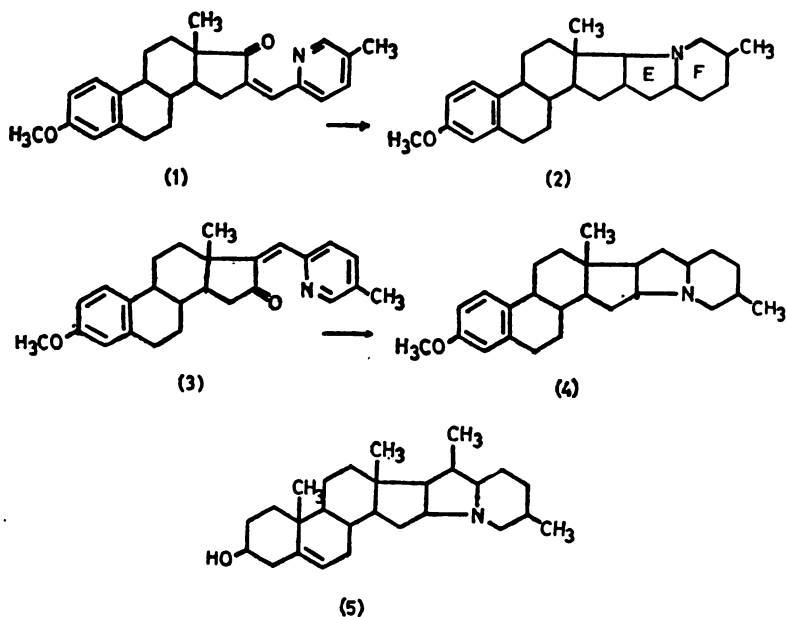
As we reported previously<sup>1</sup>, steroids exhibiting an E/F indolizidine ring attached to the ring D can be readily obtained by intramolecular cyclization reaction through catalytic hydrogenation under pressure. In these syntheses, the starting material were the natural steroids exhibiting the oxo-group in C-17 position (such as estrone-3-methylether or dehydroepiandrosterone acetate). They were condensed with 5-methyl-pyridine-2-aldehyde and than subdued to catalytic hydrogenation reaction, using Pd/C as catalyst to give indolizidine derivative I as a mixture of two diastereomers. The structure and stereochemistry of the separated diastereomers was based on: IR (*i.e.* the so-called Bohlmann bands), <sup>1</sup>H NMR and mass spectral data as well as the measured rate constants of quaternization of the tertiary nitrogen with methyl iodide.

In order to be more close to the natural steroidal alkaloids (*i.e.*, solanidine, rubijervine and isorubijervine)<sup>2</sup> we intended to effect the same type of condensation with 5-methyl-pyridine-2-aldehyde, starting with 16-oxo-steroids (such as 1,3,5(10)-estratriene-16-oxo-3-methylether) which should afford compound III as a starting material for the intended synthesis.

The first part of our work involving the preparation of 1,3,5(10)-estratriene-16-oxo-3-methylether is shown in the Scheme 2.

The reported synthesis of the 16-oxo-steroid is based on the previous results concerning this topic (*i.e.* The British patent<sup>3</sup> and the papers by Huffman *et al.*<sup>4</sup>)

Two extensive monographs were recently published concernig mainly the 1,2-transposition of the carbonyl group, specially in the field of steroids<sup>5,6</sup>.



Solanidine

Scheme 1.

As it can be seen from the reaction scheme 2, the oximation reaction of estrone-3-methylether (1) was effected in the usual way<sup>7</sup>, giving the *trans*-oximino ketone (2).

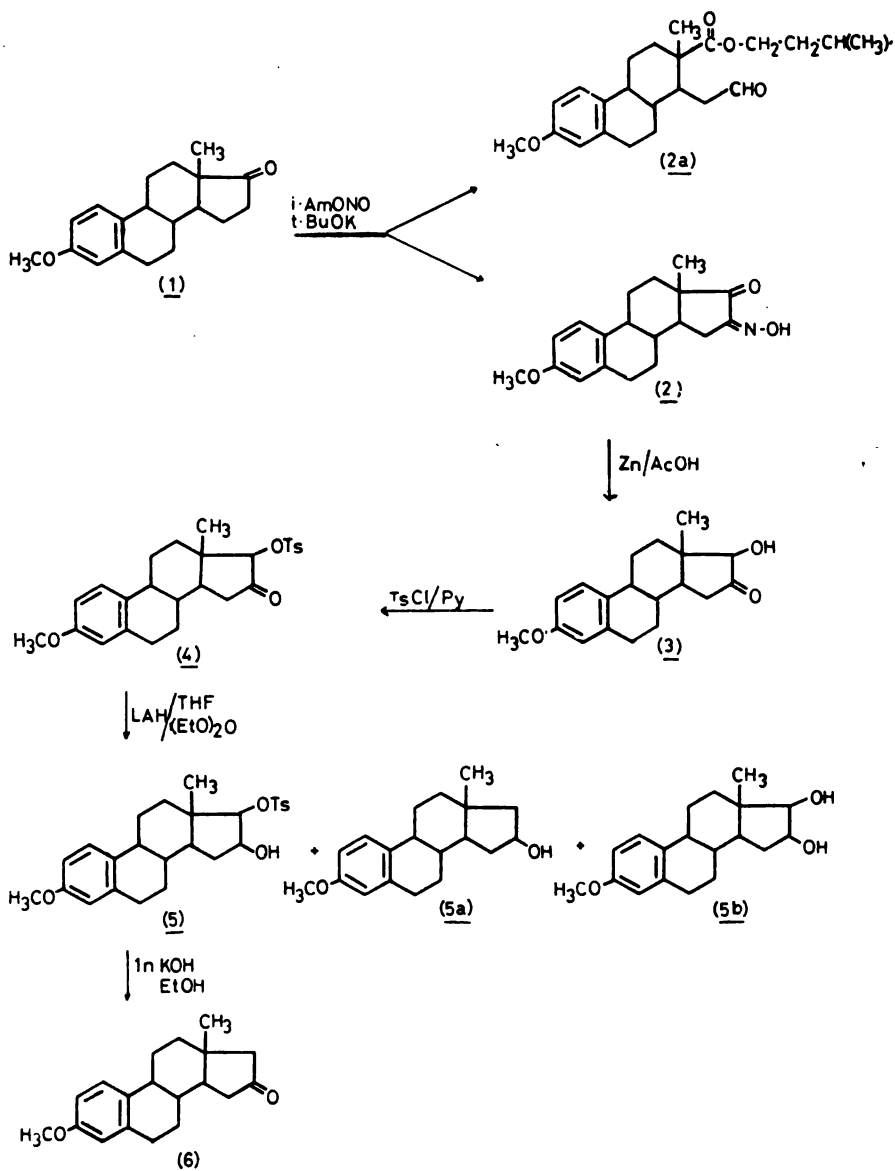
However, beside the crystalline 16-oximino-ketone (2) a byproduct (2a) was isolated from the reaction mixture. The <sup>1</sup>H NMR data of (2a), *i.e.* a low-field one-proton triplet ( $\delta$  9.7,  $J=2$  Hz) assigned to an aldehyde group (attached to a methylene), a two-proton triplet ( $\delta$  4.10,  $J=7$  Hz) typical for an ester methylene (bonded to another methylene) as well as a two-methyl doublet ( $\delta$  0.94,  $J=7.5$  Hz) originating from an isopropyl group (of the isoamyl ester group), are in accordance with a novel *seco*-steroid structure. The formation of (2a) could be rationalized in terms of a *reverse* base-catalysed Claisen condensation<sup>12</sup> of the 17-oxo-16-nitroso derivative, followed by a subsequent hydrolysis of the *seco*-oxime as shown in Scheme 3.

The next step in our synthesis was the reduction of the oximino-ketone (2) to the corresponding ketol (3)<sup>8,9</sup> with Zn-dust in boiling acetic acid. The 17 $\beta$ -tosylate (4) from (3) was obtained in the usual way (TsCl/Py). Upon the reduction of the tosylate (4) with LiAlH<sub>4</sub> in the mixture of THF-diethyl ether, beside 17 $\beta$ -tosyloxy-16 $\beta$ -hydroxy-1,3,5(10)-estratrien-3-methylether (5), 16 $\beta$ -hydroxy-1,3,5(10)-estratrien-3-methyl-ether (5a)<sup>10,11</sup> (hydrogenolysis reaction) and 16 $\beta$ , 17 $\beta$ -dihydroxy-1,3,5(10)-estratrien-3-methylether (5b) were also obtained and separated by chromatography on a SiO<sub>2</sub> column.

Finally, upon the treatment of 17 $\beta$ -tosyloxy-16 $\beta$ -hydroxy-1,3,5(10)-estratrien-3-methylether with ethanolic solution of potassium hydroxide, the corresponding

1,3,5(10)-estratrien-16-oxo-3-methylether (**6**) was obtained in small yield. The obtained 16-oxo-steroid (**6**) melted at 129–130°C and had the optical rotation in chloroform solution of  $-38,12^\circ$  (lit.<sup>11</sup>  $-98,2^\circ$ ).

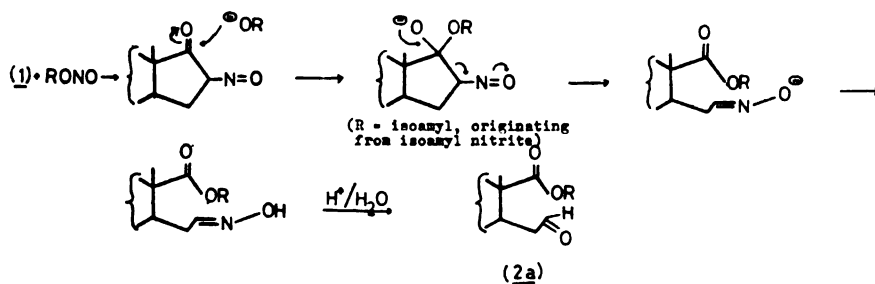
The structure of the final product (**6**) was unambiguously proved by means of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The observed  $^{13}\text{C}$  chemical shifts concerning ring D (Table) fit very well to the proposed structure. Thus, chemical shift of the



Scheme 2.



c carbonyl carbon in (6) (i.e.  $\delta_c$  217.9 ppm) as well as the observed downfield shifts of C-15 and C-17 (i.e.  $\delta_c$  ca. 11.5 and 15.5, respectively) when compared to those concerning the same carbons in the related compound with the unsubstituted ring D (7), enabled assignment of this compound as the expected 16-oxo-steroid. Moreover, the observed upfield shift of C-14 (i.e.  $\delta_c$  -2.7, in comparison to that of (7)) is in a good agreement with the influence of the 16-oxo-group.



Scheme 3.

TABLE. Comparison of  $^{13}\text{C}$  25.15 MHz NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) chemical shifts\* of 1,3,5(10)-estratriene-16-oxo-3-methylether (6) to those of 1,3,5(10)-estratriene-3-methylether (7)

Carbon	6	7
1	126.0 (126.6)**	126.1***
2	111.7 (112.3)	111.2
3	157.7 (158.7)	157.2
4	113.9 (114.5)	113.6
5	137.6 (138.2)	137.7
6	29.7 (30.4)	29.7
7	28.1 (28.9)	—
8	38.2 or 39.0 (39.1)	—
9	43.8 (44.7)	43.8
10	132.2 (133.0)	132.5
11	26.3 (27.1)	—
12	38.2 or 39.0 (39.1)	38.8
13	39.4 (39.9)	41.0
14	50.8 (51.3)	53.5
15	38.2 or 39.0 (39.1)	26.8
16	217.9 —	20.6
17	56.0 (56.2)	40.5
18	18.1 (18.3)	17.5
OMe	55.2 (55.3)	55.0

\*Chemical shifts  $\delta_c$  (in ppm) are given relative to TMS as internal standard.

\*\* $^{13}\text{C}$  chemical shifts (dioxan)<sup>13</sup>

\*\*\* $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\text{CDCl}_3$ ) concerning (7)<sup>14</sup>

## EXPERIMENTAL

Melting points were taken on Boetius PHMK apparatus and were not corrected. IR spectra were recorded (KBr pellets or film) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a FT-80 A spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  using tetramethyl silane as internal standard. Chemical shifts were expressed in terms of  $\delta$  (ppm) values and coupling constants

(J) in Hz. Thin-layer chromatography was performed on a Silicagel G, type 60 and column chromatography on a Silicagel 60 (0.063–0.200 mm), (Merck).

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16,17-dione-16-oxime (2)'*

Isoamylnitrite (10 ml) was slowly added under nitrogen to a stirred solution containing 3-methoxy-1,3,5(10)-estratriene-17-on (6 g) and potassium *t*-butoxide, freshly prepared by dissolving potassium (5 g) and *t*-butanol (200 ml). The red coloured reaction mixture containing a precipitate (formed upon addition of isoamylnitrite), was left overnight and then diluted with 1% aqueous potassium hydroxide (1000 ml), followed by extraction with chloroform. The aqueous layer was acidified with 2 mol/dm<sup>3</sup> HCl (to pH 5) to give a yellow precipitate, that was removed by filtration, washed with water and dried, affording the ketooxime (2) (6.8 g) which, upon recrystallization from ethyl acetate melted at 204° (lit.<sup>7</sup> 212–214°).

Further work up of mother liquor (after separation of the main product(2)) including silica gel column chromatography (*n*-hexane/acetone, 4/1) afforded a pale yellow oil which was identified as *sec*-aldehyde (2a) according to spectral and elemental microanalysis data. Calculated for C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, C, 74.58; H, 8.87. Found: C, 74.66; H, 9.01%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.94 (6H, *d*, *J* = 7.5 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1.16 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>-18), 3.75 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>O-), 4.10 (2H, *t*, *J* = 7Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C=O), 6.00 (1H, *fs*, 4-H), 6.67 (1H, *dd*, *J*<sub>1</sub> = 8Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.5Hz H-2), 7.16 (1H, *d*, *J* = 8Hz, H-1), 9.7 (1H, *t*, *J* = 2Hz, -CH<sub>2</sub>-CH = 0); IR (film): ν<sub>max</sub> = 2730, 1740, 1620, 1560, 1570, 1285, 1240, 1170, 1120, 1050 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16-on-17-ol (3)'*

To a stirred solution of oxime (2) (6.5 g) in glacial acetic acid (195 ml) and water (8 ml) at 40–45° was added zinc dust (16.4 g) in small portions. The reaction mixture was diluted with water (179.5 ml) and stirred at 120° for 1.5 h. In order to remove zinc, the hot reaction mixture was filtered off and the solution poured into water and ice. The precipitated crude product was filtered off, washed with water and dissolved in chloroform. The chloroform solution was washed with water and dried over anhydrous sodium sulphate. Evaporation of the solvent *in vacuo* afforded a brown oil (5.9 g) which crystallized upon purification with charcoal in ethanol, affording ketol (3), m.p. 178° (lit.<sup>9</sup> 169.5–171°). Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>: C, 75.97; H, 8.05; Found: C, 75.84 H, 8.07%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.75 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>-18), 2.67 (1H, *d*, *J* = 4Hz, exc. D<sub>2</sub>O OH), 3.79 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>O-), 3.83 (1H, *d*, *J* = 2Hz, H-17), 6.65 (1H, *fs*, H-4), 6.70 (1H, *dd*, *J*<sub>1</sub> = 8Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.5Hz, H-2), 7.18 (1H, *d*, *J* = 8Hz, H-1). IR (KBr): ν<sub>max</sub> = 3500, 1760 1620, 1580, 1250, 1150, 1080, 880, 830, 795 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16-on-17-ol-p-toluenesulphonate (4)'*

To a solution of ketol(3)(5 g) in dry pyridine (125 ml) was added *p*-toluenesulphonyl chloride (15 g) and the mixture was left overnight at 0–5°. After additional 24 h at room temperature, water was added and the precipitated crude product was filtered off and washed with water. Recrystallization (5.8 g) from boiling acetone afforded an analytical sample of tosylate (4), m.p. 188–190° (lit.<sup>4</sup> 179.5–180.5). Calculated for C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>S: C, 68.70; H, 6.65; S, 7.05. Found: C, 68.51; H, 6.60, S, 7.14%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.90 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>-18), 2.46 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>/TsO) 3.77 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>O-), 4.66 (1H, *s*, H-17), 6.65 (1H, *fs*, 4-H), 6.70 (1H, *dd*, *J*<sub>1</sub> = 8Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.5Hz, H-2), 7.17 (1H, *d*, *J* = 8Hz, H-1), 7.6 (4H, AA'BB' *p*-TsO). IR (KBr): ν<sub>max</sub> = 1780, 1620, 1520, 1250, 1180, 1020, 880, 850, 680, 570, 550 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16,17-dihydroxy-17-p-toluenesulphonate (5)'*

A solution of keto-tosylate (4) (5.5 g) in dry tetrahydrofuran (70 ml) was added dropwise to a stirred suspension of lithium aluminium hydride (3 g) in dry diethyl ether (200 ml). The reaction mixture was stirred under reflux for 1 h. The excess of reagent was destroyed by careful addition of cold water to a cooled reaction mixture, which was then acidified using 0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The product was extracted with ether, the ether layer washed with water and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated *in vacuo* to give a brown oil (4 g), containing three products, (5, 5a and 5b), which were separated on a silica gel (0.063–0.2 mm) column eluting with benzene/ethyl acetate (95/5).

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16,17-dihydroxy-17-p-toluenesulphonate (5)*, recrystallized from acetone/*n*-hexane, m.p. 171° (lit.<sup>4</sup> 166–167°)

Calculated for C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S: C, 68.39; H, 7.06; S, 7.02. Found: C, 68.16; H, 6.99; S, 7.37%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.95 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>-18), 2.42 (1H *d*, *J* = 3Hz, exc D<sub>2</sub>O, OH),

2.5 (3H, s, CH<sub>3</sub>/TsO), 3.76 (3H, s, CH<sub>3</sub>O-), 4.02 (1H, d, J = 7Hz, H-17), 4.32 (1H, m, H-16), 6.60 (1H, fs, H-4), 6.67 (1H, dd, J<sub>1</sub> = 8Hz, J<sub>2</sub> = 2.5Hz, H-2), 7.12 (1H, d, J = 8Hz, H-1) 7.60 (4H, AA'BB', p-TsO). IR (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3350, 3550, 2900, 1610, 1575, 1500, 1450, 1350, 1275, 1175, 995, 980, 960, 880, 820, 790 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16 $\beta$ -ol (5a)*, recrystallized from light petroleum 40-60°, m.p. 105° (lit.<sup>10</sup> 103.5-104°) Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: C, 79.68; H, 9.15. Found: C, 79.44; H, 9.01%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.00 (3H, s, H-18), 3.75 (3H, s, CH<sub>3</sub>O-), 4.40 (1H, m, H-16), 6.60 (1H, fs, H-4), 6.67 (1H, dd, J<sub>1</sub> = 8Hz, J<sub>2</sub> = 2.5Hz, H-2), 7.15 (1H, d, J = 8Hz, H-1). IR (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3300, 2900, 1610, 1570, 1500, 1450, 1250, 1040, 1010, 870, 790 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol (5b)*, recrystallized from methanol, m.p. 138-140° (lit.<sup>8</sup> 141-142°) <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.85 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18), 3.47 (1H t\*, J = 8Hz, H-17), 3.75 (3H, s, CH<sub>3</sub>O-), 4.15 (1H, m, H-16), 6.60 (1H, fs, 4-H), 6.67 (1H dd, J<sub>1</sub> = 8Hz, J<sub>2</sub> = 2.5Hz, 2-H), 7.15 (1H, d, J = 8Hz, 1-H). IR (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3460, 3200 2940, 2880, 1620, 1600, 1520, 1460, 1400, 1330, 1280, 1240, 1150, 1080, 1040, 850, 795 cm<sup>-1</sup>

*3-Methoxyestra-1,3,5(10)-triene-16-on (6)*<sup>4</sup>. A solution of hydroxy-tosylate (5) (0.6 g) in 95% ethanol (120 ml) and 1 mol/dm<sup>3</sup> potassium hydroxyde (120 ml) was stirred under reflux for 30 min. After dilution with water (120 ml), the reaction mixture was concentrated *in vacuo* to give a solid residue (0.32 g) which, upon recrystallization from methanol, afforded (6), m.p. 129-130° (lit.<sup>4</sup> 124-125°) [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -38.12° (chl. c = 1). Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: C, 80.24; H, 8.51; Found: C, 80.04; H, 8.47%. <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18), 3.79 (3H, s, CH<sub>3</sub>O-), 6.65 (1H, fs, H-4), 6.70 (1H, dd, J<sub>1</sub> = 8Hz, J<sub>2</sub> = 2.5Hz, H-2), 7.17 (1H, d, J = 8Hz, H-1).

<sup>13</sup>C NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) are listed in the Table.

IR (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3000, 1750, 1620, 1580, 1500, 1270, 1160, 1000, 830, 780 cm<sup>-1</sup>.

\*

*Acknowledgement.* The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Found for financial support.

## ИЗВОД

### 16-ОКСО-СТЕРОИДИ. СИНТЕЗА 1,3,5(10)-ЕСТРАТРИЕН-3-ОЛ-16-ОН-3-МЕТИЛЕТРА

МИРЈАНА БРАЛОВИЋ

*Инститийуй за хемију, технолојију и металургију, Београд*

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ и СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитет у Београду*

Разрађена је синтеза за добивање 16-оксо-стероида у естрогеној серији полазећи од естрон-3-метилетра. Добивени 1,3,5(10)-естратриен-3-ол-16-он-3-метилетар је полазна супстанца за даљу синтезу стероидног алкалоида типа соланидина (формирање прстена Е и F), кондензацијом са 5-метил-пиридил-2-алдехидом и циклизацијом добивеног пиколинилиден деривата методом хидрогенизације под притиском од 30 atm (H<sub>2</sub>/Pd/C).

(Примљено 4. маја 1984)

\*Most probably two overlapped doublets originating from diastereomeric diols.

## REFERENCES

1. M. Stefanović, I. V. Mićović, D. Jeremić, D. Miljković; *Tetrahedron* **28**, 2609 (1970); M. Stefanović, I. V. Mićović, D. Jeremić, D. Miljković; *Glas CCLXX-VII of Serbian Academy of Sciences and Arts* **33**, 59 Beograd (1970); I. V. Mićović, D. Miljković, M. Jaredić, M. Stefanović; *Glasmik Hem. društva Beograd* **38**, 287 (1973); V. M. Kolb, M. Stefanović; *Ibid.* **38**, 275 (1973); M. Stefanović, V. M. Kolb, *Bull., Acad. Serbe. Sci., Arts.* **54(14)**, 29 (1976)
2. L. Fieser, M. Fieser, „Steroide”, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961. pp. 935–988
3. Lasdon Foundation, *Inc. Brit.* 813,333, May 13, 1959
4. M. Huffman, M. H. Lott, A. Tillotson, *J. Biol. Chem.* **217**, 107 (1955)
5. V. V. Kane, V. Singh, A. Martin, D. Doyle, *Tetrahedron*, **39**, 345 (1983); D. Varesch, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. France* **67** (1965)
6. D. G. Morris, *Chem. Soc. Revs.* **11**, 397 (1982)
7. D. Miljković, J. Petrović, *J. Org. Chem.* **42**, 2101 (1977)
8. M. N. Huffman, H. H. Darby, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 150 (1944)
9. J. C. Sheehan, R. A. Coderre, P. A. Cruickshank, *Ibid.* **75**, 6231 (1953)
10. M. N. Huffman, M. H. Lott, *J. Biol. Chem.* **213**, 343 (1955)
11. „Steraloids” Inc., U.S.A., 1980
12. R. O.C. Norman, „Principles of Organic Synthesis”, Methuen and Co. Ltd. and Science Paperbacks 1970
13. T. A. Wittstruck, K. I. H. Williams, *J. Org. Chem.* **38**, 1542 (1973)
14. J. W. Blunt, J. B. Stothers, *Org. Magnetic Res.* **9**, 439 (1977) and the refs. therein.



FLUORESCENT PROPERTIES OF SOME NEW BISBENZOTHAZOLYL-  
 FURANS\*

VESNA TRALIĆ-KULENOVIĆ, LELJA FIŠER-JAKIĆ and  
 BORIS KARAMAN

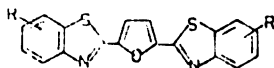
*Institute of Textile and Clothing, Faculty of Technology, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

(Received 16 May, 1983)

Some derivatives of 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furans have been synthesized and their fluorescent properties studied. The new substituted compounds as well as the unsubstituted parent bisbenzothiazolylfuran exhibit fluorescence with emission maxima in the visible region between 408 and 525 nm. The intensity of fluorescence is greater in acetic acid than in ethanolic solutions.

As a part of our studies of 2-furylbenzothiazoles<sup>1,2</sup> searching for organic luminophores, in the present work we turned our attention to a number of substituted 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furans. Earlier investigations have shown that some vinylogs of 2,5-bisbenzothiazolylfurans and thiophenes<sup>3</sup> are coloured compounds with electronic spectra like typical bisdyes and that numerous derivatives of benzazoles<sup>4</sup> exhibit fluorescent properties and are useful as optical brighteners. Our examination of 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furan (I)<sup>5,6</sup> showed that this compound is also fluorescent and this prompted us to attempt a synthesis of some derivatives of the parent compound I and to study their UV absorption and fluorescence emission spectra.

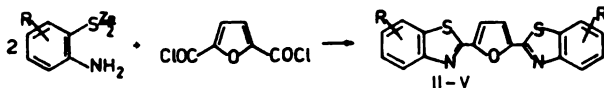
TABLE I. Substituted 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furans



No	R	Reaction time (min)	Yield (%)	M. p. (°C)	Formula Molecular mass	Anal.	Calcd.
						C%	found N%
II	5-CH <sub>3</sub>	120	24	300	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> 362.46	66.27 66.60	7.73 8.01
III	7-CH <sub>3</sub>	60	40	204- 206	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> 362.46	66.27 59.96	7.73 7.51
IV	5-OCH <sub>3</sub>	90	58	239- 240	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 394.46	60.90 60.54	3.58 3.71
V	6-OCH <sub>3</sub>	120	26	239	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 394.46	60.90 61.12	3.58 3.83
VI	6-NO <sub>2</sub>	30	40	290	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> 424.41	50.94 51.22	13.20 13.43

\* Taken in part from the M. Sc. Thesis of V. Tralić-Kulenović

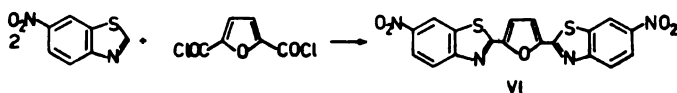
All 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furans except the nitroderivative (Table I) were synthesized by some modifications of known procedures<sup>6,7</sup> from 2,5-furandicarboxylic acid dichloride and Zn-salts of corresponding *o*-aminothiophenols according to Scheme 1.



Scheme 1

R = H (I), 5-CH<sub>3</sub> (II), 7-CH<sub>3</sub> (III), 5-OCH<sub>3</sub> (IV), 6-OCH<sub>3</sub> (V)

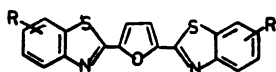
The nitroderivative was prepared according to Scheme 2 by the modified procedure<sup>8</sup> from 6-nitrobenzothiazole and 2,5-furandicarboxylic acid dichloride.



Scheme 2

The products were characterized by elemental analysis, UV, IR and NMR spectra (Tables I and II). The characteristic UV absorption maxima are in the 350–395 nm region, and the characteristic bands in IR spectra<sup>6</sup> are those at 905 and 1480 cm<sup>-1</sup>. In <sup>1</sup>H NMR spectra the signals of CH<sub>3</sub> groups located as singlets at 2.6 ppm and OCH<sub>3</sub> groups located as singlets at 3.9 ppm proved to be most useful.

TABLE II. UV absorption and fluorescence emission spectra of 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)furans



No	R	UV spectrum $\lambda_{\max}$ (nm)		Fluorescence spectrum $\lambda_{\max}$ (nm)	
		in ethanol	in acet. acid***	in ethanol	in acet. acid
I	H*	207, 288, 373**	380	408	413
				430	438
				460 (sh)	463 (sh)
II	5-CH <sub>3</sub>	215, 360, 380**	385	415	418
				435	445 (sh)
				462 (sh)	475
III	7-CH <sub>3</sub>	209, 292, 377**	382	411	413
				434	443
					463
IV	5-OCH <sub>3</sub>	212, 295, 390**	402	433	435 (sh)
				453	525
V	6-OCH <sub>3</sub>	217, 375, 390**	400	435	435 (sh)
				458	525
VI	6-NO <sub>2</sub>	220, 253**	400	no fluorescence	470

\* Previously described, see ref. 5. \*\* Excitation maximum \*\*\* Excitation maxima only

It was found that all prepared compounds are fluorescent with emission spectra similar to the fluorescent spectrum of bisbenzoxazolythiophene<sup>9</sup> exhibiting one or more maxima in the range from 408 to 458 nm taken in ethanol, and between 410 and 525 nm taken in acetic acid (Table II). As expected the substituents and solvent have an influence on the fluorescence (Figs 1-3).

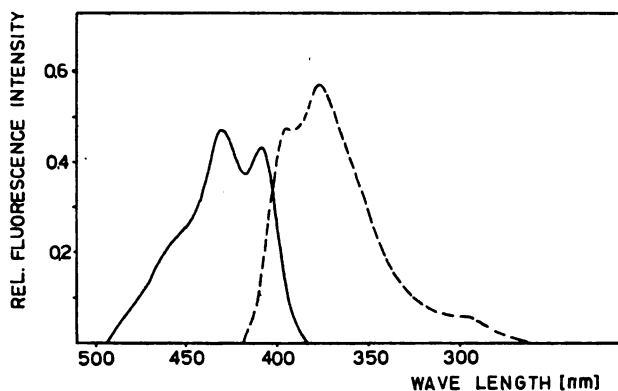


Fig. 1. Absorption (---) and fluorescence emission (—) spectrum of 2,5-bis(2-benzothiazolyl)-furan (I)

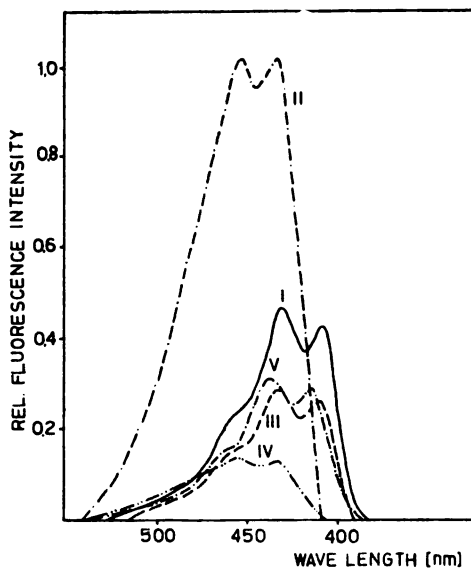


Fig. 2. Fluorescence emission spectra in  $10^{-6}$  molar ethanolic solutions of compounds I (—), II (---), III (---), IV (---), V (---).



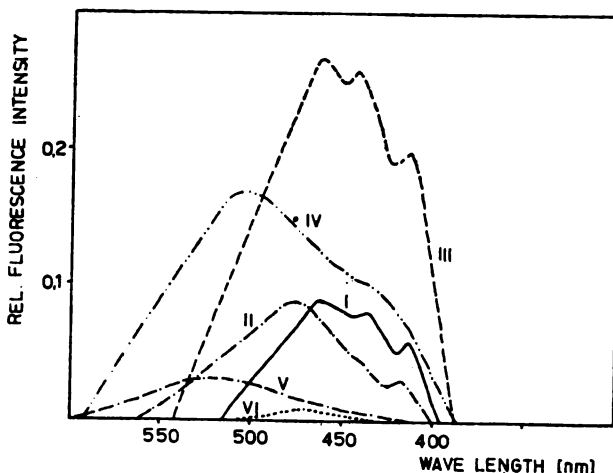


Fig. 3. Fluorescence emission spectra in  $10^{-7}$  molar acetic acid solutions of compounds I (—), II (— · — ·), III (---), IV (— · · — ·), V (— · — · — ·), VI (·····).

The influence of the electron-donating 6-methoxy group in V is demonstrated by a strong fluorescence emission in ethanol, *ca* 4 times more than that of the parent bisbenzothiazolylfuran, accompanied by a bathochromic shift of the emission maximum. The 6-nitrosubstituted compound VI with the electron accepting group in ethanolic solution does not exhibit fluorescence at all and is only slightly fluorescent in acetic acid solution.

### EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. IR spectra were obtained in KBr discs using a Perkin-Elmer M-297 spectrometer. UV spectra were recorded on a Hitachi Perkin-Elmer 124 spectrometer in ethanolic solutions.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Jcol J. M. M. - F. x-100 FT spectrometer in deuteriochloroform with TMS as internal reference. Fluorescence spectra were determined with a Perkin-Elmer 204 spectrofluorimeter in  $10^{-6}$  molar ethanolic and  $10^{-7}$  molar acetic acid solutions at room temperature.

#### *General procedure for the preparation of substituted bisbenzothiazolylfurans (II-V)*

The substituted bisbenzothiazolylfurans (II-V) (Table I) were prepared by heating at the boiling point a glacial acetic acid solution of freshly prepared 2,5-furandicarboxylic acid dichloride<sup>10</sup> and corresponding Zn salt of substituted *o*-aminothiophenol. After standing overnight the precipitated crude products were isolated by filtration and purified by crystallization from appropriate solvents. The analytically pure compounds were obtained by crystallization from dimethylformamide.

#### *Preparation of 2,5-bis-(5-methyl-2-benzothiazolyl)furan (II)*

Reaction of 2,5-furandicarboxylic acid dichloride (2.3 g, 0.012 mol) and Zn salt of 2-amino-4-methylbenzenethiol<sup>11</sup> (2.6 g, 0.008 mol) in 34 ml acetic acid yielded 0.8 g of crude product II. After digestion with water and recrystallization from dil. acetic acid 0.7 g (24%) of product II was obtained. An analytically pure sample of 2,5-bis-(5-methyl-2-benzothiazolyl)furan (II) with m.p.  $300^\circ$  was obtained after recrystallization from dimethylformamide.

#### *Preparation of 2,5-bis-(7-methyl-2-benzothiazolyl)furan (III)*

The solution of 2,5-furandicarboxylic acid dichloride (1.1 g, 0.0053 mol) and Zn-salt of 2-amino-6-methylbenzenethiol<sup>11</sup> (2.3 g, 0.007 mol) in 34 ml acetic acid yielded 2.4 g (90%)

of crude crystalline product III. After crystallization from dil. acetic acid and from dimethylformamide an analytically pure sample of 2,5-bis-(7-methyl-2-benzothiazolyl)furan (III) with m.p. 204–206° was obtained.

*Preparation of 2,5-bis-(5-methoxy-2-benzothiazolyl)furan (IV)*

Refluxing 2,5-furandicarboxylic acid dichloride (0.7 g, 0.0039 mol) and Zn-salt of 2-amino-4-methoxybenzenethiol<sup>11</sup> (1.75 g, 0.004 mol) in 12 ml acetic acid a brown crude product was obtained. After digestion with water and crystallizations from acetic acid 0.9 g (58%) of 2,5-bis-(5-methoxy-2-benzothiazolyl)furan (IV) with m.p. 242° was precipitated. A pure sample melting at 239–240° was obtained after crystallization from dimethylformamide.

*Preparation of 2,5-bis-(6-methoxy-2-benzothiazolyl)furan (V)*

The solution of 2,5-furandicarboxylic acid dichloride (0.57 g, 0.0029 mol) Zn-salt of 2-amino-5-methoxybenzenethiol<sup>11</sup> and 10 ml acetic acid after refluxing, and standing overnight yielded a brown crude product which was digested with water and recrystallized twice from dil. acetic acid. The obtained 2,5-bis-(6-methoxy-2-benzothiazolyl)furan (V) (0.3 g, 26%), after recrystallization from dimethylformamide melted at 239°.

*Preparation of 2,5-bis-(6-nitro-2-benzothiazolyl)furan (VI)*

A solution of 6-nitrobenzothiazole<sup>12</sup> (1.5 g, 0.0083 mol) and potassium hydroxide (1 g) in 11 ml ethanol was refluxed 30 min, poured into 30 ml water and the mixture was acidified with hydrochloric acid. The precipitated product was filtered by suction, and after drying dissolved in 5 ml of pyridine. To the obtained solution 2,5-furandicarboxylic acid dichloride (3.5 g, 0.018 mol) was added, the mixture was heated 30 min on a steam bath and then poured in dil. hydrochloric acid. The precipitated solid was filtered off and dissolved in a mixture containing dimethylformamide (8 ml), ethanol (15 ml) and concd. hydrochloric acid (14 ml). After heating 30 min on a steam bath the mixture was poured into water. The crude product after recrystallization from acetic acid yielded 1.4 g (40%) of 2,5-bis-(6-nitro-2-benzothiazolyl)furan (VI). After three additional recrystallizations from nitrobenzene and washing the crystals with ether, pure product with m.p. 290° was obtained.

\*

*Acknowledgements.* The financial support of the Selfmanagement Communities for Scientific Research of S.R. Croatia is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Mrs Zvezdana Lazarević for recording the fluorescence spectra.

I Z V O D

FLUORESCENTNA SVOJSTVA NEKIH NOVIH  
BISBENZOTHAZOLILFURANA

*Institut za tekstil i odjeću Tehnološkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu,  
41000 Zagreb*

Sintetizirani su do sada neopisani derivati 2,5-bisbenzotiazolilfurana i ispitivana su njihova fluorescentna svojstva. Pokazalo se da su svi supstituirani spojevi kao i matični nesupstituirani bisbenzotiazolilfuran fluorescentni s maksimumima emisije koji leže u vidljivom području između 408 i 525 nm. Intenziteti fluorescencije ovise o otapalu u kojem su snimani spektri i znatno su veći u octeno kiselim nego u etanolnim otopinama.

(Priljeno 16. maja 1983)

## REFERENCES

1. L. Fišer-Jakić, B. Karaman, K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **53**, 69 (1980)
2. L. Fišer-Jakić, K. Jakopčić, *Ibid.* **54**, 245 (1981)
3. a) M. Yu. Kornilov, E. M. Ruban, V. N. Fedchuk, *Zh. Org.Khim.* **9**, 2577 (1973)  
b) M. Yu. Kornilov, E. M. Ruban, E. V. Starinskaya, V. N. Fedchuk, *Ukr.Khim. Zh.* **40**, 503 (1974)
4. a) J. Liebscher, H. Hartmann, *Prakt. Chem.* **318**, 731 (1976)  
b) J. Pauchard, A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **61**, 142 (1978)  
c) A. Knierzinger, O. S. Wolfbeis, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 225 (1980)  
d) L. Sch. Afanasiadi, I. N. Tup, B. M. Bolotin, *Khim. Geterocikl. Soed.* **390** (1980)  
e) E. M. Vernigor, U. K. Schaleav, E. A. Lukyanets, *Ibid.* 463 (1981)
5. V. Fărcașan, I. Balazs, *Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem.* **13**, 123 (1968)
6. D. Petrova, K. Jakopčić, *Prilozi Ed. Maked. Nauk (Skopje)*, **6**, 43 (1973)
7. A. I. Kiprianov, A. A. Shulezhko, *Zh. Obsch.Khim.* **34**, 3932 (1964)
8. V. Fărcașan, F. Paiu, C. Iușan, *Studia Univ. Babes-Bolyai, Chem.* **1**, 15 (1977)
9. Z. Seha, C. D. Weis, *Helv. Chim. Acta* **63**, 413 (1980)
10. E. Pretsch, D. Ammann, H. F. Osswald, M. Guggi, W. Simon, *Ibid.* **63**, 191 (1980)
11. R. H. B. Galt, J. D. Loudon, *J. Chem. Soc.* 885 (1959)
12. E. R. Ward, W. H. Poesche, *Ibid.* 2825 (1961).

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF PROTONATION  
PROCESSES OF  $\alpha$ -BENZILMONOXIME AND 4,4'-DIMETHOXYBEN-  
ZILMONOXIME IN ACIDIC AND STRONGLY ACIDIC MEDIA

NADA U. PERIŠIĆ-JANJIĆ, DUŠAN A. MILJKOVIĆ and  
JULIJANA A. PETROVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Veljka Vlahovića 2, YU-21000  
Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 10 April 1984)

Protonation processes of  $\alpha$ -benzilmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in acidic media were investigated in the presence of perchloric and sulphuric acids. Protonation constants were determined. Effects of substituents on the protonation process were discussed and the corresponding ionic forms of oximes are proposed depending on media acidity.

Monoximes of  $\alpha$ -dicarbonyl compounds represent the group of organic reagents applicable for spectrophotometric and extraction spectrophotometric determination of metal ions<sup>1,2</sup>.

Investigations described in the chemical literature so far have been mainly devoted to oxime reactions with metals, identification of the obtained complexes, as well as to the possibilities of their analytical application<sup>1-5</sup>. Considerably smaller attention has been paid to ionic forms of oximes both in acidic and basic media<sup>2,6,7</sup>. Since for the characterization of complexes and the conditions of their formation it is necessary to have knowledge of oxime characteristics either in basic or acidic media, our investigations were directed to the study of the behaviour of  $\alpha$ -benzilmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in acidic media.

#### EXPERIMENTAL

$\alpha$ -Benzilmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime investigated in this work were synthesized according to the standard procedure<sup>8,9</sup>. Spectrophotometric recordings have been carried out by Varian Cary 219, Zeiss UV - Vis Specord. pH was measured on a pH-meter Radiometer 22.

Perchloric acid used was *p.a.* 70%, Kemika, Zagreb, and sulphuric acid was *p.a.* 97% Kemika, Zagreb. All other chemicals used for these investigations were of *p.a.* purity grade. Stock solutions of oximes were prepared in absolute eth: nol with a concentration of  $2 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Ionic forms of the oximes were studied by following the changes in their absorption spectra as a function of media acidity.

Figure 1 represents absorption spectra of  $\alpha$ -benzilmonoxime in absolute ethanol and water ( $c = 3.2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>), as well as in aqueous solutions of perchloric acid ( $c = 1-3$  mol/dm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub>). For the solution of  $\alpha$ -benzilmonoxime in ethanol, absorption maxima appeared

at 215 nm and 250 nm. With an increase of water content in the solution absorption maxima shifted toward shorter wavelengths for about 10 nm (Fig. 1). For solutions with an acidity of up to  $3 \text{ mol/dm}^3$  for  $\text{HClO}_4$ , i.e.  $4 \text{ mol/dm}^3$  for  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , absorption maxima appear at the same wavelengths (205 nm and 256 nm).

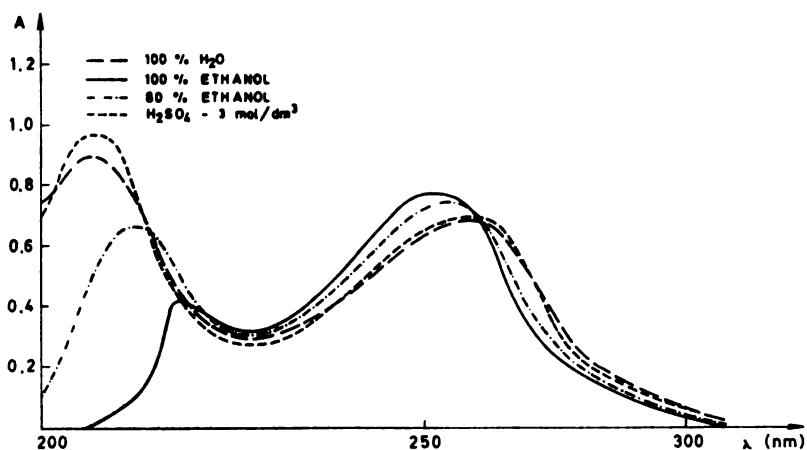


Fig. 1. Absorption spectra of  $\alpha$ -benzilmonoxime in aqueous solution and in absolute ethanol ( $C = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ )

In the solution of 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in absolute ethanol, characteristic absorption maxima appear at 219 nm and 277 nm. With increase of water content in the solution i.e. with increase of solution acidity, another two absorption maxima appear at 206 nm and 295 nm. They are present even in acidic media up to  $3 \text{ mol/dm}^3$  of  $\text{HClO}_4$ , i.e.  $4 \text{ mol/dm}^3$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with increased absorption intensity (Fig. 2).

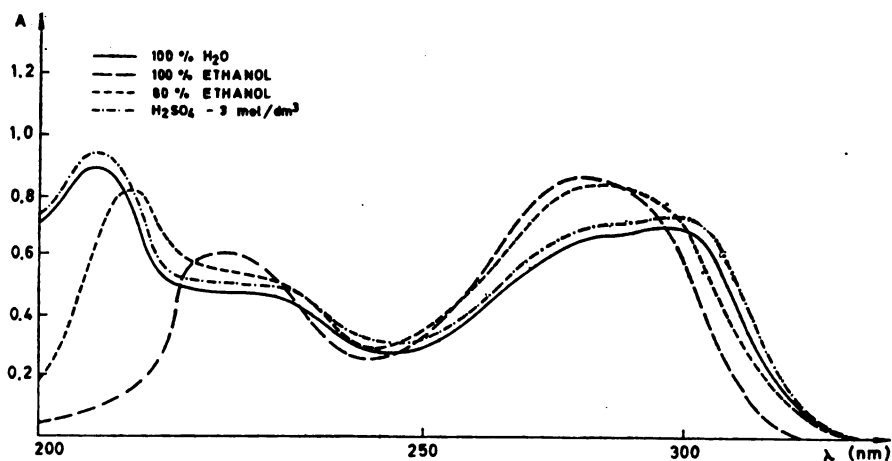


Fig. 2. Absorption spectra of 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in aqueous solution and in absolute ethanol ( $C = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ )

Spectra of the oximes taken for the solutions of higher acidity ( $3\text{--}10 \text{ mol/dm}^3$  for  $\text{HClO}_4$ , i.e.  $4\text{--}12 \text{ mol/dm}^3$  for  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) show a decrease of absorbance at the absorption maximums

256 nm for  $\alpha$ -benzilmonoxime and at 277 nm for 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime (oxime spectra in pure water), as well as new maxima appear at 280 nm and at 323 nm, respectively (Figs. 3 and 4).

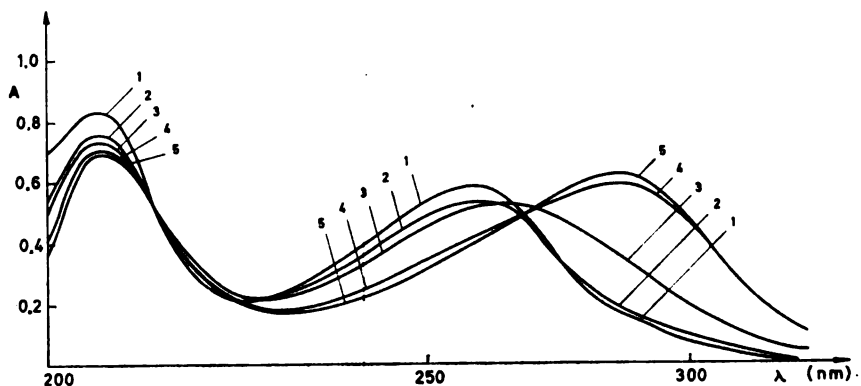


Fig. 3. Absorption spectra of  $\alpha$ -benzilmonoxime in aqueous solutions ( $C = 3.2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) at different concentrations of perchloric acid: 1 - 2 mol/dm<sup>3</sup>; 2 - 5 mol/dm<sup>3</sup>; 3 - 7 mol/dm<sup>3</sup>; 4 - 9 mol/dm<sup>3</sup>; 5 - 10 mol/dm<sup>3</sup>

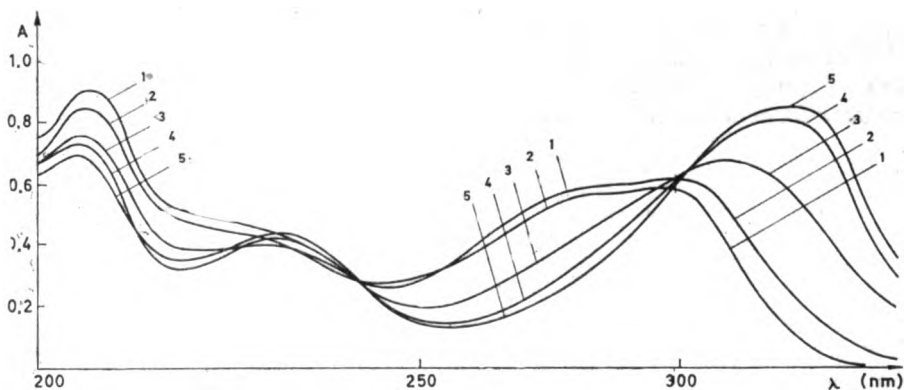


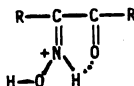
Fig. 4. Absorption spectra of 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in aqueous solutions ( $C = 3.2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) at different concentrations of sulphuric acid: 1 - 3 mol/dm<sup>3</sup>; 2 - 5 mol/dm<sup>3</sup>; 3 - 6 mol/dm<sup>3</sup>; 4 - 9 mol/dm<sup>3</sup>; 5 - 10 mol/dm<sup>3</sup>.

## RESULTS AND DISCUSSION

The observed small changes in absorption maxima of the corresponding oximes in water and ethanol can be attributed to an expected solvent influence on the position and the intensity of such absorption maxima. Namely, it is well known<sup>13</sup> that by increasing of solvent polarity  $n - \pi^*$  transition bands are shifted towards shorter wavelengths, while  $\pi - \pi^*$  transition bands are shifted towards longer wavelengths. Also, it is well known that more polar chromophoric compounds are more sensitive towards solvent polarity than nonpolar compounds<sup>13</sup>. Both is true in our case for the examined oximes in water and ethanol.

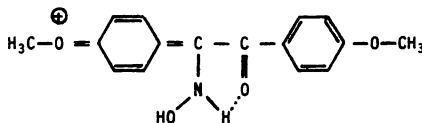
Another possible, but considerably less probable explanation could be based on an assumption that the examined oximes exist in *s-cis*  $\rightleftharpoons$  *s-trans* conformational equilibrium which is dependent on solvent polarity (water or ethanol).

On the other hand, in strongly acidic media absorption spectra of the examined oximes show greater changes related to the corresponding spectra obtained in pure water (moderately acidic media) thus indicating a process which must be due to the protonation of monoximes. The new absorption maximum has appeared, shifted for about 30 nm to longer wavelengths from the characteristic absorption maximum in pure water. Most probably, this protonation process involves the formation of the ion of the following structure:



Thereby we suppose a relatively strong *intramolecular* hydrogen bonding with the vicinal carbonyl oxygen atom. In this way a stable quasi-five-membered cyclic system is formed, involving an additional stabilization of the protonated form of benzilmonoxime and its derivatives.

Proton bonding to the nitrogen atom of benzilmonoxime and its derivatives is in agreement with the known basicity order of functional groups. In the case of 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime due to the positive resonance effect of the  $\text{CH}_3\text{O}$  - group in *para*-position, the protonation process is facilitated, and the protonated form is additionally stabilized due to the following resonance structure:



The structure, mentioned before, does not appear in the case of unsubstituted  $\alpha$ -benzilmonoxime.

Following the absorbance changes depending on media acidity at absorption maxima, enables the construction of S-shaped curves, given in Fig. 5. From the data of spectrophotometric measurements, presented by S-shaped curves, protonation constants for  $\alpha$ -benzilmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime were calculated by the equation:

$$\log K_p = \log \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} + nH_0,$$

under the condition of  $n = 1$ , whereas  $[\text{HB}^+]$  and  $[\text{B}]$  are the concentrations of protonated and unprotonated oxime forms, while  $H_0$  is the Hammett acidity function<sup>12</sup>. The value of the concentration ratios of protonated and unprotonated oxime forms has been determined from the known spectrophotometric condition<sup>10,11</sup>:

$$\frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} = \frac{A - A_m}{A_s - A}$$

where  $A_m$  is the absorbance of the sample containing 100% of the unprotonated form on the wavelength of absorption maximum,  $A_s$  is the absorbance of the sample

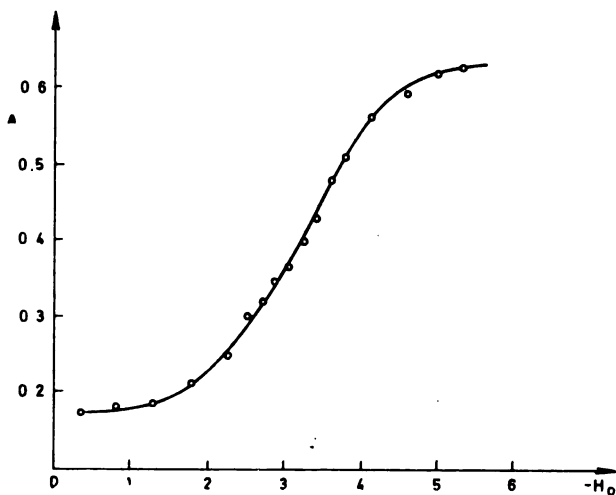


Fig. 5. S-shaped curve: Absorbance change as a function of acidity.  $\alpha$ -Benzilmonoxime,  $\text{HClO}_4$ ,  $\lambda = 280 \text{ nm}$

containing 100% of the protonated form on the same wavelength,  $A$  is the absorbance of the sample at the given acidity  $H_0$ , on the same wavelength.

Results obtained for the protonation constants are given in Table I.

TABLE I. Protonation constants values  $\log K_p$

		$\lambda = 256 \text{ nm}$	$\lambda = 280 \text{ nm}$	$\lambda = 310 \text{ nm}$
$\alpha$ -benzilmonoxime	$\text{HClO}_4$	-3.31	-3.33	-3.27
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-3.37	-3.35	-3.39
	mean value $\log K_p = -3.34 \pm 0.05$			
		$\lambda = 277 \text{ nm}$	$\lambda = 323 \text{ nm}$	$\lambda = 350 \text{ nm}$
4,4'-dimethoxybenzilmonoxime	$\text{HClO}_4$	-2.13	-2.17	-2.31
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2.20	-2.12	-2.30
	mean value $\log K_p = -2.20 \pm 0.09$			

From the graphical dependence  $\log ([\text{HB}^+]/[\text{H}])$  on  $H_0$ , the number of protons bonded in the course of this protonation process was calculated to be  $1.0 \pm \pm 0.3$ . As it is seen from the values given in Table I, protonation of 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime occurred in less acidic media in contrast to  $\alpha$ -benzilmonoxime, which can be explained by the effect of the two present  $\text{OCH}_3$  groups. It is necessary to point out that although this protonation process occurred in strongly acidic media, oxime fragmentation has not been observed. The process is reversible, so that the dissociation process for the protonated form and its transformation into the neutral form, also can be followed spectrophotometrically.



## ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА ПРОТОНАЦИЈЕ  
 $\alpha$  - БЕНЗИЛМОНОКСИМА И 4,4' - ДИМЕТОКСИБЕНЗИЛМОНОКСИМА У  
КИСЕЛОЈ И ЈАКО КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ

НАДА У. ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ, ДУШАН А. МИЉКОВИЋ и ЈУЛИЈАНА А. ПЕТРОВИЋ

*Институт за хемiju, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду,  
Велка Влаховића 2, 21 000 Нови Сад*

Испитивани су процеси протонације  $\alpha$  - бензилмоноксима и 4,4' - диметоксибензилмоноксима у присуству перхлорне и сумпорне киселине. Одређене су константе протонације. Дискутован је утицај супституената на процес протонације и предложени су, зависно од киселости средине, одговарајући јонски облици оксима.

(Примљено 10. априла 1984)

## REFERENCES

1. R. B. Singh, R. S. Garg, R. P. Singh, *Talanta* **26**, 425 (1979)
2. B. Egneus, *Ibid.* **19**, 1387 (1972)
3. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Revs* **13**, 1 (1974)
4. J. Császár, K. Fügedi, *Acta Chim. Hung.* **32**, 63 (1962)
5. P. M. Dhadke, B. C. Holdar, *J. Indian Chem. Soc.* **56**, 461 (1979)
6. V. I. Shlionskaya, T. I. Tikhvinskaya, A. A. Biryukov, *Vestn. Mosk. Univ., Khimia* **3**, 337 (1970)
7. B. Egneus, *Anal. Chim. Acta* **43**, 53 (1969)
8. F. J. Welcher, „*Organic Analytic Reagents*”, Vol. III, D. Van Nostrand, New York 1955, p. 273
9. W. Tadros, L. Ekladius, A. Badie-Sakla, *J. Chem. Soc.* 2351 (1954)
10. A. Muk, S. Radosavljević, *Croat. Chem. Acta* **39**, 1 (1967)
11. N. U. Perišić-Janjić, A. A. Muk, V. Canić, *Anal. Chem.* **43**, 798 (1973)
12. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2421 (1932)
13. E. Stern, J. C. Timmons, „*Elektronnaya absorbtionnaya spektroskopiya v organicheskoi khimii*” Mir, Moscow, 1974.

## CHEMISORPTION OF CYANIDE IONS ON ADSORPTIVE — ION EXCHANGE FILTERS IMPREGNATED WITH SILVER IONS

LJUBINKA V. RAJAKOVIĆ, MILAN V. MITROVIĆ, SLAVICA M. STEVANOVIĆ and SRETEN P. DIMITRIJEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade Yugoslavia*

(Received 19 April 1983)

Multifunctional filters which unite the effects of adsorption, ion exchange and filtration are convenient for removing a large number of water pollutants. In order to broaden the application of these filters, the idea of introducing a chemical agent into the structure was developed. Specifically cyanides were sorbed onto silver-ion impregnated filters. The filters applied were made by the paper manufacturing method and consist of cellulose, cationic ion exchangers, activated carbon and the corresponding chemical agent. The chemically active substance (in the general case) can either be bound to the ion exchange resin or to activated carbon. In this work a method was developed for impregnating filters with silver ions. Also the possibilities of bonding a chemical agent to particular filter components were investigated. The characteristics of such a chemically active filter, as well as its efficiency in decreasing the concentration of cyanides in water, were determined. Chemisorption was performed in batch and chromatographic continuous systems under equilibrium and dynamic conditions. For the chromatographic continuous system a decrease in cyanide concentration was determined: for an active layer of 8 mm ( $16 \times 0.5$  mm) and a contact time of 2 s, it is better than 1000:1. The removal rate and concentration reduction of cyanides in a batch system are very low.

The problem of removing cyanide ions from water is rather complex: classical methods of adsorption and ion exchange, which are applied in the removal of most water pollutants, do not enable the removal of cyanides from water. Chemical procedures<sup>1,2</sup>: oxidation, precipitation and complexing enable partial or complete cyanide elimination. However, this is performed by a very strict control of the reaction conditions and process kinetics and the concentration of highly toxic gaseous products is substantial. All the procedures for chemically treating water polluted by cyanides<sup>3,4</sup> require several operations, so they cannot be applied in simple water purification systems.

In this work the removal of cyanide ions was performed by a procedure which unites the effects of adsorption, ion exchange, precipitation and removal of the formed precipitate by filtration. Complex reactions combined into a simple system, where the effects are complemented, are attained by bonding cyanide ions onto adsorptive ion exchange filters impregnated with silver ions.

The adsorptive ion exchange filter was made by the paper manufacturing method from four components: cationic resin in the  $H^+$  form (Amberlite IRC-120), anionic resin in the  $OH^-$  form (Amberlite IRA-410), activated carbon and cellulose. The procedure for manufacturing these filters was previously described<sup>5,6</sup>. These

filters have excellent removal characteristics for a large number of pollutants, but they are not efficient enough for cyanides.

By introducing a chemical agent into the filter structure the applicability of active filtration is extended to removing specific pollutants, including cyanides.

Through a series of preliminary experiments, the ionic bonded silver was chosen as the chemically active substance which removes cyanides and positively influences the adsorptive and other characteristics of the filter. Ionic silver with cyanides forms the almost insoluble AgCN and the complex soluble  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



The silver ion can be bonded either to the cationic resin or to activated carbon, which has been experimentally confirmed. Analogous results were obtained by bonding silver to the completed filter paper, or to particular components in the course of manufacturing the filter.

The precipitate and the complex compound, as experiments have shown, remain in the filters. By bonding silver to one of the filter components, the operation of adding silver salts to water, in the classical procedure, is avoided, as well as mixing, precipitation, precipitate removal and excess silver removal.

## EXPERIMENTAL

Experiments were carried out with *p.a.* grade reagents and distilled water, except in the case of paper production, when technical raw materials were used.

For qualitative detection of cyanides in the investigated solutions, paper saturated with barbituric acid, pyridine and chloroamine T was used. (Sensitivity:  $4 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  cyanide)<sup>1,7</sup>.

The quantitative determination of cyanides in the investigated solutions was performed by applying the Liebig method, titrating with  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$  solution (Sensitivity:  $4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  cyanide)<sup>1</sup>.

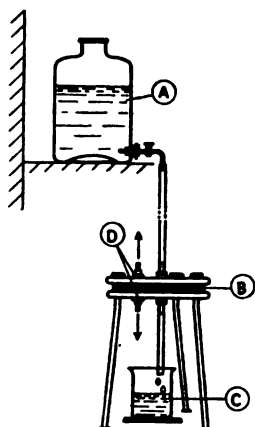


Fig. 1. Sketch of the filtration apparatus.

The lowest allowed cyanide content in drinking water is  $4 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ <sup>8</sup>. By the qualitative test cyanides were detected in filtered water with concentrations in excess of  $4 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . In this way the cyanide breakthrough point of the filter measured coincide with the concentration allowed.

For water filtration a laboratory filtration cell shown in Fig. 1 was applied. The filtration cell holds 1 to 20 layers of adsorptive ion exchange paper 0.5 mm thick. The free surface area of the filter was 147 cm<sup>2</sup>.

The cell enables operation under pressure or in vacuum. Pressures formed by a liquid column 1.5 m high and a flow rate of 1.8 dm<sup>3</sup>/h was used in all experiments.

#### *Impregnation of adsorptive-ion exchange filters with silver ions*

An adsorptive-ion exchange filter is submerged into a 0.1 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> solution for 60 s. The filter is washed with distilled water up to a negative silver reaction (to chloride ions) and dried in air. The choice of the optimum concentration of AgNO<sub>3</sub> solution and the filter submerging time was made on the basis of stoichiometric calculations and experimental checks of silver content in the impregnated filter. The purpose of impregnation was to obtain maximum concentrations of bonded silver in the layer of filter paper. The silver content in the impregnated filter was determined gravimetrically. The results of the determination are given in Table I.

#### *Determination of the capacity of the cationic resin for Ag<sup>+</sup> ions*

Three grams of dry cationic resin in the H<sup>+</sup> form were placed into a column partially filled with water. At a rate of 100 cm<sup>3</sup>/h, 250 cm<sup>3</sup> of 0.1 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> solution was passed through the column. The resin was then washed with distilled water to a negative reaction to the Cl<sup>-</sup> ion. The bonded silver was eluted by passing 250 cm<sup>3</sup> of 2 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> solution through the column. Silver was determined according to Wolhardt by the standard procedure<sup>9</sup>. The resin capacity calculated per gram of resin is given in Table I.

TABLE I. The maximum amount of silver bonded for filter and filter's active components

Substance	Amount of bonded silver (mol/g)
Filter	$1.05 \times 10^{-3}$
Cationic resin	$3.70 \times 10^{-3}$
Activated carbon	$9.90 \times 10^{-3}$

#### *Silver adsorption on activated carbon*

Three grams of activated carbon, quality used for manufacturing adsorptive — ion exchange paper, were measured. Through a column with the measured amount of activated carbon 250 cm<sup>3</sup> of 0.1 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> solution passed. By an analogous procedure as in the determination of resin capacity, the amount of silver bonded to activated carbon was determined. The results are given in Table I.

#### *Investigation of the structure of the adsorptive-ion exchange filter and ion exchange resin impregnated with silver ions*

The configuration and packing density of the fibrous elements and active particles, as well as the porosity and pore distribution of the filter, greatly influence the efficiency of water purification and filter hydrodynamic characteristics.

A qualitative picture of the filter structure was obtained by scanning electron microscopy [(SEM) JEOL-JSM-35 25 kV]. Sample preparation was performed in the standard way<sup>10</sup>, photographs 2 and 3 show the scanning results.

#### *Batch system for cyanide removal*

The possibility of removing cyanides from water in a batch process by mixing cyanide solution with the suspension of adsorptive — ion exchange filter impregnated with Ag<sup>+</sup> ions particles was investigated. To 2 dm<sup>3</sup> of  $4 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> cyanide solution 7.62 g of particle with  $8 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> silver was added, which is sufficient for the AgCN formation. The suspension was stirred occasionally.

The cyanide content was investigated in regular time intervals, taking 50 cm<sup>3</sup> samples. The result of the investigation is presented in Fig. 4, curve A.

The same procedure was carried out with beads of the cationic resin activated with Ag<sup>+</sup> ions. To 2 dm<sup>3</sup> of  $4 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> cyanide solution 4 g of cationic resin, with  $8 \times 10^{-3}$  mol Ag was added, which is sufficient for the formation of AgCN. The change in cyanide concentration in the solution vs. time was determined and presented in Fig. 4, curve B.

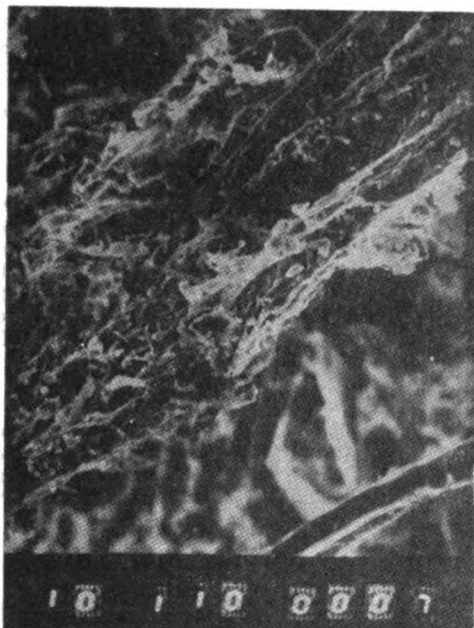


Fig. 2. Structure of the adsorptive — ion exchange filter impregnated with silver ions, the sample contains  $3.13 \times 10^{-3}$  mol of silver.

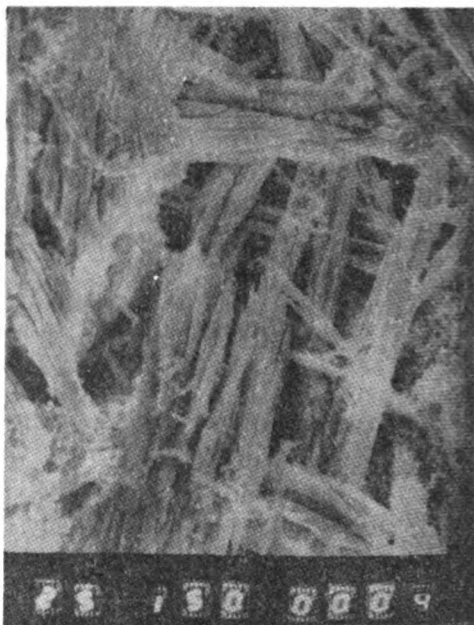


Fig. 3. Structure of the cationic adsorptive—ion exchange resin activated with silver ions, after reacting with  $100 \text{ cm}^3$  of cyanide solution concentration  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

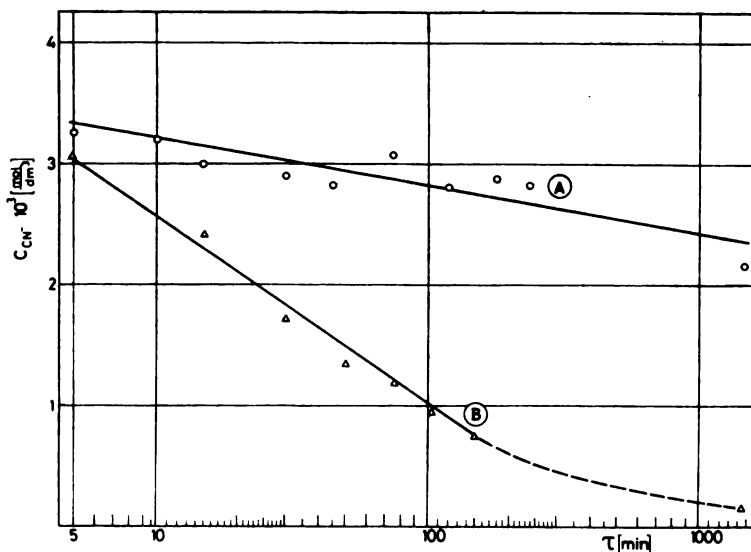


Fig. 4. The dependence of cyanide ion concentration upon reaction time in the batch system with: (A) Adsorptive-ion exchange filters impregnated with silver ions ( $m_{Ag} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ); (B) Cationic resin activated with silver ions ( $m_{Ag} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ). The initial cyanide concentration was  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $2 \text{ dm}^3$  of solution were analysed.

*Continuous flow system for removing cyanide ions*

Into a test cell sixteen layers of the adsorptive — ion exchange filter were placed, the first two being impregnated with silver ions ( $6.27 \times 10^{-3}$  mol Ag). On the basis of data concerning structure, physical and hydrodynamic characteristics of adsorptive — ion exchange filters<sup>5,6</sup>, the parameters presented in Table II which characterize the continuous system for cyanide removal, were calculated.

TABLE II. The parameters for characterization of the continuous system for cyanide removal

1. Filter surface area	147 cm <sup>2</sup>
2. Filter thickness	0.05 cm
3. Filter porosity	60%
4. Flow rate	1.8 dm <sup>3</sup> /h
5. Flux	$3.4 \times 10^{-3}$ cm <sup>3</sup> /s cm <sup>2</sup>
6. Mean retention time of cyanide ions in filter	1.78 s
7. Mean velocity of cyanide ions passing through filter	0.06 cm/s

Through the test cell, solutions of cyanide in distilled water of various concentration were filtered, the pH of the cyanide solutions being 10. Fractions of 200 cm<sup>3</sup> were taken and cyanide concentrations were determined, both qualitatively and quantitatively. The breakthrough point of the filter was determined and the change of cyanide output concentration in water, as a function of time, i.e. the volumes of passed solution, was measured. Results are presented in Table III.

TABLE III. The volume of passed solution at the characteristic points for different initial cyanide concentration

Initial cyanide concentration (mol/dm <sup>3</sup> )	Volume at breakthrough point (dm <sup>3</sup> )	Volume at saturation point (dm <sup>3</sup> )
$8 \times 10^{-3}$	2.4	7.4
$4 \times 10^{-3}$	2.6	7.8
$1 \times 10^{-3}$	5.2	10.2
$4 \times 10^{-4}$	10.8	20.4
$4 \times 10^{-5}$	80.3	—

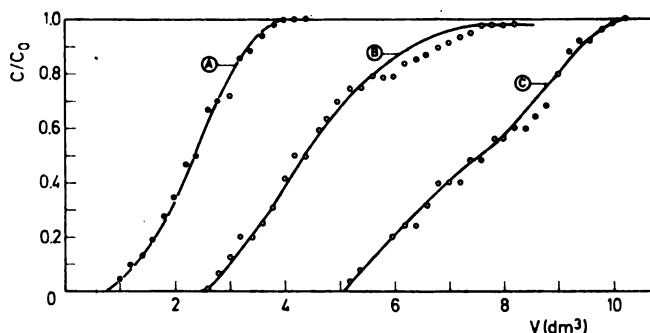


Fig. 5. The dependence of cyanide concentration change upon volume of passed solution in the continuous system. (A) Adsorptive-ion exchange filter system without chemical reaction, cyanide concentration  $4 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>; (B) System with chemical reaction, cyanide concentration  $4 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>; (C) System with chemical reaction, cyanide concentration  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Figure 5 presents the change in cyanide concentration *vs.* volume of solution filtered through the test cell. Curve A represents the characteristic S-shaped curve of a continuous sorption system with adsorptive – ion exchange filters without a chemical agent. Curves B and C present changes in cyanide concentration for the flow of cyanide solution of the same concentration through adsorptive – ion exchange filters impregnated with silver ions.

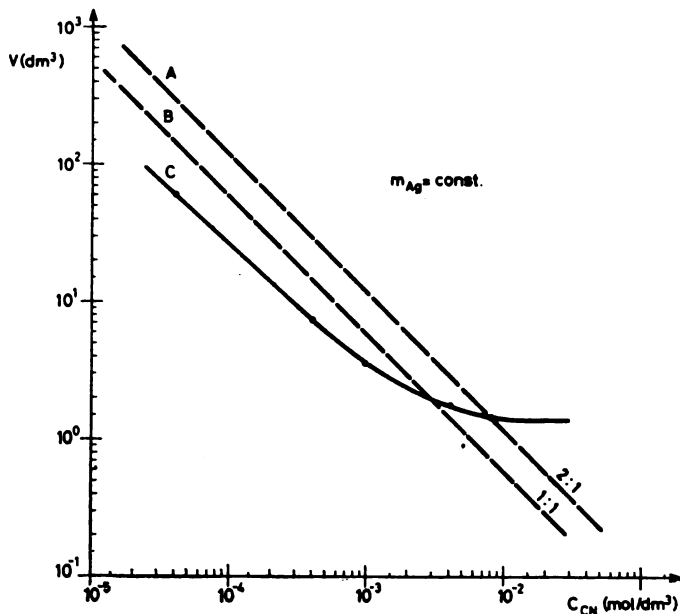


Fig. 6. The dependence of passed water without cyanide upon cyanide concentration in solution at constant silver mass in the filters. (A) Theoretical curve for the  $\text{CN}^- : \text{Ag}^+$  molar ratio 1 : 1; (B) Theoretical curve for the ratio 2 : 1; (C) Experimental curve.

The volume of the filtered solution without cyanides for a constant amount of silver in the filter is a function of cyanide concentration in the initial solution. This dependence is presented in Fig. 6 (curve C). In order to analyse the chemism of possible reactions, the same figure also presents theoretical curves of the dependence of cyanide breakthrough points assuming that in the process of chemisorption A –  $\text{AgCN}$  precipitate is formed, B –  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  complex is formed, respectively.

In all experiments pure and clear water of  $\text{pH} = 7$  was obtained, which, according to cyanide and silver contents, corresponds to drinking water standards<sup>8</sup>. The silver concentration in the water filtered before the cyanide breakthrough point, was determined by atomic absorption measurements to be  $9.2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ .

## DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The presented experimental investigations completely confirmed the basic idea of this work that by a simple procedure, which unites several physico-chemical operations, cyanide ions can be removed from water. A high ratio of 1000:1 in decreasing cyanide concentration was obtained.

Adsorptive — ion exchange filters, which remove most of the pollutants dissolved, suspended or emulsified in water, were modified by introducing a chemically active substance into the filter structure. The choice of silver ions yielded good results.

It was shown that silver mostly bonds to the cationic resin as one of the filter components. Silver adsorption on activated carbon is negligible. The presented impregnation method is fast, simple and gives reproducible results. In the process the filters do not change filtering characteristics.

By SEM analysis of the investigated filters and resins, Figs 2 and 3, it can be concluded that by the procedure of impregnating the filter and resin with silver ions, the good structural characteristics of the filter were retained and chemical reactivity attained. The structure and positions of the fibrous elements and active particles enable good porosity of the filter layer. Cellulose fibres are elongated and fibrilized which yields a satisfactory contact surface and adsorptive action. The ion exchange resin and activated carbon particles are concentrated close to the cellulose fibres due to strong adsorptive forces.

In Fig. 3 the AgCN crystals can be seen very well on the resin particles formed by the reaction of silver bonded to the cationic exchanger and cyanide ions in the solution.

By analysis of the batch system for removing cyanide ions, which actually presents only one stage of a multistage chromatographic system, it can be noted that  $\text{Ag}^+$  ions react slowly with cyanide ions (Fig. 4) both in the filter system (curve A) and with silver ions bonded to the cationic resin (curve B). It is characteristic that the cyanide removal rate, with pure resin, is greater than with resin particles in the paper. The semilogarithmic graph indicates a diffusion controlled process.

Phenomena in the batch process have not been investigated sufficiently, but it seems that the cyanide removal process by this procedure is not simple chemisorption, but a complex process which is probably diffusion controlled.

Experiments with a continuous system, with the application of an 8 mm thick filtration layer and an aqueous flux of  $3.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ s}$ , as well as for the removal of other pollutants<sup>5</sup>, have shown that the efficient removal of cyanide from water is already performed in a 1-mm high active layer, which corresponds to a mean retention time of water in the layer of about 2 s. This secures efficient filter operation for the removal of other pollutants from water, because the ion exchange capacity of the filter decreases only 1:8, while there is a minimum change in the adsorption and mechanical characteristics of the filter.

The curves presenting the change in cyanide concentration as a function of filtered water volume (Fig. 5), have a characteristic S shape, which is the property of chromatographic systems and indicate the efficiency of cyanide removal.

The chemical reaction does not considerably affect the characteristics of adsorptive — ion exchange filters, however, it significantly influences the filter capacity increase, i.e. shift of the breakthrough point. The experimentally determined volume at the breakthrough point in the system without chemical reaction is  $0.88 \text{ dm}^3$ , while in the system with chemical reaction it is  $2.6 \text{ dm}^3$ . By graphical integration of curve B in Fig. 5 the stoichiometric silver efficiency was determined to be 2.97. It was calculated as the ratio of moles of cyanide removed from the



solution and moles of silver stoichiometrically necessary for the formation of AgCN.

On the basis of experimental investigations the possible chemism of the reaction of cyanide ions with Ag<sup>+</sup> ions can be determined.

By simple analysis of the volume theoretically expected at the breakthrough point for the assumed chemism and by considering the efficiencies of adsorptive — ion exchange filters without chemical agents, the following conclusions, presented in Table IV, were made.

TABLE IV. Analysis of cyanide removal on filters due to chemical reaction with silver,  $m_{Ag} = 6.27 \times 10^{-3}$  mol

Assumed molar CN <sup>-</sup> :Ag <sup>+</sup> ratio	Volume of water at breakthrough point (dm <sup>3</sup> )			
	Cyanide concentration = $4 \times 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>		Cyanide concentration = $8 \times 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>	
	Theoretical value	Experimental value*	Theoretical value	Experimental value*
1 : 1	1.46	1.72	0.73	1.52
2 : 1	2.90		1.46	
Determined molar CN <sup>-</sup> : Ag <sup>+</sup> ratio	1 : 1		2 : 1	

\* The values in the Table are the values from Table III reduced by the efficiency of the filter without chemical reaction (0.88 dm<sup>3</sup>)

By the analysis of theoretical and experimental curves in Fig. 6, similar conclusions can be made. The experimental curve follows the theoretical curve which assumes the molar ratio CN<sup>-</sup> : Ag<sup>+</sup> to be 1 : 1 in the range of lower concentration (up to  $4 \times 10^{-3}$ ) and 2 : 1 in the range of higher cyanide concentration.

Besides these theoretical considerations, the microphotograph in Fig. 3 shows the presence of needlelike AgCN crystals on the surface of resin particles when the  $4 \times 10^{-3}$  cyanide solution was investigated.

It can be concluded that the process of cyanide removal from water consists of a consecutive desorption of Ag<sup>+</sup> ions from the resin, reaction with CN<sup>-</sup> ions, AgCN crystallization, dissolving of crystals and complexing to [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. The crystals formed or complex are quantitatively removed by filtration through other layers of the filter. When only two active layers were used without the other 14 layers, it was noted that the water was clouded.

The final shape of curve B, Fig. 5 is very indicative. For high cyanide concentrations ( $4 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), in contact with low silver concentration, which is eventually almost completely eluted from the filter, formation of the complex ion [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> is favoured. The last amount of silver does not permit complete cyanide passage through the filtration block. That is manifested by the asymptotic approach of curve B to the initial value of the solution concentration.

The high degree of silver efficiency, on the basis of the analysis presented, can be explained by the positive contribution of several factors: cyanide precipitation in the form of AgCN, cyanide complexing into the form [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, the efficiency of the anionic resin as a filter component and the effect of multi-stage ion exchange.

The influences and contributions of particular effects during cyanide removal from water on adsorptive — ion exchange filters with chemical reaction

and the explanation of equilibrium and dynamic phenomena will be the subject of our further investigations.

## ИЗВОД

## ХЕМИСОРПЦИЈА ЦИЈАНИДНИХ ЈОНА НА АДСОРПЦИОНО-ЈОНОИЗМЕЊИВАЧКИМ ФИЛТРИМА ИМПРЕГНИСАНИМ ЈОНИМА СРЕБРА

ЉУБИНКА В. РАЈАКОВИЋ, МИЛАН В. МИТРОВИЋ, СЛАВИЦА М. СТЕВАНОВИЋ и  
СРЕТЕН П. ДИМИТРИЈЕВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494,  
11001 Београд*

Мултифункционални филтери који сједињује ефекте адсорпције, јонске измене и филтрације погодни су за уклањање великог броја загађивача из воде. Идеја да се дејством хемијског агенса, уграђеног у структуру филтра, обогати и прошири њихова примена, спроведена је хемисорпцијом цијанида на филтрима импрегнисаним јонима сребра. Користени су филтри направљени техником израде хартије који се састоје од целулозе, катјонског и анјонског измењивача јона, активног угља и одговарајућег хемијског агенса. Хемијски активна супстанца (у општем случају) може бити везана или за јоноизмењивачку смолу или за активни угаљ. У раду је разрађена метода за импрегнацију филтера јонима сребра, а испитане су и могућности везивања хемијског агенса на поједине компоненте филтра. Утврђене су карактеристике таквог хемијски активног филтра као и његова ефикасност у смањењу концентрације цијанида у води. Хемисорпција је извођена у шаржном и хроматографском проточном систему под равнотежним и динамичким условима. За хроматографски проточни систем утврђен је степен смањења концентрације цијанида: за дебљину филтра ( $16 \times 0.5$  mm) од 8 mm и време контакта од 2 s, он је бољи од 1000 : 1. Брзина уклањања и степен смањења концентрације цијанида у шаржном систему су веома ниски.

(Примљено 19. априла 1983)

## REFERENCES

1. „Standard Methods”, American Public Health Association, Washington, D. C. 1980
2. F. J. Ludzack *et al.*, *Anal. Chem.* **26**, 1784 (1954)
3. W. J. Weber, Jr., „Physicochemical Processes for Water Quality Control”, Wiley — Interscience, New York 1972
4. I. J. Kolthoff, P. J. Elving, „Treatise on Analytical Chemistry”, Vol. 4, Part II, Interscience, New York — London — Sidney 1969
5. S. Dimitrijević, *Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1979
6. M. Mitrović, Lj. Vrhovac, S. Dimitrijević, D. Skala, *Hem. Ind.*, **33**, 295 (1979)
7. J. Epstein, *Anal. Chem.* **19**, 272 (1974)
8. L. L. Lur'e, „Unifitsirovannye Metody Analiza Vody”, Khimiya, Moscow 1973, p. 217
9. J. Mišović, „Uvod u Hromatografiju”, TMF, Belgrade 1981, p. 102
10. J. Goldstein, H. Jakowitz, „Practical Scanning Electron Microscopy”, Plenum Press, New York 1975.



## PHASE SEPARATION IN THE ETHYLENE-POLYETHYLENE SYSTEM AT HIGH PRESSURES. III. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THREE STRUCTURALLY DIFFERENT POLYETHYLENES\*

VOJISLAV Ž. BOGDANOVIĆ, BOJAN D. ĐORĐEVIĆ\* and ALEKSANDAR Ž. TASIĆ\*

*Petrochemical Complex, Hemijska Industrija Pančevo, YU-26000 Pančevo, and \*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 16 February 1984)

The fundamental thermodynamic properties (internal energy, enthalpy and entropy) of three different polyethylenes, LPE, BPE and HMLPE were calculated for the temperature range 413–473 K and for pressures up to 200 MPa. The obtained results indicate that the differences between investigated polyethylenes exist, even in the molten state.

For low density polyethylene, which is synthesized at high pressure and temperature, it is important to have fundamental thermodynamic properties available, and to know their dependence on temperature and pressure. Such informations are necessary for the further development of the theories of polymer solutions, as well as for the design of the main parts of the process equipment, like reactors, separators etc. The calculated data of internal energy, enthalpy and entropy at extreme conditions (pressures over 100 MPa and temperature beyond 423 K), corresponding to those which are maintained in the industrial process, are scarce. On the other hand, properties of the polyethylene samples which have been used for such calculations previously, were not taken into account completely (with regard to chain branching and molecular mass distribution). For these reasons, it is necessary to establish the procedure for calculation of fundamental thermodynamic properties for well defined polymers, to perform the computation for several structurally different polyethylenes, and to note the differences between them. Three polyethylene samples were considered (BPE, LPE and HMLPE), as was done in the previous part of this series<sup>1</sup>.

### CALCULATIONAL PROCEDURE

The purpose of this work is to obtain the numerical values of internal energy, enthalpy and entropy for three polyethylenes, and to present the differences among them, for a specified range of pressure and temperature.

For the calculation of internal energy, enthalpy and entropy the rigorous thermodynamic equations as well as the approach of Maloney and Prausnitz<sup>2,3</sup>

\*Part of this paper was presented at the IUPAC International Symposium on Macromolecules September 1980, Florence, Italy

were used. The changes of enthalpy and entropy with temperature, at atmospheric pressure, is defined by eqs (1) and (2):

$$H(T_2, 1.01325 \text{ kPa}) - H(T_1, 1.01325 \text{ kPa}) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1)$$

$$S(T_2, 1.01325 \text{ kPa}) - S(T_1, 1.01325 \text{ kPa}) = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT. \quad (2)$$

In both of these equations, it is necessary to determine the temperature dependence of the heat capacity. For polyethylene, Wunderlich and Baur<sup>4</sup> reported that the following linear equation could be used:

$$C_p = 0.3743 + 5.58 \times 10^{-4} T \quad (3)$$

The entropy can be calculated from the volumetric data by the Maxwell relation:

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_v. \quad (4)$$

The right-hand side of eq. (4) was expressed by means of the Tait equation, which could be applied for high pressure. The Tait equation of state is usually given in the form, presented by eq. (5), as was already described previously<sup>1,5</sup>:

$$1 - v/v_0 = C \ln(1 + P/B). \quad (5)$$

The constants  $C$  and  $B$  as well as the method for calculation of  $v_0$  were given earlier<sup>1,5</sup>.

Equation (5) may be rearranged to the form, which is suitable for further treatment:

$$P = B [\exp(v_0 - v/Cv_0) - 1]. \quad (6)$$

By differentiation of eq.(6) with respect to temperature, the following expression is obtained:

$$(\partial P/\partial T)_v = (P/B) (dB/dT) + (v/C) (B + P)/v_0^2 (dv_0/dT). \quad (7)$$

By substitution of the right hand side of eq.(7) into eq.(4) and by its integration, at constant temperature, one obtains:

$$S(v, T) - S(v_0, T) = (d \ln B/dT) [B(v_0 - v) - Cv_0 P] + (d \ln v_0/dT) \times [B(v_0 - v) - P(v + Cv_0)]. \quad (8)$$

In order to obtain positive values of the entropy, the reference value of 4.186 kJ/kgK was arbitrarily chosen, at 373 K and 1.01325 kPa.

Finally, by using eqs (2) and (8), the effect of temperature and pressure on the entropy could be evaluated.

The internal energy could be obtained in a similar manner. The starting point is

$$dU = TdS - PdV. \quad (9)$$

Using eqs(6) and (9), and by subsequent integration between  $v_0$  and  $v$ , at constant temperature, it follows:

$$U(v, T) - U(v_0, T) = T[S(v, T) - S(v_0, T)] + v_0 C P - B(v_0 - v). \quad (10)$$

When the values of the entropy and internal energy are known, the third thermodynamic property, enthalpy, is found from

$$H = U + Pv. \quad (11)$$

Equation (11) takes into account the effect of pressure, since  $P$  is expressed by the Tait equation (eq.6).

By using eq.(1), (10) and (11) the influence of temperature and pressure on the enthalpy and internal energy can be established. In both cases the reference value of 418.6 kJ/kg at 373 K and 1.01325 kPa was adopted.

### RESULTS AND DISCUSSION

The calculated values of internal energy, enthalpy and entropy for three structurally different polyethylenes (LPE, BPE and HMLPE) are presented in Tables I—III. In order to emphasize the influence of the structural order on the investigated thermodynamic properties, Figure 1 was chosen, indicating the differences in internal energies for the three investigated polyethylenes. Although this statement looks logical, certain disagreements are present in the published literature, concerning this phenomenon. So Chung<sup>6</sup> stated that there are no differences between linear and branched polyethylenes, comparing their compressibilities; a similar statement was noted by Bonner *et al.*<sup>7</sup> On the other hand, Kleintjens *et al.*<sup>8,9</sup>, Olabisi and Simha<sup>5</sup> and Foster *et al.*<sup>10</sup> gave very convincing evidences, concerning the differences in various properties between linear and branched polyethylenes. The calculated values in this work undoubtedly indicate that differences between various polymer structures have influence on their thermodynamic properties.

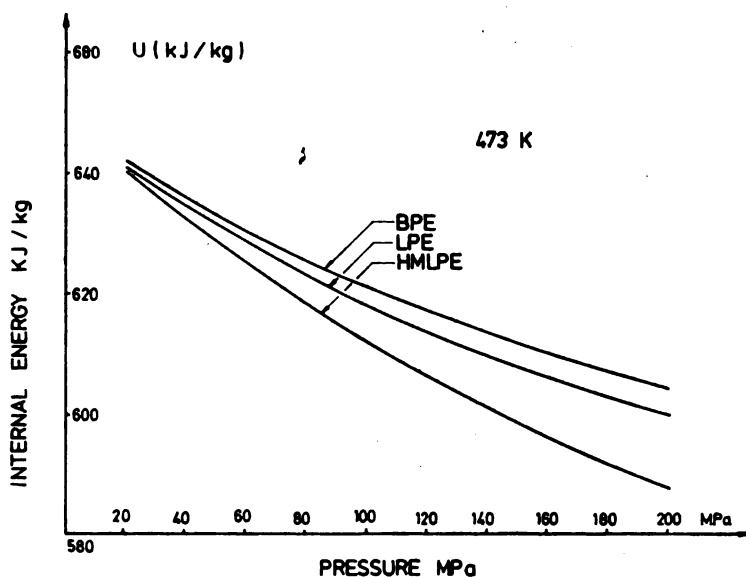


Fig. 1. Calculated internal energies of three polyethylenes.

TABLE I. Thermodynamic properties of LPE

T(K)	Pro- perty	Pressure (MPa)											
		0.10	20.26	40.53	60.79	81.06	101.32	121.59	141.85	162.12	182.38	202.65	
413	U	508.60	501.07	494.61	489.00	484.02	479.53	475.45	471.72	468.27	465.11	462.12	
	H	508.64	525.96	543.74	561.78	579.97	598.25	616.57	634.94	653.33	671.73	690.11	
	S	4.439	4.420	4.404	4.389	4.374	4.361	4.348	4.336	4.324	4.314	4.303	
423	U	531.71	523.94	517.36	511.64	506.55	501.99	497.86	494.07	490.59	487.35	484.34	
	H	531.74	549.00	566.81	584.85	603.05	621.34	639.72	658.12	676.54	694.97	713.37	
	S	4.500	4.481	4.464	4.449	4.435	4.422	4.409	4.397	4.386	4.375	4.364	
433	U	555.05	547.08	540.32	534.51	529.34	524.71	520.49	516.69	513.14	509.86	506.83	
	H	555.07	572.31	590.09	608.16	626.38	644.70	663.08	681.54	699.99	718.43	736.90	
	S	4.560	4.541	4.524	4.509	4.495	4.482	4.470	4.457	4.446	4.435	4.425	
443	U	578.61	570.41	563.52	557.57	552.33	547.66	543.38	539.51	535.93	532.63	529.55	
	H	578.64	595.82	613.60	631.66	649.92	668.30	686.69	705.18	723.65	742.16	760.06	
	S	4.619	4.596	4.583	4.568	4.554	4.541	4.528	4.517	4.505	4.495	4.484	
453	U	602.41	594.00	586.98	580.89	575.59	570.82	566.53	562.59	558.99	555.65	552.55	
	H	602.42	619.58	637.37	655.42	673.71	692.09	710.56	729.06	747.59	766.13	784.65	
	S	4.677	4.658	4.641	4.626	4.612	4.599	4.587	4.575	4.564	4.553	4.543	
463	U	626.45	617.83	610.62	604.49	599.07	594.27	589.92	585.94	582.28	578.90	575.76	
	H	626.46	643.58	661.33	679.46	697.73	716.17	734.67	753.20	771.77	790.33	808.89	
	S	4.735	4.716	4.699	4.684	4.670	4.657	4.645	4.633	4.622	4.611	4.601	
473	U	650.72	641.86	634.54	628.30	622.83	617.94	613.52	609.53	605.83	602.43	599.25	
	H	650.73	667.79	685.55	703.69	722.03	740.46	758.99	777.59	796.18	814.80	833.38	
	S	4.492	4.472	4.456	4.441	4.427	4.414	4.402	4.391	4.379	4.369	4.358	

\* U (kJ/kg), H (kJ/kg), S (kJ/kgK)

TABLE II. Thermodynamic properties of BPE

T (K)	Property	Pressure (MPa)											
		0.10	20.26	40.53	60.79	81.06	101.32	121.59	141.85	162.12	182.38	202.65	
413	U	508.61	501.52	495.51	490.36	485.81	481.80	478.17	474.87	471.71	469.13	464.63	
	H	508.64	526.55	544.91	563.53	582.27	601.04	638.96	638.96	657.92	676.86	695.82	
	S	4.439	4.422	4.406	4.391	4.379	4.366	4.355	4.344	4.333	4.323	4.314	
423	U	531.71	524.41	518.28	513.02	508.43	504.33	500.67	497.39	494.36	491.58	489.03	
	H	531.74	549.59	567.97	586.60	605.40	624.27	643.22	662.20	681.18	700.17	719.16	
	S	4.500	4.482	4.467	4.453	4.440	4.427	4.416	4.405	4.395	4.385	4.375	
433	U	555.05	547.55	541.30	535.95	531.26	527.13	523.42	520.07	517.03	514.23	511.68	
	H	555.07	572.90	591.28	609.93	628.73	647.65	666.63	685.64	704.68	723.69	742.73	
	S	4.560	4.542	4.527	4.512	4.499	4.487	4.476	4.465	4.455	4.445	4.436	
443	U	578.61	570.92	564.55	559.08	554.35	550.18	546.42	543.04	539.96	537.17	534.58	
	H	578.63	596.43	614.82	633.46	652.31	671.28	690.28	709.34	728.41	747.49	766.55	
	S	4.619	4.601	4.585	4.571	4.558	4.546	4.535	4.525	4.514	4.504	4.495	
463	U	602.41	594.53	588.01	582.48	577.68	573.44	569.66	566.25	563.14	560.33	557.73	
	H	602.43	620.20	638.58	657.27	676.14	695.11	714.19	733.28	752.37	771.51	790.60	
	S	4.677	4.659	4.644	4.630	4.617	4.605	4.594	4.583	4.573	4.564	4.554	
473	U	626.45	618.35	611.73	606.12	601.24	596.99	593.18	589.71	586.59	583.75	581.13	
	H	626.45	644.19	662.58	681.30	700.19	719.24	738.34	757.44	776.60	795.76	814.90	
	S	4.735	4.717	4.701	4.687	4.674	4.663	4.652	4.641	4.631	4.622	4.612	
473	U	650.72	642.43	635.67	629.98	625.05	620.74	616.91	613.44	610.30	607.44	604.81	
	H	650.73	668.43	686.81	705.55	724.49	743.56	762.72	781.89	801.08	820.29	839.48	
	S	4.792	4.774	4.758	4.744	4.731	4.720	4.709	4.698	4.688	4.679	4.670	

\* U (kJ/kg), H (kJ/kg), S (kJ/kgK)



TABLE III. Thermodynamic properties of HMLPE.

T (K)	Pro- perty*	Pressure (MPa)										
		0.10	20.26	40.53	60.79	80.06	101.32	121.59	141.85	162.12	182.38	202.65
413	U	508.61	500.23	492.92	486.42	480.12	475.12	470.12	465.48	461.10	456.97	453.07
	H	508.64	525.35	542.50	559.88	577.36	594.93	612.55	630.22	647.87	665.53	683.18
	S	4.439	4.418	4.400	4.382	4.366	4.350	4.335	4.321	4.307	4.294	4.281
423	U	531.71	523.08	515.58	508.91	502.89	497.39	492.27	487.53	483.06	478.86	474.89
	H	531.74	548.39	565.53	582.87	600.36	617.96	635.58	653.24	670.93	688.61	706.29
	S	4.450	4.480	4.460	4.443	4.426	4.411	4.396	4.382	4.368	4.355	4.342
433	U	555.05	546.17	538.47	531.65	525.50	519.88	514.68	509.82	505.29	500.99	496.93
	H	555.07	571.67	588.77	606.12	623.62	641.21	658.85	676.52	694.23	711.91	729.59
	S	4.560	4.539	4.520	4.502	4.486	4.471	4.456	4.442	4.428	4.415	4.402
443	U	578.62	569.47	561.59	554.63	548.34	542.60	537.31	532.38	527.72	523.72	519.22
	H	578.64	595.17	612.25	629.60	647.09	664.69	682.36	700.04	717.74	735.45	753.16
	S	4.619	4.598	4.579	4.561	4.545	4.529	4.515	4.506	4.487	4.474	4.461
453	U	602.41	593.02	584.94	577.82	571.41	565.58	560.18	555.15	550.41	545.48	541.77
	H	602.43	618.91	635.96	653.30	670.80	688.42	706.09	723.79	741.51	759.24	776.98
	S	4.677	4.656	4.637	4.620	4.603	4.588	4.573	4.559	4.545	4.532	4.519
463	U	626.45	616.79	608.51	601.27	594.72	588.76	583.25	578.16	573.37	568.84	564.54
	H	626.46	642.89	659.90	677.25	694.44	712.36	730.06	747.79	765.52	783.27	801.01
	S	4.735	4.713	4.695	4.677	4.661	4.645	4.630	4.616	4.602	4.589	4.577
473	U	650.72	640.79	632.36	624.94	618.28	612.22	606.63	601.40	596.94	591.94	587.59
	H	650.73	667.08	684.11	701.42	718.94	736.57	754.27	771.99	789.76	807.53	825.30
	S	4.792	4.770	4.751	4.733	4.717	4.702	4.687	4.673	4.659	4.646	4.633

\* U (kJ/kg), H (kJ/kg), S (kJ/kgK)

These differences in the liquid state can not be regarded negligible, especially in all cases when a theoretically correct treatment is required.

From volumetric data, computed in the previous part<sup>1</sup> and from the results calculated here, it could be concluded that the branched polyethylene structure, obtained by radical polymerization of ethylene, has different thermodynamic properties from the other polyethylenes. Therefore, only such polymer samples must be used as representative for all further thermodynamic calculations, so that the data of linear polyethylene, which are more available, can not be used.

The calculated data in this work could be used to determine the influence of the structural order on fundamental thermodynamic properties of liquid polyethylene, and for a rational design of high pressure equipment in the low density polyethylene plant.

#### ИЗВОД

### СЕПАРАЦИЈА ФАЗА СИСТЕМА ЕТИЛЕН-ПОЛИЕТИЛЕН НА ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА. III. ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ОСОБИНЕ ТРИ СТРУКТУРНО РАЗЛИЧИТА ПОЛИЕТИЛЕНА

ВОЈИСЛАВ Ж. БОГДАНОВИЋ, БОЈАН Д. БОРЂЕВИЋ\* и АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ\*

*Пејрохемијски комплекс, Хемијска индустрија Панчево, 26000 Панчево и \*Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд*

Израчунате су основне термодинамичке особине (унутрашња енергија, енталпија и ентропија) три структурно различита полиетилена, у опсегу температура 413—473К и за притиске до 200 МПа. Добијени резултати указују да и у течном стању постоје разлике између различитих структурних облика полиетилена.

(Примљено 16. фебруара 1984)

#### REFERENCES

1. V. Bogdanović, B. Đorđević, A. Tasić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **49**, 323, 329 (1984)
2. D. Maloney, J. Prausnitz, *J. Appl. Polymer Sci.* **18**, 2703 (1974)
3. D. Maloney, *Ph. D. Thesis*, University of California, Berkeley 1975
4. B. Wunderlich, H. Baur, *Adv. Polymer Sci.* **7**, 297 (1970)
5. O. Olabisi, R. Simha, *Macromolecules*, **8**, 206 (1975)
6. C. Chung, *J. Appl. Polymer Sci.* **15**, 1277 (1971)
7. D. Bonner, D. Maloney, J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.* **13**, 91 (1974)
8. L. Kleintjes, *Ph. D. Thesis*, University of Essex 1979
9. L. Kleintjens, H. Schoffeleers, R. Koningsveld, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **81**, 980 (1977)
10. G. Foster, N. Waldman, R. Griskey *J. Appl. Polymer Sci.* **10**, 201 (1966),



## ПРЕДСКАЗИВАЊЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ БИНАРНИХ СИСТЕМА СА НЕКОНДЕНЗУЈУЋОМ КОМПОНЕНТОМ МЕТОДОМ ОРТОГОНАЛНЕ КОЛОКАЦИЈЕ

НЕНАД РАДОЈКОВИЋ\*, МИЛОРАД МИХАЈЛОВИЋ\*\*,  
БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ и АЛЕКСАНДАР ТАСИЋ

*Технолошко-материјалски факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 494, 11000 Београд,  
\*Машински факултет Универзитета у Нишу, 18000 Ниш, и \*\*Виша политехничка школа  
Универзитета у Београду*

(Примљено 31. октобра 1983)

Показано је како се нумеричка метода ортогоналне колокације може употребити за предсказивање изотермске равнотеже пара-течност на високим притисцима. На основу добивених резултата може се закључити да се описана метода може са поузданошћу користити, како за предсказивање равнотежних података, тако и за проверу термодинамичке конзистенције изотермских равнотежних података на високом притиску.

Познавање равнотежних података пара-течност на повишеним и високим притисцима је од значаја у термодинамичким истраживањима, везаним за област фазне равнотеже. Помоћу равнотежних података одређују се коефицијенти активности и коефицијенти фугацијитета, који представљају основни критеријум неидеалности течне, односно парне фазе бинарних и вишекомпонентних смеша.

Са појавом и наглим развојем електронских рачунара нумеричке методе се све успешније примењују и при обради података равнотеже пара-течност на високим притисцима. У даљем тексту је приказано како се нумеричка метода ортогоналне колокације може употребити за предсказивање изотермске равнотеже пара-течност бинарних смеша са некондензујућом компонентом.

### ПРИМЕНА МЕТОДЕ ОРТОГОНАЛНЕ КОЛОКАЦИЈЕ ЗА ПРЕДСКАЗИВАЊЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ НА ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА

Развијене су и усавршене бројне методе за корелисање и предсказивање равнотежних особина флуида на основу доступног пуног ( $p$ - $x$ - $y$ ) или непотпуног сета експерименталних података ( $p$ - $x$ ,  $p$ - $y$ ,  $x$ - $y$ )<sup>1-5</sup>.

Равнотежни изотермски или изобарски подаци на високим притисцима могу се предсказати модификацијом Barker-ове аналитичке методе<sup>7</sup>, коју су развили Won и Prausnitz<sup>8</sup>, уз коришћење аналитичког израза за Gibbs-ову деловну енергију.

У овом раду, као и у неколико претходних<sup>10,12,19,20</sup>, су коришћене нумеричке методе Van Ness-а и сар.<sup>6,18</sup>, са проширењем за високе притиске које су предложили Christiansen и Fredenslund<sup>9</sup>.

За бинарне системе у стању засићења се може оформити, уз коришћење Gibbs-Duhem-ове једначине, систем независних једначина:

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \left[ \frac{d \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{dx_1} \right]_{\sigma} - \frac{x_2}{RT} \left[ v \left( \frac{dp}{dx_1} \right)_{\sigma} - \sum_{i=1}^2 x_i v_i^0 \left( \frac{dp_i^0}{dx_1} \right)_{\sigma} \right] \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - x_1 \left[ \frac{d \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{dx_1} \right]_{\sigma} + \frac{x_1}{RT} \left[ v \left( \frac{dp}{dx_1} \right)_{\sigma} - \sum_{i=1}^2 x_i v_i^0 \left( \frac{dp_i^0}{dx_1} \right)_{\sigma} \right] \quad (2)$$

$$p = \frac{x_1 \gamma_1 f_1^0}{\varphi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 f_2^0}{\varphi_2} \quad (3)$$

Систем три једначине (1), (2) и (3) са три непознате  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $G^E$  може бити веома нелинеаран, што отежава његово решавање. Заменом јед. (1) и (2) у јед. (3) добија се диференцијална једначина по  $G^E$ , која се успешно решава методом ортогоналне колокације.

Према методи коју су развили Villadsen и Stewart<sup>11</sup>, непознате вредности Gibbs-ове допунске енергије су одређиване у колокационим тачкама, чије су апсцисе корени Legendre-ових полинома. На тај начин је вредност диференцијалног оператора, у свакој колокационој тачки  $x_k$ , одређена из израза:

$$\left[ \frac{d \left( \frac{G^E}{RT} \right)}{dx_1} \right]_{\sigma} \Big|_{x_k} = \sum_{i=0}^{N+1} A_{ki} \left( \frac{G^E}{RT} \right)_i \quad (4)$$

где је:  $N$  — број унутрашњих колокационих тачака (без  $x_k=0$  и  $x_k=1$ ).

Елементи дискретизационе матрице  $A_{ki}$  су одређени из Legendre-ових полинома, тако да се диференцијална једначина по  $G^E$  своди на систем од  $N$  алгебарских једначина. За решавање овог система једначина по  $G^E$ , у свих  $N$  колокационих тачака, је коришћен Newton-Raphson-ов итеративни поступак. У несиметричној конвенцији за нормализацију коефицијената активности је, за почетну процену за  $G^E$ , коришћено:

$$G^E = 0, \text{ за свако } k. \quad (5)$$

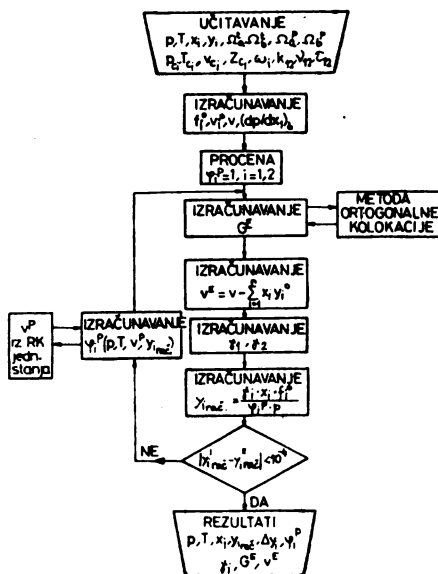
На основу израчунатих вредности за  $G^E$  у свим колокационим тачкама су из једн. (1) и (2) одређене вредности коефицијената активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а преко њих молски удели парне фазе:

$$(y_i)_r = \frac{\gamma_i x_i f_i^0}{\varphi_i p} \quad (6)$$

Предсказивање моларног удела парне фазе  $y_i$ , за било који састав течне

фазе  $x_i$ , је остварено Lagrange-овом интерполацијом, при чему су вредности за  $y_i$  у колокационим тачкама узете за чворове. Израчунате вредности моларних удела парне фазе у експерименталним тачкама су искоришћене за проверу термодинамичке конзистенције равнотежних података испитиваних бинарних система.

На слици 1 је приказан блок дијаграм програма за електронски рачунар, којим је предсказивана равнотежа пара-течност изабраних бинарних система са некондензујућом компонентом на високим притисцима.



Слика 1 Figure  
 Блок дијаграм програма за предсказивање равнотежних података бинарних система на високим притисцима  
 Flow chart of the program for vapour-liquid equilibrium prediction of binary systems at high pressures.

Поступак израчунавања равнотежног моларног удела парне фазе је спроведен следећим редоследом:

1. Учитане су експерименталне вредности  $p$ - $T$ - $x_i$ ;
2. Доступне су и величине  $f_i^0$ ,  $v_i^0$ ,  $V$  и  $HE$ ;
3. За почетну процену за коефицијенте фугацитета је узето:  $\phi_i = 1$ ,  $i = 1, 2$ ;
4. Методом ортогоналне колокације израчунају се вредности за  $G^E$  у колокационим тачкама а на основу њих и коефицијенти активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ;
5. Израчунају се састави парне фазе  $y_i$  у колокационим тачкама;
6. На основу израчунатих вредности за  $y_i$  одреде се нове вредности за  $\phi_i$  и понављају кораци 4. до 6., све док се две суседне вредности за  $y_i$  не разликују за мање од  $10^{-4}$ ;

7. Вредности за  $y_i$  које одговарају експерименталним  $x_i$  се одређују интерполацијом;
8. За све експерименталне тачке се, поређењем израчунатих и експерименталних вредности за  $y_i$ , врши провера термодинамичке конзистентности података према емпиријском критеријуму<sup>9</sup>:

$$|(y_i)_r - (y_i)_e| \leq \Delta x_i + \Delta y_i \leq \epsilon \quad (7)$$

где су  $\Delta x$  и  $\Delta y$  експериментално непоуздане вредности моларних удела течности и паре. При томе се сматра, да су подаци термодинамички конзистентни уколико је услов из једначине (7) испуњен за већину тачака.

### ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Преглед испитиваних бинарних система са некондензујућом компонентом је дат у табlici I. На основу изотермских равнотежних  $p$ - $x$  података су, према описаној процедури, методом ортогоналне колокације израчунате вредности застава парне фазе. Апсолутне вредности одступања израчунатих од експерименталних моларних удела парне фазе, за сваку експерименталну тачку  $\Delta y_{1j}$ , су искоришћене за проверу термодинамичке конзистенције сета равнотежних изотермских података проучаваних бинарних система. Поређење је вршено са емпиријски одређеном вредношћу<sup>9</sup>:

$$\epsilon = 0,008. \quad (8)$$

При томе је, сет експерименталних података сматран термодинамички конзистентним<sup>9,10</sup> уколико средње апсолутно одступање у саставу парне фазе  $\Delta y_1$ , или апсолутна одступања више од половине експерименталних тачака  $\Delta y_{1j}$ , задовољи услов (8).

У табlici II су приказана средња апсолутна одступања у саставу парне фазе и средња апсолутна одступања у притиску за испитиване бинарне системе.

ТАБЛИЦА I TABLE

Преглед испитиваних бинарних система  
Review of the studied binary systems

Систем System	$T$ (K)	Опсег притисака Pressure range (bar)	Број експ. тачака Number of exptl points	Лит. Ref.
(1)	(2)			
Пропан — изопентан Propane — isopentane	373,16	7,22 — 43,13	8	13
CO <sub>2</sub> — <i>n</i> -бутан CO <sub>2</sub> — <i>n</i> -butane	310,96 344,26	3,55 — 72,35 8,32 — 81,64	8 8	14
Метан — H <sub>2</sub> S Methane — H <sub>2</sub> S	277,56	11,65 — 134,77	8	15
Метан — пропан Methane — propane	283,16	6,47 — 83,34	8	16
Метан — <i>n</i> -бутан Methane — <i>n</i> -butane	294,26	2,16 — 132,64	8	17

Метода ортогоналне колокације, као што су показала наша ранија истраживања<sup>10,19,20</sup>, даје веома добар квалитет предсказивања код

бинарних система са кондензујућим компонентама, Међутим, у присуству некондензујуће компоненте, у критичној области је веома отежано предсказивање<sup>19</sup>.

ТАБЛИЦА II TABLE

Вредности средњих апсолутних одступања у притиску и саставу парне фазе за испитиване бинарне системе  
 Values of mean absolute deviations for pressure and for vapour phase composition of the investigated binary systems

Систем System (1) (2)	T (K)	Δp (bar)	Δy <sub>1</sub>	(Δy <sub>1</sub> )*
Пропан — изопентан Propane — isopentane	373,16	0,0106	0,0185	0,0106
CO <sub>2</sub> — n-бутан CO <sub>2</sub> — n-butane	310,96 344,26	0,2815 0,0012	0,0114 0,0443	0,0098 0,0173
Метан — H <sub>2</sub> S Methane — H <sub>2</sub> S	277,56	0,1186	0,0268	0,0028
Метан — пропан Methane — propane	283,16	0,3682	0,0242	0,0290
Метан — n-бутан Methane — n-butane	294,26	0,0748	0,0322	0,0079

$$\Delta y_1 = \frac{1}{n} \sum_{n_j=1}^n |(y_{1j})_r - (y_{1j})_e|$$

је средње апсолутно одступање у саставу парне фазе.  
 represents the mean absolute deviation for vapour composition.

$$\Delta p = \frac{1}{n} \sum_{n_j=1}^n |p_{j,r} - p_{j,e}|$$

је средње апсолутно одступање у притиску.  
 represents the mean absolute deviation for pressure.

\* Без критичне тачке и тачке најближе њој.  
 Excluding the critical value and the one closest to it.

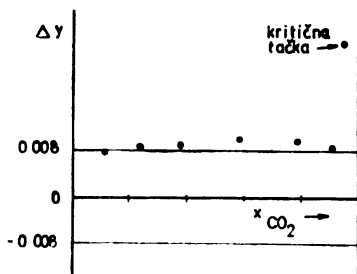
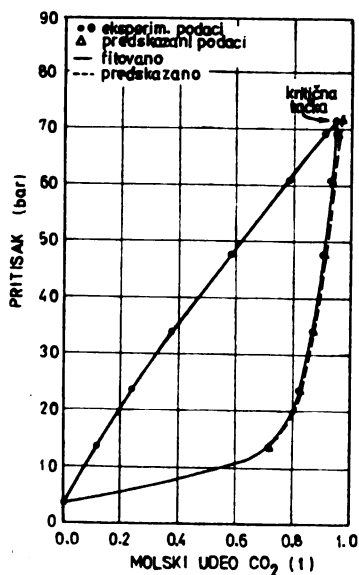
Анализирани сетови експерименталних података за системе пропан—изопентан, метан—H<sub>2</sub>S и метан—n-бутан се могу сматрати термодинамички конзистентним, јер за већину испитиваних тачака апсолутно одступање у саставу парне фазе задовољава услов (8). Незадовољавајући резултати који се добијају за системе CO<sub>2</sub>—n-бутан и метан—пропан указују на две могућности: или су подаци термодинамички неконзистентни или су примењене методе израчунавања фугацитета, моларних запремина или енталпија недовољно тачне.

На слици 2 је приказан p-x-y дијаграм за систем CO<sub>2</sub>(1)—n-бутан(2) на температури 310,96 К. Иако је сет испитиваних података неконзистентан, уочава се да су одступања у саставу парне фазе свих тачака, изузев критичне, веома близу вредности 0,008.

У табlici II су, стога, приказане и вредности средњих апсолутних одступања у саставу парне фазе (Δy<sub>1</sub>)\*, без одступања за критичну и тачку најближу њој, које као што се види одлучујуће утичу на квалитет предсказивања, за све проучаване системе, изузев система метан—пропан на 283,16 К. Иако су у ранијим истраживањима<sup>19</sup>, за систем метан—пропан на 303,16 К, добијени знатно бољи резултати, очигледно је да се при предсказивању равнотеже пара-течност бинарних система, код којих је једна од компонената



метан, мора више обратити пажњу на избор метода за израчунавање особина засићене парне фазе.



Слика 2 Figure  
P-x-y дијаграм за систем CO<sub>2</sub>(1)-n-бутан(2)  
на температури 310,96 K.  
P-x-y diagram for CO<sub>2</sub>(1)-n-butane(2) system  
at 310.96 K.

$\Delta y$  – израчунати моларни удео у парној фази  
минус експериментални моларни удео CO<sub>2</sub>.  
 $\Delta y$  – calculated vapour mole fraction minus  
experimental mole fraction of CO<sub>2</sub>.

Израду овог рада је финансирала Републичка заједница науке Србије и Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, на чему им аутори захваљују.

## ОЗНАКЕ

- $A_{kl}$  – дискретизациона матрица
- $f$  – фугацитет
- $G$  – Gibbs-ова слободна енергија
- $k$  – карактеристичан бинарни интеракциони параметар
- $n$  – број експерименталних тачака
- $N$  – број унутрашњих колокационих тачака
- $p$  – притисак
- $R$  – гасна константа
- $t$  – температура

- $T$  — апсолутна температура
- $v$  — моларна запремина
- $V$  — укупна запремина смеше
- $x$  — молски удео компоненте у течној смеси
- $y$  — молски удео компоненте у парној смеси
- $Z$  — коефицијент стишљивости
- $\gamma$  — коефицијент активности
- $\phi$  — коефицијент фугацитета
- $\omega$  — ацентрични фактор
- $\Omega$  — бездимензиона константа у једначини стања RK-а
- $\nu, \tau$  — карактеристичан бинарни интеракциони параметар
- $\epsilon$  — емпиријски критеријум из једн. (7)

*Горњи индекси*

- $E$  — допунска функција
- $o$  — стандардно стање
- $p$  — парна фаза
- $t$  — течна фаза

*Доњи индекси*

- 1,2 — компонента
- $c$  — критична вредност величине
- $k$  — колокациона тачка
- $\sigma$  — стање засићења
- $r$  — израчунато
- $e$  — експериментално

S U M M A R Y

PREDICTION OF PHASE EQUILIBRIA FOR BINARY SYSTEMS CONTAINING A NONCONDENSABLE COMPONENT BY THE METHOD OF ORTHOGONAL COLLOCATION

NENAD RADOJKOVIĆ\*, MILORAD MIHAJLOVIĆ\*\*, BOJAN ĐORĐEVIĆ and ALEKSANDAR TASIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, \*Faculty of Mechanical Engineering, Niš University, YU-18000 Niš, and \*\*Higher*

*Polytechnical School, Belgrade, Yugoslavia*

It is shown how the method of orthogonal collocation can be applied in prediction of isothermal vapour-liquid equilibria of binary systems containing a noncondensable component. On the basis of the obtained results it can be concluded that the described method can be used with reliability for prediction both the vapour-liquid equilibrium and the thermodynamic test of consistency for isothermal equilibrium data at high pressures.

(Received 31 October 1983)

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Prausnitz, L. P. Chueh, „Computer Calculation for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria”, Prentice-Hall, New York 1968
2. M. Hirata, S. Ohe, K. Nagahama, „Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria”, Tokyo, 1975
3. M. I. Elshay, Y. C. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* **51**, 76 (1973)
4. Y. C. Hsi, Lu, *Ibid.* **50**, 144 (1972)
5. Б. В. Коган, М. В. Фридман, В. В. Кафаров, „Равнотежа пара-течности”, књига I и II, Москва-Ленинград, 1966
6. C. H. Van Ness, M. S. Byer, E. R. Gibbs, *A. I. Ch. E. J.* **19**, 238 (1973)
7. A. J. Barker, *Australian J. Chem.* **6**, 207 (1953)
8. W. K. Won, M. J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **12**, 459 (1973)
9. J. L. Chirstiansen, A. Fredenslund, *A. I. Ch. E. J.* **21**, 49 (1975)
10. М. Михајловић, *Магистарски рад*, ТМФ, Београд, 1979
11. V. J. Villadsen, E. W. Stewart, *Chem. Eng. Sci.* **22**, 1483 (1967)
12. Н. Радојковић, *Докторска дисертација*, МФ, Ниш, 1979
13. E. W. Vaughn, C. F. Collins *Ind. Eng. Chem.* **34**, 885 (1942)
14. H. R. Olds, H. H. Reamner, H. B. Sage, N. W. Lacey, *Ibia.* **41**, 475 (1949)
15. H. H. Reamner, H. B. Sage, N. W. Lacey, *Ibid.* **42**, 534 (1950)
16. D. W. Katz, *Ibid.* **35**, 239 (1943)
17. H. B. Sage, I. B. Hicks, N. W. Lacey, *Ibid.* **32**, 1085 (1940)
18. L. R. Klaus, C. H. Van Ness, *A. I. Ch. E. J.* **13**, 1132 (1967)
19. М. Н. Михајловић, Б. Д. Ђорђевић, *Хем. Инд.* **35**, 276(1981)
20. М. Н. Михајловић, Б. Д. Ђорђевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **46**, 65 (1981).

БЕЛВШКА — NOTE

КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕОБРОМИНА

КОСТА НИКОЛИЋ и МИРЈАНА МЕДЕНИЦА

Завод за физичку хемију, Фармацеутички факултет, Универзитет у Београду, 11000 Београд

(Примљено 27. марта 1984)

*Извод.* Приказана је једноставна и осетљива кондуктометријска метода за одређивање малих количина теобромина. Сребро-јон реагује са теобромином при чему настаје хидронијум-јон из -NH групе везане за ксантински прстен који се може кондуктометријски одредити са титрантом натријум хидроксидам. Добијене су кондуктометријске криве подесног облика за тачно и репродуктивно одређивање завршне тачке титрације.

\*

Теобромин је важан састојак неких фармацеутичких препарата који служе као вазодилататори и диуретици. У литератури су описане методе за јодометријско<sup>1-5</sup>, спектрофотометријско<sup>6,7</sup>, гравиметријско<sup>8-11</sup> и волуметријско одређивање теобромина. У овим методама употребљене су разноврсне хемијске реакције којима се врше одговарајуће трансформације у ксантинском прстену при чему се добијају једињења подесна за одређивања.

У предложеној методи за кондуктометријско одређивање теобромина користили смо реакцију сребро-јона са -NH групом из ксантинског прстена при чему се ослобађа хидронијум јон<sup>12</sup> који се одређује са титрантом натријум хидроксидам.

*Апаратура.* Уређај који је употребљаван у извођењу кондуктометријске титрације описан је у претходном раду<sup>13</sup>.

*Реагенси.* 0,1 mol dm<sup>-3</sup> раствор сребро нитрата. Садржај раствора одређиван је по пропису Југословенске фармакопеје<sup>14</sup>.

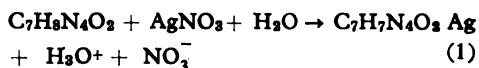
Раствор натријум хидроксида 0,1 mol dm<sup>-3</sup> приправљен је из ампуле Титривала „Алкалоид“ Скопље.

Основни раствор добијен је растварањем 100 mg теобромина Merck у 100 cm<sup>3</sup> воде.

Све употребљене хемикалије биле су аналитичког степена чистоће.

*Посиљак.* Запремини основног раствора која садржи 2,0, 5,0, 7,0 или 10,0 mg додате се 2 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> раствора сребро нитрата и водом допуни до запремине 30 cm<sup>3</sup>. Овај раствор треба оставити на тамном месту око пет минута да би се хемијска реакција у потпуности извршила. Кондуктометријска титрација се изводи са 0,1 mol dm<sup>-3</sup> раствором натријум хидроксида. Додавање титранта из аутоматске бирете се изводи најмањом брзином како би се добиле кондуктометријске криве подесног облика.

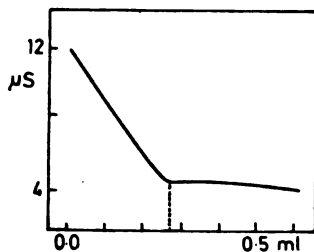
Теобромин је слаба киселина са  $pK_a$  вредношћу 9,9<sup>15</sup> и не може се непосредно одређивати кондуктометријском методом у воденом раствору са титрантом натријум хидроксидам, јер се добијају кондуктометријске криве неподесног облика. Међутим ако се воденом раствору теобромина дода сребро нитрат, долази до следеће реакције:



У овој реакцији настали хидронијум-јон може се кондуктометријски одређивати са натријум хидроксидам, при чему се добијају кондуктометријске криве подесног облика (сл. 1) за одређивање завршне тачке титрације (ЗТТ).

Сребро-јон ствара са теобромином слабо растворно једињење у води а вишак јона сребра не утиче на тачност одређивања, јер се реакција између  $Ag^+$  и  $OH^-$  јона дешава по ЗТТ при чему настаје  $Ag_2O$  па се и проводљивост раствора мало мења. Све до ЗТТ проводљивост титраног раствора опада, јер се  $H_3O^+$  јони са већом покретљивошћу замењују  $Na^+$  јонима са мањом покретљивошћу, па због свих ових ефеката, кондуктометријска крива има карактеристичан облик, при чему се за ЗТТ узима тачка у којој је проводљивост раствора најмања, како је означено на сл. 1.

Због могућности аутоматског регистровања кондуктометријске криве одређивање ЗТТ се може извести тачно и репродуктивно. Раствор сребро нитрата увек треба до-



Слика 1 Figure  
Кондуктометријска титрациона крива за реакцију између теобромина и  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  натријум-хидроксид  
Conductometric titration curve for the reaction between theobromine and  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  sodium hydroxide

дати у вишку, јер у противном настају два једињења теобромина са  $\text{Ag}^+$  јонима, која стоје у међусобној равнотежи. Наиме, Pellerin и сар.<sup>12</sup> изводили су потенциометријску анализу ове реакције и констатовали да се стварају једињења у којима су односи између теобромина и  $\text{Ag}^+$  јона 2:1 и 1:1. Уколико се сребро нитрат дода у вишку настаје само реакција приказана једначином (1), а то је потврђено и потенциометријском анализом<sup>16</sup>.

Због брзине при којој настају  $\text{H}_3\text{O}^+$  јони из  $-\text{NH}$  групе везане за ксантински прстен, при додатку сребро нитрата треба причекати око пет минута да би се завршила хемијска реакција.

Непосредна кондуктометријска титрација теобромина са сребро нитратом не даје

добре резултате иако се током титрације ослобађају  $\text{H}_3\text{O}^+$  јони, али се проводљивост раствора много не мења и стога се добијају кондуктометријске криве неподесног облика. Вероватно и да стварање два једињења теобромина са  $\text{Ag}^+$  јонима утиче на образовање оваквог облика кондуктометријске криве.

Резултати кондуктометријске титрације приказани су у табели I показују да је метода тачна и репродуктивна и да се може применити за одређивање малих количина теобромина.

Присуство кофеина не утиче на тачност добијених резултата који у реакцији са  $\text{Ag}^+$  јоном не ослобађа  $\text{H}_3\text{O}^+$  јон што није случај са аминафилином и теофилином које треба одвојити од теобромина.

Предност кондуктометријског одређивања теобромина је у осетљивости ове методе која се постиже без примене компликованих хемијских процеса коришћених у трансформацијама теобромина.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати кондуктометријског одређивања теобромина  
Results of conductometric determination of theobromine

Узета количина Amount taken (mg)	Број титрација No. of titra- tions	Нађена количина Amount found (mg)
2.0	7	$2.1 \pm 0.1^*$
5.0	7	$5.1 \pm 0.1$
7.0	7	$7.3 \pm 0.1$
10.0	7	$10.1 \pm 0.1$

\* Стандардна девијација — Standard deviation

## S U M M A R Y

### CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF THEOBROMINE

KOSTA NIKOLIĆ and MIRJANA MEDENICA

Physical Chemistry Department, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

A simple and sensitive conductometric method for the determination of small quantities of theobromine is presented. The silver ion reacts with theobromine i.e. with the  $-\text{NH}$  group of the xanthine ring giving rise to the hydronium ion which can be determined

with sodium hydroxide as titrant. The conductometric curves obtained are of suitable form for accurate and reproducible detection of the titration end point.

(Received 27 March 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Emery, G. C. Spencer, *J. Ind. Eng. Chem.* **10**, 605 (1918)
2. G. Wallrabe, *Apoth. Ztg.* **46**, 341 (1931)
3. J. H. Wolf, G. Bister, *Z. Anal. Chem.* **137**, 324 (1953)
4. E. O. Eaton, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **19**, 534 (1936)
5. C. M. P. Wirth, *Drug Std.* **20**, 226 (1952)
6. F. Bergman, S. Dickstein, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 691 (1955)
7. H. R. Hernandez, A. M. Mattocks, *Bull. Natl. Formulary Comm.* **19**, 1 (1951)
8. *British Pharmacopoeia*, 1953, Pharmaceutical Press, London 1953
9. F. Reimers, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **20**, 631 (1937)
10. C. T. Bennett, F. B. Windle, *Pharm. J.* **106**, 472 (1921)
11. A. G. Richardson, Y. C. Campbell, *J. Am. Pharm. Assoc.* **31**, 24 (1942)
12. F. Pellerin, G. Laroux-Mamo, *Ann. Pharm. France* **29**, 153 (1971)
13. K. Nikolić, R. Popović, M. Vukosavljević, *Pharmazie* **35**, 8 (1980)
14. *Pharmacopoeia Jugoslavica III*, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Beograd 1977
15. A. G. Ogston, *J. Chem. Soc.* 1376 (1935)
16. K. Nikolić, M. Medenica, K. Velašević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **49**, 119 (1984).



БЕЛЕШКА — NOTE

КУЛОНОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ КВАТЕРНЕРНИХ  
АМОНИЈУМОВИХ СОЛИ

КОСТА НИКОЛИЋ и КСЕНИЈА ВЕЛАШВИЋ

*Институт за физичку хемију, Фармацеутички факултет Универзитета у Београду, б.бр. 146,  
11001 Београд*

(Примљено 27. марта 1984)

*Извод.* Кулонометријском аргентометријом одређиван је садржај неких кватернерних амонијумових јодида и хлорида у растворима. Као индикаторска електрода узета је сребрна а као референтна меркуро сулфатна електрода. Из утрошених милимолова сребра израчунате су количине испитиваних кватернерних амонијумових соли.

\*

Кватернерна амонијумова једињења се налазе у многим фармацеутским препаратима и имају разна фармаколошка својства. Ова једињења су позната и као површинско активне супстанце па због свих тих особина постоји интерес за њихову квантитативну анализу. Титриметријска одређивања неких кватернерних амонијумових соли изводи се са натријум лаурилсулфатом<sup>1</sup> или натријум тетрафенилборатом(III)<sup>2</sup> у двофазним системима у присуству индикатора метил жуто, бромфенол плаво или метил оранџа. Титриметријско одређивање ових једињења изводи се и у монофазним системима са натријум тетрафенилборатом(III) уз индикатор метил оранџ или метил жуто<sup>3</sup>. У аналитичком поступку користе се и гасна хроматографија<sup>4</sup> спектрофотометрија<sup>5</sup> и јонски измењивачи<sup>6</sup>. Од електроаналитичких метода у квантитативној анализи заступљена су и потенциометријска одређивања ових једињења<sup>7,8</sup>.

Кулонометријска титрација заузима важно место у тачном и репродуктивном одређивању врло малих количина супстанци. Предност ове методе је у бром аналитичком поступку а посебно у оним случајевима када се користе врло нестабилни титранти које треба често контролисати. Стога је у овом раду предложена кулонометријска титрација за одређивање бензилтриметиламонијум хлорида, тетраетиламонијум јодида и тетрабутиламонијум јодида.

Хемикалије и раствори: Benzyltrimethylammoniumchlorid, фирме Fluka, водени раствор; tetraethylammoniumjodid, фирме Fluka, водени раствор и tetrabutylammoniumjodid, фирме Fluka, етанолни раствор. Сви основни раствори ових једињења су садржали 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Катодит: 2 mol/dm<sup>3</sup> раствор сумпорне киселине а анолит: 0,4 mol/dm<sup>3</sup> раствор сумпорне киселине. Стандардни раствор натријум хлорида 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

Раствори сумпорне киселине и натријумхлорида су достављени од фирме Radiometer, Copenhagen.

Апаратура: За кулонометријско одређивање кватернерних амонијумових соли у овом раду коришћен је СМТ 10 Titratör, Radiometer, Copenhagen са катодом и анодом од сребра. Одређивање завршне тачке титрације је извођено помоћу индикаторског кола у коме је индикаторска Р-4401 сребрна електрода и референтна К-610 меркуро сулфатна електрода. Пре извођења кулонометријске титрације исправност апарата и аутоматске пипете проверавају се помоћу стандардног раствора натријум хлорида.

Поступак: У специјалну посуду у којој је сребрна електрода и магнетна мешалица, отпипетира се 2 cm<sup>3</sup> анолита, па се затим помоћу микропипете дода 20 µl раствора који садржи одговарајућу количину испитиване кватернерне амонијумове соли. У тако добијен раствор, уровњене су индикаторска и референтна електрода као и посуда са порозним дном у којој је катодит и сребрна катода. Пошто се посуду постави на специјално постоље које покреће магнетну мешалицу и анода прикључи за апарат, притиском на одговарајуће дугме апарат се пушта у рад.



По завршној тачки титрације, апарат се аутоматски искључује а на бројчанику се прочита број утрошених милимолова сребра. 1 милимол сребра одговара 185,7 mg бензил-триметиламонијум хлорида, одн. 257,17 mg тетраетиламонијум јодида, одн. 369,5 mg тетрабутиламонијум јодида.

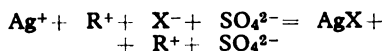
У табелици I приказани су резултати кулонометријске титрације испитиваних кватернерних амонијумових соли.

ТАБЛИЦА I TABLE

Назив супстанце Name of substance	Узета количина Taken amount mg	Нађена количина Found amount mg $\pm$ S.D.
Бензилтриметил-амонијум хлорид Benzyltrimethyl- ammonium chloride	0,3715 0,1858 0,0743 0,03715	0,3741 $\pm$ 0,004 0,188 $\pm$ 0,004 0,0754 $\pm$ 0,004 0,0375 $\pm$ 0,004
Тетраетиламонијум јодид Tetraethylammo- nium iodide	0,51434 0,2572 0,1029 0,0514	0,5092 $\pm$ 0,005 0,2591 $\pm$ 0,003 0,1039 $\pm$ 0,004 0,0509 $\pm$ 0,007
Тетрабутиламонијум јодид Tetrabutylammo- nium iodide	0,7388 0,369 0,147 0,0738	0,730 $\pm$ 0,009 0,367 $\pm$ 0,005 0,147 $\pm$ 0,007 0,0746 $\pm$ 0,008

Резултати указују да је метода тачна и репродуктивна и да се под датим условима, може користити за одређивање малих количина ових једињења.

Кулонометријска титрација се заснива на следећим реакцијама:



где је  $\text{R}^{+}$  — кватернерни амонијумов јон а  $\text{X}^{-}$  — јон халогенида.

Сумарна реакција кулонометријске аргентометрије може се изводити на два начина: са константном јачином струје и кулонометријска аргентометрија при контролисаном потенцијалу. Иако су реакције у оба случаја исте, кулонометријска титрација са константном струјом се сврстава у секундарне кулонометријске титрације, јер је таложење халогенида секундарна реакција.

У предложеној методи ова врста титрације има предност у односу на кулонометријско одређивање при константном потенцијалу, јер се употребом основног електролита, који чини сумпорна киселина, спречава непосредно таложење халогенида на аноди што би отежало извођење ове титрације.

Присуство кватернерног амонијумовог јона не утиче на електрохемијску реакцију па стога не постоји конкурентни електрохемијски процес који би утицао на анодну реакцију која се дешава уз 100% коришћење струје. Хемијска реакција по брзини прати електрохемијску реакцију па се стога завршна тачка титрације може тачно и репродуктивно одредити помоћу индикаторске сребрне електроде. С друге стране, присуство кватернерних амонијумових јона не утиче ни на потенцијал ове електроде па су промене потенцијала врло брзе и осетљиве. Међутим, иако је производ растворљивости  $\text{AgI}$  врло мали и износи  $0,32 \cdot 10^{-10}$ , одређивање мањих количина од наведених није било могуће због неосетљивости индикаторског система. Треба имати у виду да на тачност одређивања могу утицати сви они јони који у киселој средини реагују са  $\text{Ag}^{+}$  јоном а такође и оне супстанце које могу да утичу на промену потенцијала сребрне индикаторске електроде, услед чега се завршна тачка титрације не може тачно одредити. Међутим са кулонометријском аргентометријом при константном потенцијалу било би могуће изводити одређивања и у присуству других јона који са  $\text{Ag}^{+}$  јоном стварају слабо растворна једињења у води. Стога у случају да се у смеси налазе јони који реагују са  $\text{Ag}^{+}$  јонима требало би применити кулонометријску аргентометрију при константном потенцијалу.

Предложена метода кулонометријске аргентометрије са константном јачином струје за одређивање садржаја бензилтриметил-амонијум хлорида тетраетиламонијум јодида и тетрабутиламонијум јодида омогућава врло брзо и једноставно непосредно одређивање ових супстанци. Потпуна аутоматизација процеса даје могућност да се у врло кратком временском интервалу изведе велики број анализа. Добијени резултати су тачни и репродуктивни.

## S U M M A R Y

## COULOMETRIC DETERMINATION OF SOME QUATERNARY AMMONIUM SALTS

KOSTA NIKOLIĆ and KSENIJA VELAŠEVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O. Box 146, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

Contents of some quaternary ammonium iodides and chlorides in solutions have been determined by coulometric argentometry. Silver was employed as the indicator electrode and mercury(I) sulphate as the reference one.

Amounts of quaternary ammonium salts were calculated from millimoles of silver consumed.

(Received 27 March 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. D. Carkruit, W. F. Boyd, *J. Am. Pharm. Assoc.* **4**, 240 (1954)
2. J. T. Cross, *Analyst* **90**, 315 (1965)
3. K. C. Narasimham, S. Vasundara, H. Udupa, *Ibid* **95**, 260 (1972)
4. B. Tucci, C. Cardini, G. Cavazutti, V. Quercia, *Boll. Chim. Farm.* **107** 629 (1968)
5. M. A. Abdelkader, A. M. Taha, S. Abdelfattah, *Pharmazie* **35**, 30 (1980)
6. G. Bettoni, C. Franchini, *Farmaco (Pavia) Ed. Prat.* **31**, 420 (1976)
7. S. Pinzanti, E. La Porta, *Analyst* **102**, 938 (1977)
8. Г. Г. Черненко, Е. А. Алферов, С. Липко, *Изв. высших учебн. завед., Хим. хим. технол.*







*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.

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

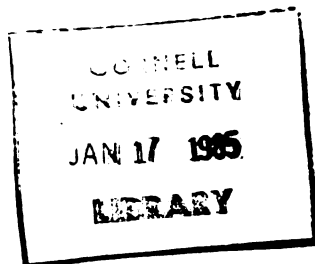
**Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ**

#### **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, Ž. ĆEKOVIĆ, M. ĆELAP, 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. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VEJIČKOVIĆ



## САДРЖАЈ

<i>Г. А. Миловановић</i> : Кинетичке методе у аналитичкој хемији (Преглед) . . . . .	359
* <i>М. Браловић, М. Стефановић и С. Милосављевић</i> : 16-Оксо-стероиди. 1,3,5(10)-естратриен-3-ол-16-он-3-метилетра . . . . .	357
* <i>В. Тралић-Куленовић, Л. Фишер-Јакић и Б. Караман</i> : Флуоресцентна својства неких нових бисбензотиазолилфурана . . . . .	383
* <i>Н. У. Перичић-Јанчић, Д. А. Миљковић и Ј. А. Пејровић</i> : Спектрофотометријско испитивање процеса протонације $\alpha$ -бензилмоноксима и 4,4'-диметоксисбензилмоноксима у киселој и јако киселој средини . . . . .	389
* <i>Љ. В. Рајаковић, М. В. Мићковић, С. М. Стевановић и С. П. Димитријевић</i> : Хемисорпција цијанидних јона на адсорпционо-јонизмењивачким филтрима импрегнираним јонима сребра . . . . .	395
* <i>В. Ж. Богдановић, Б. Д. Ђорђевић и А. Ж. Тасић</i> : Сепарација фаза система етилен-полиетилен на високим притисцима. III. Термодинамичке особине три структурно различита полиетилена . . . . .	405
<i>Н. Радојковић, М. Михајловић, Б. Ђорђевић и А. Тасић</i> : Предсказивање равнотеже пара-течност бинарних система са некондензујућом компонентом методом ортогоналне колокације . . . . .	413
<i>К. Николић и М. Меденица</i> : Кондуктометријско одређивање теобромина (Белешка) . . . . .	421
<i>К. Николић и К. Велашијевић</i> : Кулометријско одређивање неких кватернерних амонијумових соли (Белешка) . . . . .	425

\*На страном језику

## CONTENTS

* <i>G. A. Milovanović</i> : Kinetic methods in analytical chemistry (Review) . . . . .	359
<i>M. Bralović, M. Stefanović and S. Milosavljević</i> : 16-Oxo-steroids. Synthesis of 1,3,5(10)-estratrien-16-oxo-3-methylether . . . . .	375
<i>V. Tralić-Kulenović, L. Fišer-Jakić and B. Karaman</i> : Fluorescent properties of some bis-benzothiazolylfurans . . . . .	383
<i>N. U. Perišić-Janjić, D. A. Miljković and J. A. Petrović</i> : Spectrophotometric investigation of protonation processes of $\alpha$ -benzylmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzylmonoxime in acidic and strongly acidic media . . . . .	389
<i>Ij. V. Rajaković, M. V. Mitrović, S. M. Stevanović and S. P. Dimitrijević</i> : Chemisorption of cyanide ions on adsorptive — ion exchange filters impregnated with silver ions . . . . .	395
<i>V. Ž. Bogdanović, B. D. Dorđević and A. Ž. Tasić</i> : Phase separation in the ethylene-polyethylene system at high pressures. III. Thermodynamic properties of three structurally different polyethylenes . . . . .	405
* <i>N. Radoković, M. Mihajlović, B. Dorđević and A. Tasić</i> : Prediction of phase equilibria for binary systems containing a noncondensable component by the method of orthogonal collocation . . . . .	413
* <i>K. Nikolić and M. Medenica</i> : Conductometric determination of theobromine (Note) . . . . .	421
* <i>K. Nikolić and K. Velašević</i> : Coulometric determination of some quaternary ammonium salts (Note) . . . . .	425

\* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд  
 Штампана: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО.

UDC 54:66

GHDBAX 49 (8) 429—498 (1984)

YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVIC

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 8 NO

PHYSICAL SCIENCE

APR 10 1985

LIBRARY



БЕОГРАД

1984



*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 широкостамања 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 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, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,  
Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ШАНИЋ

#### Редакција

Р. АШИЋ, 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

### OBAVEŠTENJE AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

ПРЕГЛЕД — REVUE

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО И ТЕОРИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ ПРОЦЕСА У ПЛАЗМИ ЈЕДНОСМЕРНОГ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА КОЈИ СЛОБОДНО ГОРИ У ВАЗДУХУ

ЈЕЛЕНА РАДИЋ-ПЕРИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, б. бр. 550, 11000 Београд*

(Примљено 5. јуна 1984)

1. Увод
2. Одређивање температуре и радијалне расподеле температуре лучне плазме
3. Састав лучне плазме
4. Зрачење лучне плазме
5. Просторна расподела концентрације честица у луку
6. Утицај „треће супстанције“ на интензитете спектралних линија и трака испитиваног елемента
7. Закључак

### 1. УВОД

У овом прегледу дат је приказ резултата истраживања феномена и процеса који владају у плазми једносмерног лука који слободно гори у ваздуху између графитних електрода. Процеси у плазми лука одређују интензитет зрачења атома, јона или молекула испитиваног елемента пробе. Проба, обично помешана са графитним прахом, се ставља у доњу электроду, аноду, испарава и њени састојци улазе у плазму лука. У плазми се одигравају хемијске реакције које воде до дисоцијације молекула пробе и евентуалног настајања нових молекулских врста. Поред тога дешава се јонизација молекула и атома и обрнуто, рекомбинација, а такође и термичко побуђивање атома, јона или молекула. Побуђивање честица има за последицу емисију зрачења. Већина елемената присутна је у плазми лука делом у облику атома, а делом у облику једном наелектрисаних јона. Молекули стабилни на високим температурама се јављају у ређим случајевима. Главни састојци плазме лука су атоми и молекули састојака ваздуха. Састав плазме лука је функција температуре и просторне расподеле температуре у луку. Транспорт паре супстанције у плазми лука се врши дифузијом и вертикално навише конвекцијом и миграцијом под утицајем електричног поља, ако се ради о јонима. Када постоји константан флуks пробе из доње електроде, аноде, врло брзо се успоставља стационарно стање окарактерисано одређеном просторном расподелом честица.

У спектрохемијској анализи, при којој се на основу интензитета спектралних линија атома или јона елемената врши квантитативна анализа, познат

је феномен дејства „треће супстанције”. „Трећа супстанција” може својим присуством да утиче на процесе у електроди, мењајући испарљивост пробе<sup>1-4</sup>, или на процесе у плазми а тиме посредно и на интензитете спектралних линија атома, јона или молекула елемената који се одређују. На процесе у плазми „трећа супстанција” може да утиче мењајући температуру и просторну расподелу температуре плазме<sup>5-9</sup>, мењајући састав плазме<sup>10-15</sup>, време боравка честица у плазми<sup>16-20</sup>, које је у директној вези са брзином кретања и распрострањавања паре супстанце у зони пражњења.

Утицај „треће супстанције” је комплексан. Промена температуре и електронске концентрације као и њихових просторних расподела у присуству „треће супстанције” обично води и до промене односа наелектрисаних и неутралних врста, а тиме и до промене у саставу плазме. Са друге стране, промена температуре изазива промену транспортних параметара па је могућ утицај и на просторну расподелу честица у плазми. Зато објашњење механизма деловања „треће супстанције” на интензитете спектралних линија елемената који се одређују, захтева комплетно испитивање процеса у плазми, дакле температуре и просторне расподеле температуре плазме, састава плазме и просторне расподеле честица у плазми као и процеса у електродама.

## 2. ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕМПЕРАТУРЕ И РАДИЈАЛНЕ РАСПОДЕЛЕ ТЕМПЕРАТУРЕ ЛУЧНЕ ПЛАЗМЕ

Стање плазме у датој тачки простора и тренутку времена окарактерисано је концентрацијом честица (атома, јона, електрона и молекула) и функцијама које показују расподелу честица по енергијама. Овакав сложен систем окарактерисан је различитим значењима температуре<sup>22,23</sup>:

- a) електронском, одређеном кинетичким енергијама електрона
- b) гасном, одређеном кинетичком енергијом неутралних честица
- c) ексцитационом, која одговара запоседнутости побуђених нивоа
- d) јонизационом, која одговара јонизационој равнотежи.

Када је плазма у термодинамичкој равнотежи, сви видови температуре теже истој вредности, тзв. температури плазме, а састав плазме је одређен термодинамичким константама. Расподела свих честица по брзинама и енергијама је тада Maxwell-ова односно Boltzmann-ова. Радијациона густина треба да је у складу са Planck-овим за оном зрачења. Још 1923. године Compton<sup>24-26</sup> је трепоставио и показао да се стање плазме једносмерног лука који слободно гори у ваздуху при струјама лука реда величине 10 А може означити као стање локалне термалне равнотеже. Ова чињеница је касније потврђена како теоријски тако и експериментално<sup>27,28</sup>.

С обзиром на чињеницу да је највиша температура лука дуж његове осе (карактеристично 6000—7000 К) па затим опада са растојањем од осе, може се сматрати да је сваки елемент запремине лучне плазме окарактерисан локалном температуром  $T$ . Пошто су температуре у централној зони лука или стубу лука високе, за њихово одређивање не би дошле у обзир класичне методе мерења. Много коришћен метод за одређивање температуре лука у

централној зони јесте одређивање температуре из односа интензитета две атомске спектралне линије <sup>29-32</sup>.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{kT}\right) \quad (1)$$

где је  $I$  — интензитет спектралне линије,  $A$  — вероватноћа прелаза,  $g$  — статистичка тежина,  $\epsilon$  — енергија побуђивања,  $k$  — Boltzmann-ова константа и  $T$  — температура. Индекси 1 и 2 се односе на спектралне линије 1 и 2 односно на нивое 1 и 2. За одређивање температуре потребно је знати статистичке тежине нивоа, вероватноће одговарајућих прелаза и енергије побуђивања нивоа, док се интензитети спектралних линија експериментално одређују. При одређивањима се користе елементи са релативно високим енергијама јонизације (да не ремете услове у плазми) а одабране спектралне линије треба да имају блиске таласне дужине, а знатно да се разликују у енергијама побуђивања. Пројектовањем узане централне зоне лука на разрез спектрографа и таквим осветљавањем да свака тачка те узане зоне осветљава сваку тачку разреза може се добити тзв. средња температура централне зоне лука. Температура одређена из интензитета спектралних линија првенствено би одговарала „ексцитационој температури”. Пошто у једносмерном луку који слободно гори у ваздуху све дефиниције температуре (ексцитациона, гасна, електронска) воде истој нумеричкој вредности, ово је истовремено и температура плазме.

Прва одређивања температуре плазме лука су извршена на основу мерења интензитета ротационих линија унутар одређене вибрационе траке (конкретно молекула CN, прелаз  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ )<sup>34</sup>. Овај начин одређивања температуре није стекао велику популарност јер је прилично мукотрпан али га треба поменути како из историјских тако и из теоријских разлога јер се поређењем температура добијених из интензитета молекулских трака и оних добивених на основу интензитета атомских спектралних линија и експериментално може показати да све дефиниције температуре у луку дају углавном исте вредности.

Интензитет једне ротационе спектралне линије  $I$  за прелаз између два ротациона нивоа, унутар једне траке,  $mv'J'\Lambda' \rightarrow mv''J''\Lambda''$ <sup>35</sup> је:

$$I = \frac{d}{4\pi} A_{mv'J'\Lambda' \rightarrow mv''J''\Lambda''} n_{mv'J'\Lambda'} h\nu \quad (2)$$

где је  $d$  дебелина слоја,  $A$  вероватноћа прелаза а  $n_{mv'J'\Lambda'}$  број честица у датом нивоу. Бројеви у индексима  $m$  и  $n$  означавају горњи и доњи електронски ниво, респективно;  $v$  и  $J$  означавају вибрациони односно ротациони квантни број а ознаке  $'$  и  $''$  значе доњи и горњи ниво, респективно.  $\Lambda'$  и  $\Lambda''$  су молекулски квантни бројеви доњег и горњег електронског стања а  $h\nu$  је енергија прелаза. Пошто је број молекула  $n$  у побуђеном стању одређен Boltzmann-овим законом расподеле добија се за  $I$ :

$$I = \text{const. } S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \exp(-\epsilon_r/kT) \quad (3)$$

где је  $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$  т. зв. Hönl-London-ов фактор а  $\epsilon_r$  ротациона енергија. Заменом  $\epsilon_r^* = B hc J'(J'+1)$  у (3), ( $B$  је ротациона константа) и логаритмовањем тако

\* Важи за двоатомске молекуле а такви се углавном и побуђују у луку

настале једначине се добија израз:

$$\log \frac{I_{J', J'}}{S_{J', J'}} = \text{const.} - \frac{B hc J' (J' + 1)}{2,3026 kT} \quad (4)$$

који даје могућност одређивања ротационе температуре на основу измерених интензитета ротационих спектралних линија за различите вредности  $J'^{34}$ .

Температура се може одредити и из интензитета вибрационих трака<sup>35-37</sup>. Тада се долази до тзв. вибрационе температуре  $T$  која у случају графитног једносмерног лука, који слободно гори у ваздуху одговара и температури плазме.

Из релације:

$$I_{v'' v'} = \sum_{J'' J'} I_{v'' v', J'' J'} = \text{const } p_{v'' v'} n_{v'' v'} v'^4 \quad (5)$$

где је  $n'_{v'}$  број честица у горњем вибрационом стању ( $n_{v'} = \sum_{J'} n_{v', J'}$ ) а  $p_{v'' v'}$  јачине траке; заменом  $n'_{v'}$  које следи Boltzmann-ову расподелу, се добија радна једначина:

$$\log \frac{I_{v'' v'}}{v'^4 \cdot p_{v'' v'}} = \text{const.} - \frac{\epsilon_{v'}}{2,3026 kT} \quad (6)$$

где је  $\nu$  фреквенција а  $\epsilon_{v'}$  вибрациона енергија.

Пошто се може сматрати да је максимални интензитет траке на челу траке, пропорционалан укупном интензитету траке, може се мерењем интензитета чела трака за различите прелазе  $v' \rightarrow v''$  одредити температура  $T$ , уколико су познате јачине трака  $p_{v'' v'}$ <sup>35</sup>. Могућности одређивања температуре на основу интензитета линија или трака ограничене су непостојањем поузданих података за вероватноће прелаза.

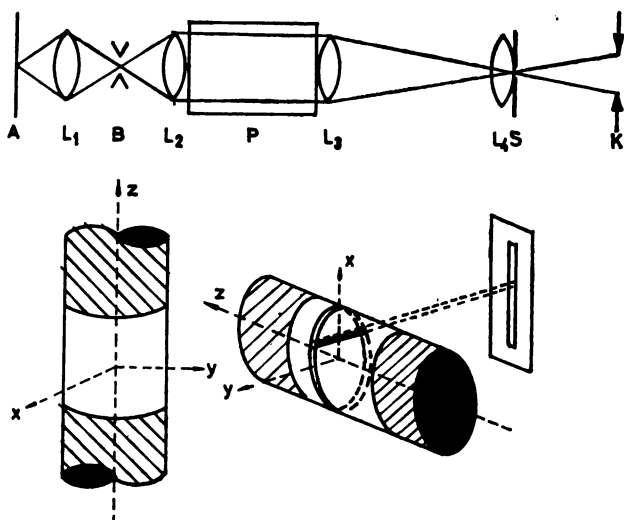
Лучни извор карактерише радијално опадање температуре па у складу са тиме постоји одговарајућа радијална расподела интензитета зрачења атма, јона<sup>7</sup>. На основу радијалне расподеле интензитета „термометарских спектралних линија“ могуће је одредити радијалну расподелу температуре.

Нека се оса лука поклапа са  $z$ -осом и нека је разрез спектрографа вертикалан, сл. 1. Ако ставимо испред разреза и фокусирајућег система инвертујућу призму, слика лука на разрезу биће обрнута за  $90^\circ$ . Разрез, у координатном систему лука има сада правац  $x$ -осе. На разрез висине  $x$  пада зрачење са диска мале дебљине. У равни  $xu$  шрафирани део геометријски илуструје интензитет  $I_{z=0}(x)$  у тачки  $x$  разреза, који се региструје при мерењу. Веза између  $I(x)$  и  $J(x, y, z)$  где  $J$  представља зрачење по јединици запремине и јединици просторног угла (зависност  $J$  од  $z$  се обично изоставља при писању) је:

$$I(x) = 2 \int_0^\infty J(x, y) dy. \quad (7)$$

За изворе са кружном симетријом (а такав је лук) функција  $J(x, y)$  се може сменити функцијом  $J(r)$  помоћу трансформације  $r^2 = x^2 + y^2$  па се добија:

$$I(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{J(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (8)$$



Сл. 1. Осветљавање разреза спектрографа при одређивању радијалне расподеле густине зрачења: В — лук;  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ , и  $L_4$  — сочива; Р — инвертујућа (Dove) призма; А — контролни заклон; S — разрез; К — колиматор (горе). У равни  $xz$  шрафирани део геометријски илуструје интензитет  $I_{z=0}(x)$  у тачки  $x$  разреза (доле)

Расподела  $J(r)$  је одређена Abel-овом интегралном једначином:

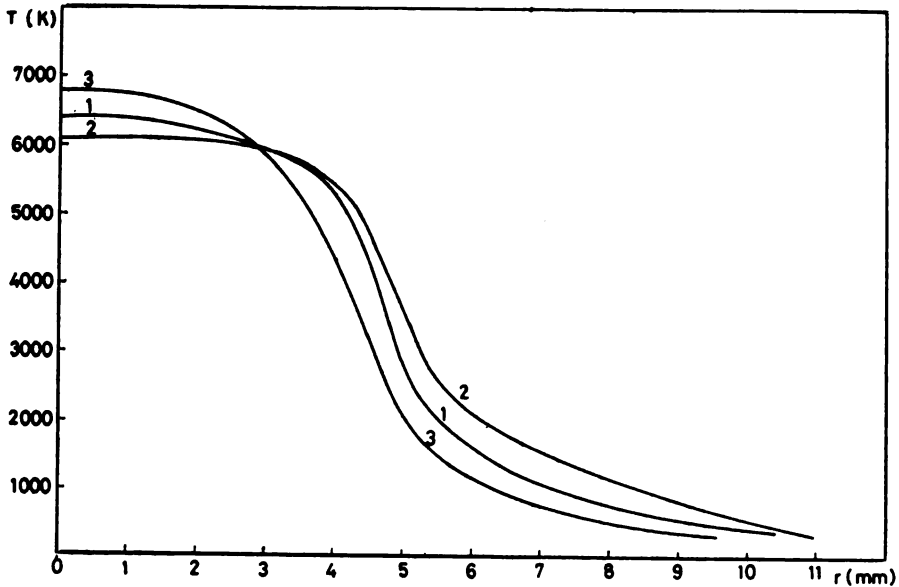
$$J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{I(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad (9)$$

На основу експериментално измерених интензитета  $I(x)$  се помоћу Abel-ове једначине<sup>39-40</sup> може израчунати  $J(r)$  и добити радијална расподела густине зрачења за централну зону лука (или лучни стуб\*).

Температуре у спољашњим зонама лука ( $T < 2500$  К) могу се одредити Schlieren методом<sup>41-42</sup>. Метода је заснована на вези која постоји између индекса преламања и густине плазме. Са друге стране, густина је при константном притиску обрнуто сразмерна температури. Светлосни зраци из одређеног извора се пропуштају кроз спољашњу зону лука, преламају се под различитим угловима јер због градијента температуре плазме постоји градијент

\* Радијус стуба лука би се могао дефинисати као растојање од осе лука при коме концентрација електрона опадне на нулу.

индекса преламања. Анализом фотографских снимака се може одредити радијална расподела густине зрачења  $J(r)$  у температурској области од 2500 К до собне.



Сл. 2. Радијална расподела температуре: крива 1 — графитни лук без додатака; крива 2 — графитни лук у присуству Са (0,01%); крива 3 — графитни лук у присуству флуора (0,1%)

На слици 2 су приказане три карактеристичне радијалне расподеле температуре у графитном луку који слободно гори у ваздуху. Струја лука је 9 А, дијаметар аноде је 6 mm а електродни размак је 5 mm. Проба је испаравала из доње електроде, аноде. Крива 1 на сл. 2 се односи на графитни лук без додатака, крива 2 приказује радијалну расподелу температуру у луку у присуству Са (0,01%). Крива температурске расподеле у случају 2 има мањи нагиб у односу на криву 1 што је последица ниже температуре у централној зони лука а због присуства калцијума као елемента са нижим потенцијалом јонизације. Крива 3, сл. 2 показује дејство флуора на радијалну расподелу температуре.

### 3. САСТАВ ЛУЧНЕ ПЛАЗМЕ

Пошто је лучна плазма гасни систем окарактерисан локалном термалном равнотежом, могуће је израчунати састав такве плазме на различитим температурама. Рад 14 је посвећен одређивању равнотежног састава плазме графитног лука који слободно гори у ваздуху уз додатак мале количине флуора који, својим присуством, може да утиче на процесе у плазми, а тиме на интензитете спектралних линија елемената који се одређују (калцијум је изабран као репрезентативни елемент). Плазма лука је посматрана као гасни систем са

константним N/O односом (0,79/0,21) уз додатак C\*, F и Ca. Израчунавање састава овакве плазме урађено је по методи White-а и сарадника<sup>44</sup>. Метода је заснована на чињеници да равнотежном стању система одговара минимална слободна енергија. Слободна енергија  $F$  једног система представља суму производа хемијских потенцијала са молским фракцијама  $x_i$  свих компонената:

$$F = \sum_{i=1}^n x_i f_i \quad (10)$$

$n$  је број хемијских састојака (атома, јона или молекула) у систему. Сет  $x_i$  вредности за равнотежно стање, може се одредити решавањем једначине:

$$\delta F = 0 \quad (11)$$

а при испуњеном услову за одржање масе у систему:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad j=1, 2, \dots, m \quad (12)$$

$m$  представља број елемената у систему а  $a_{ij}$  је број атома елемента  $j$  у молекулу  $i$ ,  $b_j$  је коефицијент пропорционалан процентном саставу елемента  $j$  у систему. Квазинеутралност система изражена је релацијом:

$$\sum_{i=1}^n x_i a_i = 0 \quad \text{где је } a_i \text{ наелектрисање врсте } i.$$

Према методи White-а и сарадника, слободна енергија (10) се прво развије у Taylor-ов ред. Услов (12) се узима у обзир помоћу Lagrange-ових мултипликатора  $\pi_j$ . Систем једначина који се добија решава се итеративно. Димензија оваквог система је  $m+1$  и зависи само од броја елемената. Молска фракција одређене хемијске врсте, присутне у трагу, може се одредити помоћу једначине:

$$x_i = \exp [-(F_0/RT)_i - \ln(p) + \sum_j a_{ij} \pi_j] \quad (13)$$

где је  $p$  укупан притисак у систему.

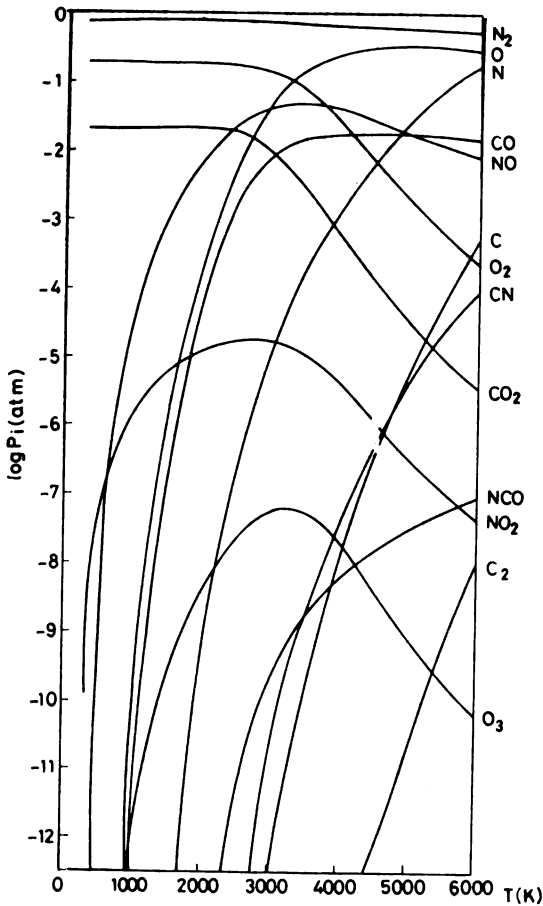
При израчунавању састава плазме ваздуха са 1% C што би одговарало плазми графитног\*\* лука у присуству мале количине флуора (0,1%) и калцијума (0,01%)<sup>14</sup> узета је у обзир могућност грађења око 60 једињења, практично свих оних за које су постојали литературни подаци за слободне енергије<sup>45,46</sup>. На слици 3<sup>14</sup> су приказани парцијални притисци компонената ваздушне плазме са 1% C у функцији температуре. У присуству флуора (0,1%) парцијални притисци атома азота, кисеоника и угљеника као и молекула изграђених од ових атома, се неће битно променити. При температурама нижим од 2000 K настаће изврстан број стабилних молекула флуора са N, C и O (CF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>CO, FNO<sub>2</sub>) док се на температурама изнад 2000 K флуор готово сав налази у форми атома. У ваздушној плазми у присуству угљеника, електрони углавном настају јонизацијом молекула NO (концентрација електрона у луку је око  $3 \cdot 10^{-4}$  atm). Присуство елемената са нижим потенцијалом јонизације, нпр. Ca, показује велики утицај на електронску концентрацију

\* Угљеник у плазму лука долази испаравањем са графитних електрода

\*\* У графитном луку реално је очекивати 1% C у плазми<sup>7</sup>.



у плазми. Тада електрони, на температурама нижим од 4000 К, готово у потпуности настају јонизацијом калцијума а на температури од 6000 К електронска

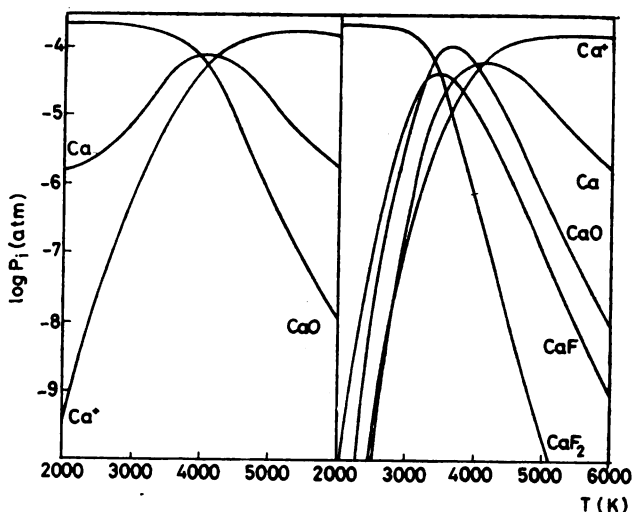


Сл. 3. Парцијални притисци главних компонена плазме ваздуха (N=78,21% O=20,79%) у присуству С (1%), као функција температуре

концентрација је 1,5 пута већа у присуству Са него без њега<sup>14</sup>. Концентрација атома Са, јона Са и молекула СаО на  $T < 3500$  К, у присуству флуора се смањује због грађења СаF и СаF<sub>2</sub> молекула, сл. 4<sup>14</sup>.

#### 4. ЗРАЧЕЊЕ ЛУЧНЕ ПЛАЗМЕ

Зрачење вертикалног једносмерног лука који слободно гори у ваздуху између графитних електрода, потиче од термички побуђених атома, молекула и радикала основних састојака плазме нпр. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO а највећи део тзв. трајастог дела позадинског зацрњења у графитном луку настаје зрачењем молекула CN и C<sub>2</sub>. Други део зрачења лука је резултат термичког побуђивања



Сл. 4. Парцијални притисци различитих форми калцијума за ваздушну плазму са 1% С и 0,01% Са: лево — без F; са 0,1% F у плазми — десно

атома, јона и молекула састојака пробе додате у лук. Поред линијског зрачења у луку се јавља и фон континуалног зрачења.

Интензитет спектралне линије или траке одређеног атома, јона или молекула показује зависно  $\tau$  од радијуса лука  $I = I(\tau)$  због постојања градијента температуре и концентрације честица дуж радијуса лука. Представимо лук у виду цилиндра радијуса  $r$  и висине  $l$ . Нека је укупна густина честица одређене врсте  $N$  у тачки са координатама  $r, \varphi, z, N(r, \varphi, z)^*$ . Густина честица  $j$ -тог облика (нпр. атома) је тада:

$$n_j(r, \varphi, z) = N(r, \varphi, z) x_j(r, \varphi, z) \quad (13)$$

где је  $x_j$  молска фракција  $j$ -те форме и зависи од температуре. Пошто је температура функција координата изабраног запреминског елемента, то је и  $x_j$  функција координата. Укупан интензитет зрачења одређене спектралне линије или траке може се написати:

$$I_{jq} = \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^l i_{jq} r dr d\varphi dz \quad (14)$$

где је  $i_{jq}$  густина зрачења:

$$i_{jq} = C_{jq} n_j \exp(-\epsilon_{jq}/kT) = C_{jp} N x_j (\exp - \epsilon_{jq}/kT) \quad (15)$$

$\epsilon_{jq}$  је експитациони потенцијал  $j$ -те форме, а  $C_{jq}$  укључује у себи вероватноћу прелаза и статистичку тежину побуђеног стања,  $k$  је Boltzmann-ова константа а  $T$  температура. Претпоставићемо да температура  $T$ , укупна густина честица  $N$

\*  $N = n$  атома +  $n$  јона +  $n$  молекула одређеног елемента

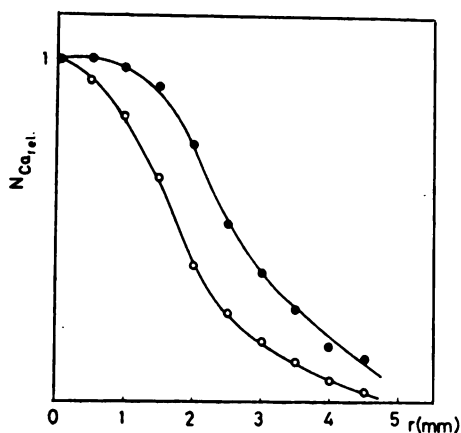
и молекулска фракција  $x_j$  имају само радијалну зависност. Заменом (15) у (14) и интеграцијом тако добијене једначине, настаје израз:

$$I_{jq} = 2\pi l C_{jq} \int_0^R N(r) x_j(r) \exp(\epsilon_{jq}/kT) r dr \quad (16)$$

Ако је познат састав плазме и ако претпоставимо да се  $N$  много не мења са  $r$ , могу се из кривих зависности  $\log [x_j \exp(-\epsilon_{jq}/kT)]$  од температуре за различите вредности потенцијала ексцитације, одредити оптималне температуре за емисију одређених спектралних линија, нпр. калцијума као у реф. 47, Тако је на основу дијаграма зависности  $\log(x \exp - \epsilon_q/kT)$  од  $T$  за одређене траке молекула  $C_2$ ,  $CN$  и  $CO$  ( $C_2 : A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ ;  $CN : B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ;  $CO : A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ ) показано да зрачење ових молекула за наведене прелазе потиче претежно из централне зоне лука. Такође је оценом укупног интензитета зрачења ових трака  $I_{jq}$  (нумеричком интеграцијом једначине (16)) за 3 температурске расподеле у луку, сл. 2, показана велика осетљивост интензитета трака  $C_2$ ,  $CN$  и  $CO$  на промене температуре и расподеле температуре у луку<sup>48</sup> што је и експериментално констатовано<sup>7</sup>.

## 5. ПРОСТОРНА РАСПОДЕЛА КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ЧЕСТИЦА У ЛУКУ

Радијална расподела укупне концентрације честица одређене врсте, нпр. калцијума,  $N_{Ca}$ , може се оценити комбинацијом радијалних расподела атома калцијума или молекула  $CaO$  добијених из интензитета атомских спектралних линија или трака молекула  $CaO$  и радијалних расподела фракција атома  $Ca$  или молекула  $CaO$  који следе из рачунски добијеног састава плазме. Тако је нађено<sup>9</sup> да присуство флуора у плазми проузрокује већи градијент концентрације укупног калцијума  $N_{Ca}$  у правцу радијуса лука, сл. 5.



Сл. 5. Радијална расподела укупне концентрације калцијума ● без флуора; са флуором ○

Расподела укупне концентрације честица у луку, егзактно се може добити ешавањем једначине транспорта масе. Општи облик једначине транспорта

маса за систем честица подвргнут дејству одређене силе која им даје усмерену брзину  $v$  и дифузије, због постојања концентрационог градијента, је:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla(D\nabla n - nv) \quad (17)$$

где  $n$  представља концентрацију честица а  $D$  је дифузиони коефицијент. У принципу и  $D$  и  $v$  могу бити функције координата. За описивање транспорта масе у вертикалном аксијално (осно) симетричном луку који слободно гори у ваздуху, природно је коришћење цилиндричног координатног система. За равнотежно стање ( $\partial n/\partial t=0$ ) једначина (17) има следећи облик:

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( D + r \frac{\partial D}{\partial r} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\partial D}{\partial z} \frac{\partial n}{\partial z} - n \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_r - v_r \frac{\partial n}{\partial r} - n \frac{\partial v_z}{\partial z} - v_z \frac{\partial n}{\partial z} = 0. \quad (18)$$

Једначина (18) се не може решити аналитички чак и уз нека упрошћења. Voumans и de Galan<sup>49,50</sup> су развили модел према коме се лук третира као бесконачно висок цилиндер са непробојним зидом. Супстанца испарава из доње електроде, аноде, и бива ношена конвекцијом и под утицајем електричног поља вертикално навише, константном брзином. Решење једначине (уз занемаривање  $v_r$  и извода  $D$  и  $v$ ) је дато у форми Bessel-ових функција. Кринберг и Смирнова<sup>51-54</sup> побољшавају Voumans-ов модел узимајући у обзир промене аксијалне брзине  $v_z$  дуж осе лука и дејство горње електроде катоде као механичке препреке. Холдлајтнер-Антуновић и сарадници<sup>55-57</sup> посматрају горњу електроду, катоду као електричну препреку и дају одговарајућу аксијалну расподелу концентрације честица. Сва поменута разматрања расподеле концентрације честица се односе на централну зону лука и нису погодна за опис појава у спољашњим, хладнијим зонама лука. У радовима 58 и 59 је предложен метод који омогућава решење једначине транспорта масе. Овај метод представља примену Gelerkin-овог метода<sup>60,61</sup> за решавање диференцијалних једначина. Нека тражимо решење диференцијалне једначине:

$$L\{n\} = 0 \quad (19)$$

где је  $L$  одговарајући оператор а  $n$  функција (која у нашем случају зависи од  $r$  и  $z$ ) коју треба одредити и која сама као и њени изводи треба да задовољава неке граничне услове. Приближно решење једначине (19) тражимо у облику

$$n(r, z) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M c_{nm} f_n(r) \varphi_m(z) \quad (20)$$

где су  $f_n(r)$  и  $\varphi_m(z)$  базисне функције које зависе од координате  $r$  и  $z$ . Функција  $n(r, z)$  треба да задовољава следеће граничне услове<sup>49</sup>:

$$n=0 \quad \text{за} \quad \begin{array}{l} z=\infty \\ r=\infty \end{array} \quad (21.1)$$

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + vn = f(r) \quad \text{за} \quad z=0. \quad (21.2)$$

Услов (21.1) подразумева да је концентрација честица  $n$  у бесконачности нула док услов (21.2) описује улазак узорка из доње електроде у плазму па  $f(r)$  даје профил флукса. Замењујући  $n(r, z)$  у једначини (18) сетом функција (20) и пројектовањем тако добијеног израза на сваку од базисних функција добива се израз:

$$\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M c_{nm} L_{ij, nm} = 0 \tag{22}$$

где је

$$L_{ij, nm} = \int_0^\infty \int_0^\infty f_i(r) \varphi_j(z) L f_n(r) \varphi_m(z) r dr dz.$$

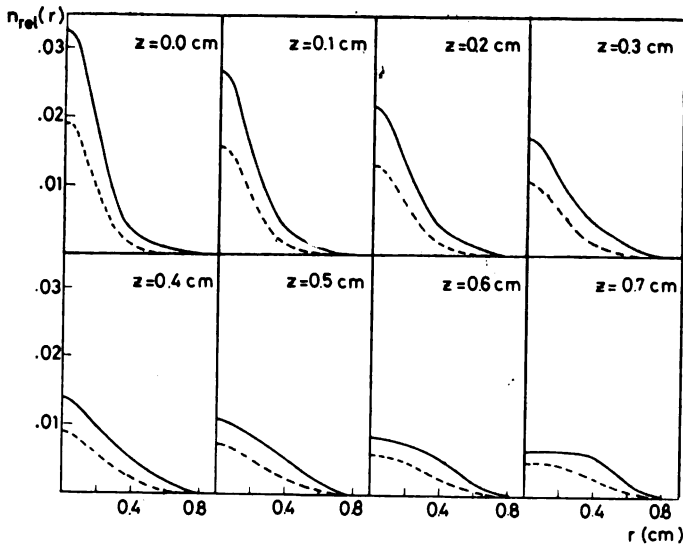
Захтев за поштовање граничног услова (21.2) води до ситуације при којој сви коефицијенти  $c_{nm}$  нису линеарно независни што захтева примену Lagrange-ових мултипликатора. Зато једначина (22) има сада облик:

$$\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M c_{nm} L_{ij, nm} + \lambda_i h_j = 0, \quad i=1 \dots N, j=1 \dots M$$

где је

$$\frac{\partial \varphi_m}{\partial z} - \frac{v}{D} \varphi_m \equiv h_m \quad \text{а } \lambda_i \text{ су Lagrange-ови мулти-}$$

пликатори.



Сл. 6. Просторна расподела концентрације честица: — без флуора - - - у присуству флуора

Једначина (23) представља систем од  $N(M+1)$  линеарних једначина чијим се решавањем добија  $N \times M$  коефицијената  $c_{nm}$  који одређују просторну расподелу концентрације честица  $n(r, z)$  и  $M$  Lagrange-ових мултипликатора  $\lambda$ .

На основу експериментално добивених зависности коефицијената дифузије  $D$  од температуре и брзина аксијалног транспорта  $v$ <sup>18,20,21,62</sup> могу се добити просторне расподеле концентрације честица при одређеним условима у луку. На сл. 6<sup>63</sup> су приказане радијалне расподеле концентрације честица, за различита растојања  $z$  од аноде, добијене решавањем једначине (23). Пуна линија одговара уобичајеној ситуацији у графитном луку (аксијална брзина  $v=200$  cm/s<sup>20</sup>) а испрекидана значи присуство флуора у луку ( $v=400$  cm/s<sup>21</sup>). Ако се узме у обзир утицај флуора на испаравање узорка и ренормирају се вредности  $n(r, z)$  за  $r=0$  добива се расподела  $n(r, z)$  са које се види да присуство флуора проузрокује стрмију расподелу концентрације честица, што је у складу са експерименталним резултатима<sup>47</sup>.

## 6. УТИЦАЈ „ТРЕЋЕ СУПСТАНЦИЈЕ” НА ИНТЕНЗИТЕТЕ СПЕКТРАЛНИХ ЛИНИЈА И ТРАКА ИСПИТИВАНОГ ЕЛЕМЕНТА

Резултати проучавања утицаја „треће супстанције”, конкретно флуора, на параметре и састав лучне плазме, описани у првих пет одељака овог рада, омогућавају објашњење промене интензитета спектралних линија и трака испитиваног елемента (калцијума) у присуству „треће супстанције”. Како „трећа супстанција” може, зависно од својих карактеристика (потенцијала јонизације, електронегативности, хемијског афинитета итд.) и количине у којој је присутна у плазми, у различитој мери променити температуру и електронску густину у луку као и њихове просторне расподеле, просторну расподелу честица испитиване супстанције као и форму у којој се овај јавља у плазми, немогуће је извести општи закључак о томе да ли ће спектралне линије и траке елемента који се одређује бити у присуству „треће супстанције” појачане или ослабљене. Поузданија анализа и предвиђање експерименталних резултата може се извести само ако су доступни конкретни подаци о променама појединих фактора који имају утицаја на интензитете. Пример оваквог истраживања приказан је у раду 63. Комбиновањем експериментално добивених података о расподели температуре и честица калцијума у луку који слободно гори у ваздуху без и у присуству флуора, са рачунањем одговарајућих односа атомских, јонских и молекулских компоненти калцијума, показало је не само да евентуалне промене интензитета линија и трака калцијума зависе од количине флуора присутног у плазми, већ и да интензитети линија и трака са различитим потенцијалима ексцитације могу да буду промењени на сасвим различит начин. Повезивање овакве анализе са проучавањем промене интензитета позадинског зацрњења<sup>48</sup> омогућава да се избором врсте и концентрације „треће супстанције” обезбеде оптимални услови за спектрохемијско одређивање елемената у плазми електричног лука.

## 7. ЗАКЉУЧАК

Једносмерни електрични лук који слободно гори у ваздуху представља класичан ексцитациони извор, ипак сви процеси који се одигравају у плазми

лука нису још увек довољно проучени. Узрок томе је суперпозиција различитих процеса у плазми, испаравања, дисоцијације, јонизације — уопште хемијских реакција, са транспортним феноменима, који сви заједно одређују експитационе услове у луку. Сви ови процеси су веома осетљиви на присуство тзв. „трећих супстанција“ у плазми. Свестрано испитивање процеса у плазми лука захтева примену специфичних експерименталних техника као и теоријских метода. У овом раду дат је преглед неких резултата таквих истраживања.

Велики део резултата истраживања приказаних у овом прегледу настао је у сарадњи и под руководством проф. В. Вукановића коме аутор дугује дубоку захвалност.

### ИЗВОД

Дат је преглед неких резултата експерименталних и теоријских истраживања процеса који се одигравају у плазми једносмерног електричног лука који слободно гори у ваздуху. Посебна пажња посвећена је проучавању утицаја „треће супстанције“ на интензитете спектралних линија и трака испитиваних елемената.

### SUMMARY

#### EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATIONS OF THE PROCESSES IN THE PLASMA OF A DC ARC FREELY BURNING IN AIR

JELENA RADIĆ-PERIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, P. O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

A review is given of some results of experimental and theoretical investigations of the processes occurring in the plasma of a dc arc freely burning in air. Special attention is paid to the consideration of the influence of the "third substance" on the intensities of the spectral lines and bands of investigated elements.

(Received 5 June 1984)

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Боровик, Т. Ф. Боровик-Романова, *Докл. АН СССР*, **15**, 535 (1937)
2. В. F. Scribner, H. R. Mullin, *J. Research. Strasbour N. B. S.* **37**, 379 (1946)
3. А. Н. Зайдель, Н. И. Калтевский, Г. Г. Кунд, Э. М. Фрадкин, *Опт. спектр.* **2**, 28 (1957)
4. М. Триповић, В. Вукановић, *Spectrochim. Acta* **26B**, 131 (1971)
5. С. Л. Мандельштам, *Докл. АН СССР* **18**, 559 (1938)
6. W. Rollwagen, *Rep. Coll. Intern.*, Strasbourg 1950, 145
7. P. W. J. M. Boumans, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts, London 1966
8. В. Вукановић, докторска дисертација, Минстер 1961
9. J. Radić-Perić, V. Vukanović, M. Perić, M. Rekalic, *Spectrochim. Acta* **35B**, 307 (1980)
10. Л. А. Овчар, С. И. Мищенко, Н. С. Полуэктов, *Ж. прикл. спектр.* **3**, 306 (1965)
11. Л. Ю. Русин, *Ж. прикл. спектр.* **4**, 117 (1966)

12. О. Б. Трошкина, *Ibid.* **14**, 583 (1971)
13. М. Maričković, Т. J. Vickers, *Appl. Spectr.* **3**, 319 (1971)
14. J. Radić-Perić, М. Perić, *Spectrochim. Acta.* **35B**, 297 (1980)
15. J. Radić-Perić, V. Vukanović, *Z. Anal. Chem.* **274**, 177 (1975)
16. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Мальх, *Опт. спектр.* **9**, 425 (1960)
17. В. Д. Мальх, М. А. Серд, *Ibid.* **16**, 368 (1964)
18. М. Perić, Р. Todorović, V. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **30B**, 21 (1975)
19. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Мальх, *Опт. спектр.* **10**, 524 (1961)
20. М. Perić, V. Vukanović, Р. Todorović, *Z. Anal. Chem.* **274**, 109 (1975)
21. J. Radić-Perić, М. Perić, V. Vukanović, *Fizika* **7**, 105 (1975)
22. F. L. Mohler, „*Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry*”, Symposium, New York 1939 p. 734
23. W. Lochte-Holtgreven, *Ibid.* Washington, D. C., 1955 p. 413
24. K. T. Compton, *Phys. Rev.* **21**, 266 (1923)
25. K. T. Compton, *Ibid.* **21**, 382 (1923)
26. K. T. Compton, *Ibid.* **21**, 476 (1923)
27. L. S. Ornstein, H. Brinkman, *Physica* **1**, 797 (1934)
28. W. Finkelnburg, H. Maeccker, „*Elektrische Bögen und thermisches Plasma*”, „*Handbuch der Physik*”, Vol. 22, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956, p. 254
29. J. A. M. Dikhoff, *Spectrochim. Acta* **11**, 162 (1957)
30. V. M. Vukanović, *Proc. VIII Coloq. Intern.*, Luzern 1959
31. P. W. J. M. Boumans, *Proc. IX Colloq. Intern.*, Lyon 1961
32. V. Vukanović, „*Emissionsspektroskopie*”, Akademie-Verlag, Berlin 1964, p. 9
33. L. S. Ornstein, H. Brinkman, A. Buenes, *Z. Physik* **77**, 72 (1932)
34. L. S. Ornstein, H. Brinkman, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **34**, 498 (1931)
35. „*Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik*”, Bd. 1, herausgegeben von R. Rompe und M. Steenbeck, Akademie-Verlag, Berlin 1967
36. M. M. Smit-Miessen, J. L. Spier, *Physica* **9**, 193, 422 (1942)
37. J. L. Spier, J. A. Smit, *Ibid.* **9**, 597 (1942)
38. J. A. Smit, *Ibid.* **12**, 683 (1946)
39. W. Frei, *Ann. Physik* **10** (7), 332 (1963)
40. I. Friedrich, *Ibid.* **7**, 327 (1959)
41. Schmitz, *Z. Physik* **126**, 1 (1949)
42. J. Sperling, *Ibid.* **128**, 273 (1950)
43. W. Nebe, M. Rekalić, *10th Conf. Phen. Ioniz. Gases*, Oxford 1971, p. 440
44. W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.* **28**, 5, 751 (1971)
45. „*JANAF Thermodynamical Data*”, Midland, Michigan 1976
46. Л. В. Гурвич, „*Термодинамические свойства индивидуальных веществ*”, АН СССР, Москва 1962
47. J. Radić-Perić, *Spectrochim. Acta* **38B**, 1021 (1983)
48. J. Radić-Perić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **49**, 185 (1984)
49. P. W. J. M. Boumans, L. de Galan, *Anal. Chem.* **38**, 674 (1966)
50. L. de Galan, *J. Quant. Spectry Radiative Transfer* **5**, 735 (1965)
51. И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова, *Ж. прикл. спектр.* **10**, 400 (1969)
52. И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова, *Ibid.* **13**, 5 (1970)
53. И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова, *Ibid.* **16**, 17 (1972)
54. И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова, *Ibid.* **18**, 970 (1973)
55. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Čadež, V. Georgijević, *Spectrochim. Acta* **33B**, 649 (1978)



56. I. Holclajtner-Antunović, V. Čadež, V. Vukanović, V. Georgijević, *Ibid.* **37B**, 889 (1982)
57. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Georgijević, V. Čadež, *Ibid.* **37B**, 895 (1982)
58. M. Perić, J. Radić-Perić, *Spectrochim. Acta* **39B**, 1005 (1984)
59. J. Radić-Perić, *Ibid.* u štampi
60. H. Margenau, G. Murphy, "The Mathematics of Physics and Chemistry", D. Van Nostrand, Princeton 1956
61. G. Strang, G. J. Fix, "An Analysis of the Finite Elements Method", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1973
62. P. Todorović, V. Vukanović, M. Simić, M. Perić, *Spectrochim Acta* **31B**, 103 (1976)
63. J. Radić-Perić, *Ibid.* **38B**, 1031 (1983).

OXIDATIVE CARBONYLATION OF DICYCLOPENTADIENE  
AND 1,5-HEXADIENE IN THE PRESENCE OF  
A PALLADIUM(II) CATALYST

CURTIS B. ANDERSON

*Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, California  
93106, USA*

and

RADE MARKOVIĆ

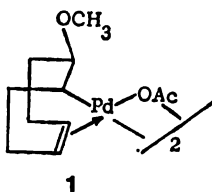
*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001  
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 5 April 1984)

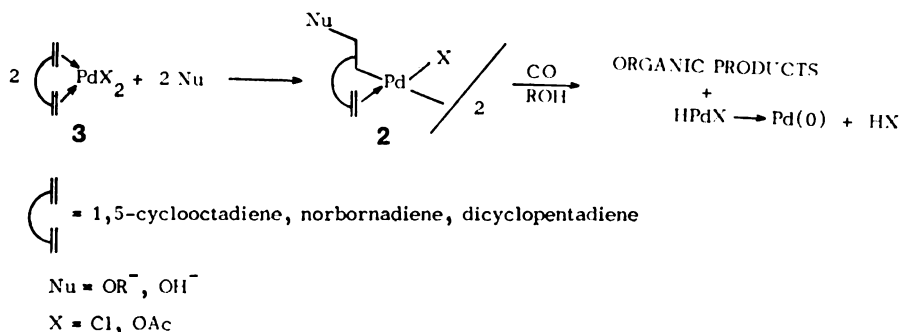
Palladium(II)-catalyzed carbonylation of two dienes with isolated double bonds, involving a weak base, polar solvent acting also as a nucleophile, and copper(II) salt which reoxidizes the palladium metal to an active palladium(II) species, has been studied. The products were identified by spectral means and chemical transformations. The mechanisms for their formation are discussed.

Recently the number of investigations carried out on mechanistic and synthetic aspects of carbonylation reactions, employing palladium as a catalyst<sup>1-7</sup> or stoichiometric component, have increased considerably<sup>8,9</sup>. As a result, a large number of synthetically useful Pd(II)-induced transformations of the organic substrates, otherwise not easily achieved by classical organic reactions, have found application in the synthetic area of organic chemistry<sup>1-7</sup>.

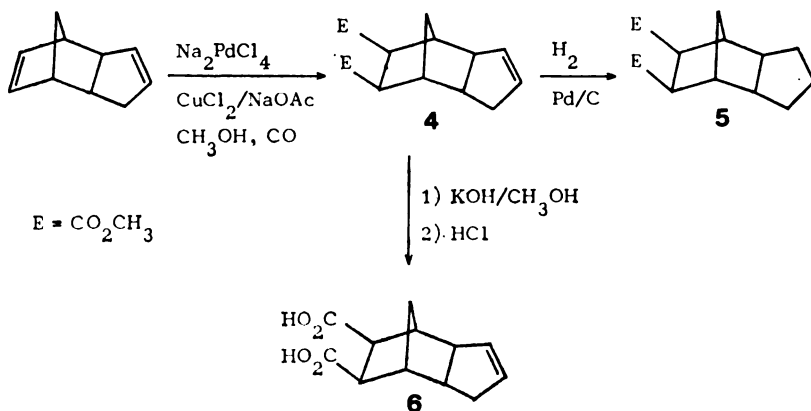
In the course of our studies, concerning the carbonylation of the acetato-bridged methoxy-palladium adduct of 1,5-cyclooctadiene **1**<sup>10</sup> in methanol, we were interested to find mild experimental conditions for the catalytic carbonylation of unconjugated chelating dienes, such as dicyclopentadiene and 1,5-hexadiene.



It is well known, that during the carbonylation of the  $\sigma$ -Pd(II) adducts of type **2**, prepared from the diene-palladium(II)  $\pi$ -complexes **3** with appropriate nucleophiles Nu, palladium black precipitates by decomposition of a labile hydrido-palladium species HPdX<sup>9,10</sup>. Hence, in order to make the carbonylation reaction catalytic, which is of practical synthetic use because of the cost of the metal, it is necessary to reoxidize inactive zerovalent palladium to palladium(II). In this

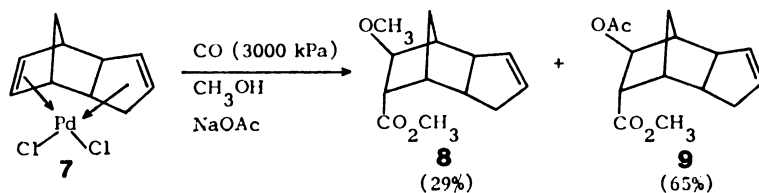


respect, it should be mentioned that elemental palladium can be dissolved in hydrochloric acid in the presence of oxygen, but since this is a very slow process, such a redox system is unsatisfactory<sup>11</sup>. However, in many catalytic processes including the commercially attractive Wacker reaction<sup>12</sup>, where ethylene is oxidized to acetaldehyde, copper(II) chloride is used for reoxidation of the palladium metal to palladium(II). For that reason we have also selected copper(II) chloride as an oxidant, that prevents the precipitation of palladium(0) and serves at the same time as a limiting reagent. The first reaction mixture contained disodium tetrachloropalladate<sup>13</sup> as a catalyst, sodium acetate as a base (sodium acetate or other base prevents the build-up of acid), copper(II) chloride and an excess of dicyclopentadiene in absolute methanol (see Experimental for details). The reaction was run at room temperature in a Parr shaker hydrogenation apparatus, and carbon monoxide was introduced, with constant shaking, from a ballast CO tank at the pressure of 340 kPa. The blue-green suspension became black after 80 h, due to the precipitated palladium, and upon opening the reaction flask to air the mixture began to turn blue again. After filtering off undissolved salts and precipitated palladium, the solution was concentrated and extracted with ether. The final organic residue after evaporation of the solvent, analyzed by gas chromatography, showed the presence of only one component. This sole product isolated by vacuum distillation was identified on the basis of i.r. and <sup>1</sup>H n.m.r. spectra as dimethyl *cis-exo*-3a,4,5,6,7a-hexahydro-*endo*-4,7-methanoindene dicarboxylate (**4**)\*.



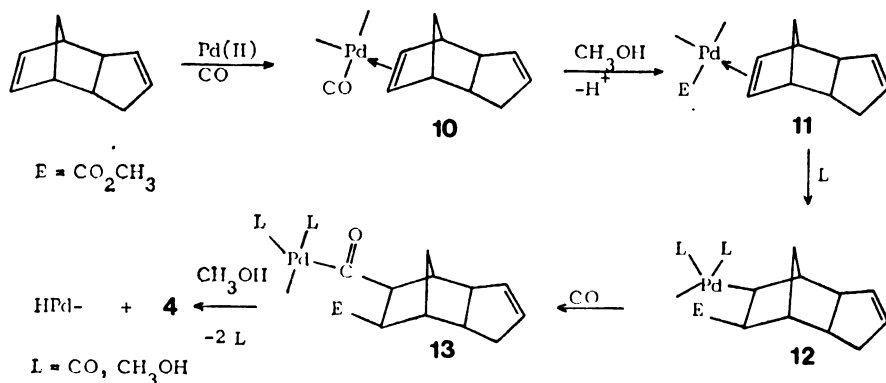
\* Noteworthy is the fact that oxidative carbonylation of dicyclopentadiene affording the same product **4**, may be conducted at room temperature and atmospheric pressure.

The molecular mass ( $C_{14}H_{18}O_4=250.12208$ ), determined by high resolution mass spectrometry, was another confirmation of the proposed structure. Hydrolysis of the diester **4** gave the corresponding acid **6**, while hydrogenation afforded the symmetrically saturated molecule **5** for which i.r.,  $^1H$  n.m.r. and  $^{13}C$  n.m.r. spectra were in full agreement with the proposed structure. The stoichiometric carbonylation of the dicyclopentadiene-PdCl<sub>2</sub>  $\pi$ -complex **7** in methanol, in the presence of a weak base reported by Stille *et al.*<sup>9</sup>, resulted under the high pressure of CO (3000 kPa) in the isolation of the methoxy and acetoxy esters **8** and **9**. Thus, if dicyclopentadiene acting as a strong chelating diene, forms the same  $\pi$ -complex **7** as an intermediate then, it would be expected to yield the analogous products **8** and **9** in the catalytic reaction investigated by us. However, in view of the difference



between stoichiometric and catalytic reactions the most reasonable explanation is that *exo* coordination of Pd(II) giving rise to the monoene  $\pi$ -complex **10** (Scheme 1) is much faster than competitive *endo*-diene-Pd(II) coordination. The apparent inhibition of the dicyclopentadiene-Pd(II)  $\pi$ -complex (**7**) formation, on the expense of the monoene  $\pi$ -complex **10**, may be interpreted in terms of *endo* steric hindrance of the other ring, that prevents the approach of Pd(II) catalyst. Furthermore, the isolation of the single product, the diester **4**, indicates that the coordination occurs at the norbornene double bond, which is more reactive due to the strain.

It now remains to discuss the mechanism of the reaction. As outlined in Scheme 1, the initial step is the formation of the (olefin)palladium carbonyl  $\pi$ -complex **10**. The stereospecific nature of the reaction is ascribed to the involvement of the carbomethoxypalladium species **11**, formed by interaction of the  $\pi$ -complex **10** with methanol, in the presence of a base\*. The subsequent step, called carbo-



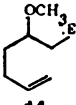
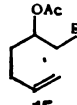
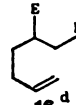
Scheme 1

\* In accord with the results previously reported this type of the intermediate has been proposed in the hydrocarboxylation of olefins and dicarboalkoxylation of olefins and acetylenes<sup>14,15</sup>.

methoxypalladation, implies *cis*-addition of  $\text{PdCO}_2\text{CH}_3$  to the double bond. The resulting intermediate **12**, leading to the acyl palladium complex **13**, has to undergo further carbon monoxide insertion *via* the pentacoordinate palladium(II) carbonyl complex, which is for the sake of simplicity omitted from Scheme 1. The last step of this catalytic cycle, envisaged as the nucleophilic attack of methanol on the complex **13** affords the organic product **4**, with concomitant formation of the palladiumhydride species.

After having studied the carbonylation of dicyclopentadiene, we have examined a similar carbonylation reaction of another acyclic diene, 1,5-hexadiene. The first conclusion to be made from the data summarized in Table I is, that the carbonylation of 1,5-hexadiene gives rise to the mixture of products **14**–**16**, by contrast to single product **4**, obtained from dicyclopentadiene as the starting substrate.

TABLE I. OXIDATIVE CATALYTIC CARBOXYLATION OF 1,5-HEXADIENE<sup>a</sup>

Catalyst mmol	CuCl <sub>2</sub> mmol	NaOAc mmol	Solvent (cm <sup>3</sup> )	CO gauge pressure (kPa)	Temp. °C	Rxn. time (h)	Product composition <sup>b,c</sup>			Yield (%)	
											
1.	PdCl <sub>2</sub> 0.56	11	22	CH <sub>3</sub> OH (50)	270	80	24	23	17	60	51
2.	PdCl <sub>2</sub> 0.56	11	0	CH <sub>3</sub> OH (50)	270	80	24	85	-	15	35
3.	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1.00	44	44	CH <sub>3</sub> OH(4) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (70)	270	50-65	36	46	27	27	54

E = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

a) Amount of the diene: 16 mmol in expts. 1 and 2, and 48 mmol in expt. 3.

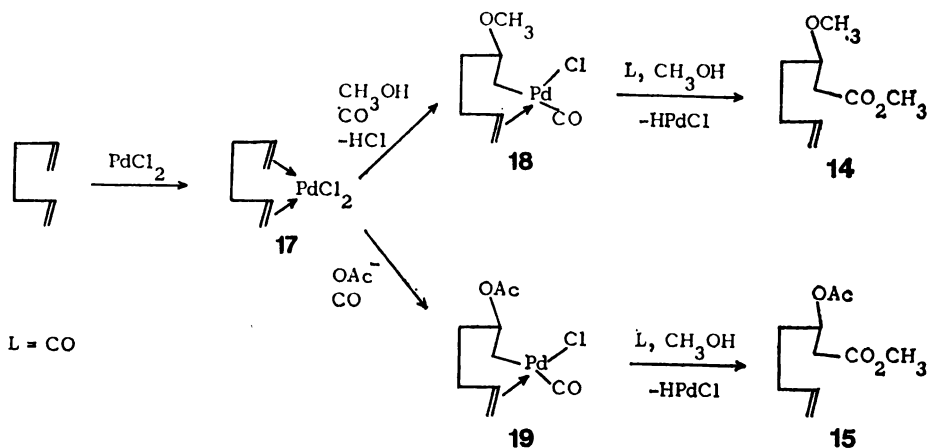
b) Products listed comprise 80, 60 and 77% of gas chromatography peak areas.

c) The structural assignment of products **14**–**16** was based on the ir, <sup>1</sup>H nmr, <sup>13</sup>C nmr and mass spectroscopy.

d) The mechanism for the formation of dimethyl 2-(3-buten-1-yl)succinate (**16**) is the same one depicted in Scheme 1 for the carbonylation of dicyclopentadiene.

The formation of the acyclic  $\beta$ -methoxy and acetoxy derivatives **14** and **15** can be rationalized in terms of the existence of the (diene)PdCl<sub>2</sub>  $\pi$ -complex **17** as a common intermediate (Scheme 2). The interaction of **17** with the solvent, forming the methoxy palladium(II) adduct **18**, occurs with the concurrent acetoxy-palladation when, acetate from a weak base competes with the solvent, yielding the acetoxy adduct of Pd(II) **19**. The carbonylation of these adducts in the manner described earlier (Scheme 1), leads to the products **14** and **15**.

One final note concerning the mode of the oxypalladation step deserves comment. In order to rationalize the structures of the isolated products **14** and **15**, it is required that in the oxypalladation step, the palladium forms a bond with the terminal carbon atom (the primary carbanion coordinated to palladium(II) is doubtlessly a more favorable direction of addition). It is also interesting to note, as indicated in Table I (expt. 2), that the product distribution was markedly influenced by the absence of a base, when the amount of the diester **16** decreased to 15% (60% in the presence of sodium acetate), because its formation, as shown previously,



is base catalyzed. Finally, experimental results clearly indicate that the structure of the starting diene affects the reaction pathways (Schemes 1 and 2). That implies the monoene  $\pi$ -complex **10** formation in the case of dicyclopentadiene, while on the other hand the involvement of the monoene and diene  $\pi$ -complexes as intermediates, is necessary to explain the formation of the products **14**, **15** and **16** in the carbonylation of 1,5-hexadiene.

## EXPERIMENTAL

**Gas chromatography (g.c.):** Loenco model 15 C—E and Hewlett-Packard model 775 g.c. 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. **Infrared spectra (i.r.):** Perkin-Elmer Spectrophotometer, Model 283;  **$^1H$ -n.m.r. spectra:** Varian T-60 and Varian XL-100 spectrometers;  **$^{13}C$ -n.m.r. spectra:** Varian CFT-20 spectrometer. **Mass spectra:** AEI MS-902 spectrometer.

*General procedure for the oxidative catalytic carbonylation of dienes in the presence of palladium(II) salt as catalyst*

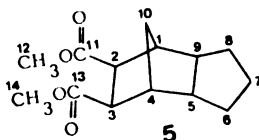
Commercially available palladium chloride was used without further purification. Disodium tetrachloropalladate was prepared according to a known procedure<sup>12</sup>. Carbon monoxide was CP grade —99.5% pure. Dienes were freshly distilled before reaction. Absolute solvents were used.

The reactions requiring carbon monoxide pressure above 100 kPa were carried out in a 250 cm<sup>3</sup> heavy-walled Pyrex bottle used for hydrogenation with the Parr apparatus. The bottle is equipped with a stainless steel adapter, that has a pressure gauge, pressure release safety valve and a needle valve connected to the Parr hydrogenation tank which contained carbon monoxide. A suspension of copper(II) chloride, sodium acetate, palladium(II) catalyst, diene (approx 10% excess with respect to the oxidant) in methanol was placed into the flask with a magnetic stirring bar. The flask was evacuated on a vacuum line, and carbon monoxide introduced to desired pressure (up to 340 kPa). The reaction mixture was magnetically stirred to ensure thorough mixing of all components present. The reaction was continued under these conditions (24–80 h) until palladium black, precipitated, indicating the total consumption of copper(II) chloride for oxidation of the palladium(0). Generally, the temperature of the reaction mixture is adjusted (0–100°) by placing the bottle in an ice or oil bath. At the end of the reaction, the solution is separated by filtration from precipitated palladium and some of the undissolved inorganic salts. Then, most of the solvent was distilled off, and the residue was treated with ether and the resulting ether

solution washed few times with water. Alternatively, the residue was extracted with several portions of pentane or petroleum ether (30–60°). Organic extracts were combined, dried and concentrated until the solvent was totally removed by distillation at atmospheric pressure and finally under reduced pressure at room temperature. The residue was further purified by passing it through a neutral alumina column to eliminate the traces of remaining inorganic salts (in some cases before this treatment, the solution had a pale green color due to the copper(II) salts). The analysis and separation of organic mixture was done by analytical and preparative gas chromatography (in several instances the products were insolated by vacuum distillation). Identification of the products was done by i.r.,  $^1\text{H}$  n.m.r.,  $^{13}\text{C}$  n.m.r., mass spectra and appropriate chemical transformations.

#### Catalytic carbonylation of dicyclopentadiene

The suspension of 8.4 cm<sup>3</sup> (7.4 g, 56 mmol) of dicyclopentadiene, 0.294 g (1 mmol) of disodium tetrachloropalladate, 6 g (44 mmol) of copper(II) chloride and 5.9 g (72 mmol) of sodium acetate in 150 cm<sup>3</sup> was carbonylated at room temperature, under 340 kPa carbon monoxide pressure, for 80 h, according to the procedure just described. The final organic residue, analyzed by g.c. using a 3 m × 0.60 cm column of 10% Carbowax 4000 on non-acid washed 60/80 mesh Chromosorb W operated at 140° and 68 kPa, showed the presence of one compound (retention time 220 minutes). Vacuum distillation, bp 135–7° (0.5 mm) afforded 3.56 g (80%) of dimethyl *cis*-*exo*-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-*endo*-4,7-methanoindene dicarboxylate (**4**):  $^1\text{H}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  5.6 (m, 2H, HC=CH), 3.58 (s, 6H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.20 (d, 2H, HCCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.62 (m, 3H, allylic), 1.4–1.6 (broad d, 2H); I.r. (neat): 3045, 2860, 1745, 1615, 1435, 1360, 1145 and 690 cm<sup>-1</sup>; calculated *m/e* for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 250.12050 (found 250.12208). Hydrolysis of diester **4** (0.4739 g, 1.8 mmol) in refluxing methanolic solution of potassium hydroxide yielded, after treatment of the potassium salt with hydrochloric acid (3 mol/dm<sup>3</sup>), 0.2404 g (61%) of the corresponding diacid **6** (mp 130–6°). Hydrogenation of unsaturated diester **4** (0.4 g, 1.53 mmol) on 5% palladium on charcoal in the Parr hydrogenation apparatus under 270 kPa hydrogen pressure afforded a quantitative yield (4.03 g, 1.53 mmol) of saturated diester **5**:  $^1\text{H}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  3.6 (s, 6H, 2 CO<sub>2</sub>-

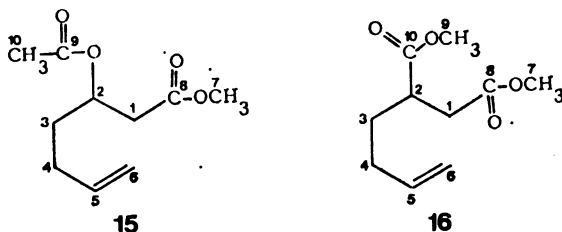


CH<sub>3</sub>), 2.95 (d, 2H, HCCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.42 (broad s, 4H, methine hydrogens), 1.35–1.7 (broad s, 8H);  $^{13}\text{C}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>): C<sub>11,13</sub> 172.4 (s), C<sub>12,14</sub> 50.8 (q), C<sub>2,3</sub> 45.13 (d), C<sub>1,4</sub> 44.47 (d), C<sub>5,9</sub> 43.80 (d), C<sub>10</sub> 40.48 (t), C<sub>6,8</sub> 28.73 (t), C<sub>7</sub> 26.44 (t) (chemical shifts  $\delta$  C (in ppm) are recorded relative to TMS (=0 ppm) as internal standard; abbreviations for multiplicity (in the off-resonance decoupled spectra): s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.

#### Catalytic carbonylation of 1,5-hexadiene

The suspension of 2 cm<sup>3</sup> (1.37 g, 16 mmol) of 1,5-hexadiene, 1.5 g (11 mmol) of copper(II) chloride, 1.8 g (22 mmol) of sodium acetate, 0.1 g (0.56 mmol) of palladium chloride in 50 cm<sup>3</sup> of methanol was carbonylated at 80°, over the period of 24 h at 270 kPa carbon monoxide pressure. The organic residue was analyzed by g.c. (3 m × 0.64 cm column of 10% Carbowax 4000 on non-acid washed 60/80 mesh Chromosorb W) at 120° and 68 kPa, and showed the presence of three main compounds (80% of g.c. peak areas) with retention times of 19, 70 and 80 minutes (compounds with shorter retention times were not analyzed). The first compound isolated by preparative g.c. (retention time 19 minutes) was identified as methyl 2-methoxy-5-hexenecarboxylate (**14**) (23%):  $^1\text{H}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  5.4–5.8 (m, 1H, HC=CH<sub>2</sub>), 4.8–5.1 (m, 2H, HC=CH<sub>2</sub>), 3.6 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.5 (m, barely seen signal, 1H, HCOCH<sub>3</sub>), 3.3 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.4 (d, 2H CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.4–2.1 (m, 4H); I.r. (neat): 3080, 3020, 1740, 1645, 1440, 1095, 990 and 910 cm<sup>-1</sup>. Second minor compound (retention time 70 minutes) was identified as methyl 2-acetoxy-5-hexenecarboxylate (**15**) (17%):  $^1\text{H}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  5.4–5.8 (m, 1H, HC=CH<sub>2</sub>), 5.0–5.2 (m, 2H, HC=CH<sub>2</sub>), 4.9 (m, 1H, HCOAc), 3.62 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.5 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.0 (s, OCOCH<sub>3</sub>), 1.5–2.2 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  n.m.r. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  C<sub>8,9</sub> 170 and 172 (s), C<sub>5</sub> 138 (d), C<sub>6</sub> 115 (t), C<sub>7</sub> 70 (q), C<sub>10</sub> 51 (q), C<sub>2</sub> 38 (d), C<sub>1</sub> 35 (t), C<sub>3</sub> 22 (t); I.r. (neat): 3075, 1740 and 1650 cm<sup>-1</sup>. The major compound (retention time 80 minutes) was identified as dimethyl 2-(3-buten-1-

-yl)succinate (**16**) (60%):  $^1\text{H}$  n.m.r. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  5.4—5.8 (m, 1H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 4.8—5.2 (m, 2H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 3.62 (s, 6H, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.38—2.8 (m, 3H,  $\text{HCCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1.4—2.1 (m, 4H);



$^{13}\text{C}$  n.m.r. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$   $\text{C}_{10,8}$  175 and 172 (s),  $\text{C}_5$  138 (d),  $\text{C}_6$  116 (t),  $\text{C}_{7,9}$  52.1 and 52.0 (q),  $\text{C}_a$  41 (d),  $\text{C}_1$  36 (t),  $\text{C}_4$  32 (t),  $\text{C}_3$  26 (t); I.r. (neat): 3080, 1645, 1745, 1165, 990 and 910  $\text{cm}^{-1}$ .

## ИЗВОД

ОКСИДАТИВНО КАРБОНИЛОВАЊЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА  
И 1,5-ХЕКСАДИЕНА У ПРИСУСТВУ ПАЛАДИЈУМ(II) КАТАЛИЗАТОРА

КЕРТИС Б. АНДЕРСОН

Хемијски институт Универзитета у Калифорнији, Санџа Барбара, Санџа Барбара, Калифорнија 93106, САД

и

РАДЕ МАРКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду

Проучавано је карбониловање диена са изолованим двогубим везама, катализовано паладијумом(II), у присуству слабе базе, поларног растварача који делује и као нуклеофил и бакар(II) соли која реоксидује метални паладијум до активне паладијум(II) врсте. Производи су идентификовани на основу спектралних метода и хемијских трансформација. Механизми грађења ових производа су изложени.

(Примљено 5. априла 1984)

## REFERENCES

1. T. F. Murray, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4107 (1979)
2. J.-E. Bäckwall, R. E. Nordberg, J.-E. Nystrom, *Tetrahedron Letters* **23**, 1617 (1982)
3. M. Mori, K. Chiba, M. Okita, Y. Ban, *Chem. Commun.*, 698 (1979)
4. A. Cowell, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4193 (1980)
5. R. Odle, B. Blevins, M. Ratcliff, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **45**, 2709 (1980)
6. Y. Fujiwara, T. Kawachi, H. Taniguchi, *Chem. Commun.* 220 (1980)
7. B. M. Trost, E. Keinan, *Tetrahedron Letters* **21**, 2591 (1980)
8. Y. Tamary, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **44**, 1189 (1980)



9. L. F. Hines, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 485 (1972)
10. C. B. Anderson, R. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 607 (1982)
11. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York—London—Sydney 1966, p. 982
12. J. Smidt, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, H. Kojer, *Angew. Chem. Internat. Engl. Ed.* **1**, 80 (1962)
13. G. B. Kauffman, J. H. Tsai, *Inorg. Synth.* **8**, 234 (1966)
14. D. M. Fenton, *J. Org. Chem.* **38**, 3192 (1973)
15. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2712 (1972).

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA.  
VII. COMPLEX COMPOUNDS OF TITANIUM  
AND HYDROXYBENZENES IN CONCENTRATED  
PERCHLORIC ACID SOLUTIONS

MIRJANA V. OBRADOVIĆ\*, DRAGAN S. VESELINOVIĆ and DRAGAN A. MARKOVIĆ

\**Institute of Physics, Faculty of Philosophy, University of Niš, YU-18000 Niš, and Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 14 May 1984)

Spectrophotometric investigation of monohydroxybenzene, 1,3-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene, 1,2,3-trihydroxybenzene and 1,3,5-trihydroxybenzene solutions with Ti(IV) in 72.3% HClO<sub>4</sub> has shown formation of complex compounds. Complexes Ti : monohydroxybenzene = 1 : 2 ( $\lambda_{\max}$  = 434 nm), Ti : 1,4-dihydroxybenzene = 1 : 2 ( $\lambda_{\max}$  = 492 nm) and Ti : 1,3,5-trihydroxybenzene = 1 : 1 ( $\lambda_{\max}$  = 410 nm) are formed immediately after preparation of the solutions. Due to the change with time of hydroxybenzenes in concentrated HClO<sub>4</sub> these complexes also change forming solid products. Titanium(IV) also forms complex compounds with the intermediary products of the transformation of hydroxybenzenes.

Literature data on complex compounds of hydroxybenzenes with metal ions refer to complexes in water<sup>1</sup> and concentrated sulphuric acid<sup>2-4</sup>. To the authors' knowledge no data concerning these complexes in concentrated perchloric acid have been published so far. The aim of the present work was to investigate the behaviour of the hydroxybenzene-titanium-perchloric acid system.

#### EXPERIMENTAL

Measurements were performed on a spectrophotometer Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena, with 0.998 cm quartz cells. The titanium stock solution concentration (0.01 mol/dm<sup>3</sup>) was determined gravimetrically, and that of perchloric acid by titration using a pH-meter 26 Radiometer. The chemicals used were: hydroxybenzenes (monohydroxybenzene, 1,3-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene, 1,2,3-trihydroxybenzene, 1,3,5-trihydroxybenzene), TiCl<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>, all *p.a.*, Merck. Hydroxybenzene solutions were prepared by dissolving weighed amounts of the solid substances in HClO<sub>4</sub>.

Since hydroxybenzene — Ti(IV) — HClO<sub>4</sub> systems are very sensitive, it was important to take care of the time between preparation of the solution and measurements, component concentrations and the manner of preparation of solutions. The used perchloric acid concentration was 72.3%; all the data presented here refer to this concentration. The spectra were recorded using 72.3% HClO<sub>4</sub> as a reference.

In the present paper the chemicals used are referred to as: Fen — monohydroxybenzene, Re — 1,3-trihydroxybenzene, Hi — 1,4-dihydroxybenzene, Pg — 1,2,3-trihydroxybenzene and Flo — 1,3,5-trihydroxybenzene.

## RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra of the system Fen — Ti(IV)—HClO<sub>4</sub> are recorded for titanium and hydroxybenzene concentrations:  $C_{Ti} = C_{Fen} = 7 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> and  $C_{Ti} = C_{Fen} = 3.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. The obtained spectra have one characteristic absorption maximum at 434 nm (Fig. 1), which shifts to 465 nm after 7 h. The absorbance at this maximum first decreases for 2 h then it increases for the next 5 h, i.e. until the appearance of insoluble products. At higher titanium concentration ( $C_{Ti} = 1.3 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{Fen} = 5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) a maximum appears at 487 nm. The change of the solution colour is ascribed to the formation of various types of complexes.

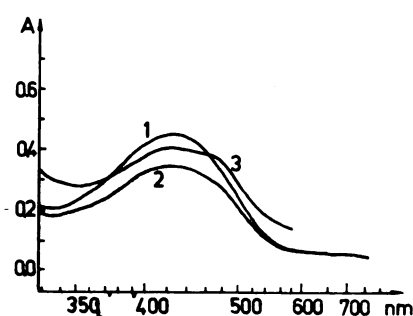


Fig. 1. Absorption spectra of Fen — Ti(IV) complex in 72.3% HClO<sub>4</sub>. 1, 2 and 3 — ~10 min, 3 h and 7 h after preparation of solutions, respectively.  $C_{Ti} = C_{Fen} = 3.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>

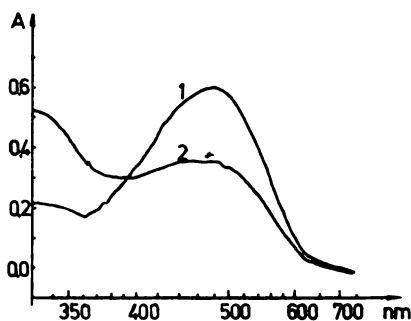


Fig. 2. Absorption spectra of Hi — Ti(IV) complex in 72.3% HClO<sub>4</sub>. 1 and 2 — ~10 min and 6 h after preparation of solutions, respectively.  $C_{Ti} = C_{Hi} = 2.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>

In the system Re—Ti(IV)—HClO<sub>4</sub> absorption appears 8 h after mixing of the components with a band maximum at 555 nm ( $C_{Re} = C_{Ti} = 1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>). After this time the absorbance of Re at 585 nm is higher than that of the complex, pointing to a simultaneous transformation of Re and complex formation in the system.

Spectra of the Hi—Ti(IV)—HClO<sub>4</sub> system were recorded with reference to the Hi solution of the same concentration as that of the mixture ( $C_{Hi} = C_{Ti} = 2.5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). The formed complex has a maximum at 492 nm (Fig. 2). The absorbance at the maximum decreases but its position does not change with time. After longer standing the solutions become opaque. A complex formed at an excess of Ti(IV) ( $C_{Ti} = 5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) has a maximum at 446 nm. A different absorbance, followed by different colouration of the solution, indicates a formation of a number of different complexes.

A spectrum of Pg—Ti(IV)—HClO<sub>4</sub> solution ( $C_{Ti} = C_{Pg} = 3.5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>), recorded 18 h after mixing, shows a maximum at 500 nm (Fig. 3). The same band is observed in the spectrum of a complex formed by adding Ti to a Pg solution after 24 h of standing.

Immediately after mixing of Ti and Flo solutions in HClO<sub>4</sub> ( $C_{Ti} = C_{Flo} = 4 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) a slight inflexion appears at 440 nm (Fig. 4) which becomes

more explicit after 2 h, when a new one also appears at 595 nm. The absorption at 440 nm continues to increase with time. A complex is also formed by adding Ti to Flo solution after 24 h of standing. In this case the form of the spectrum is the same as that of the complex formed with a fresh Flo solution but the absorbance is increased by 55%. Maxima at 444 and 595 nm appear with further standing of the solution.

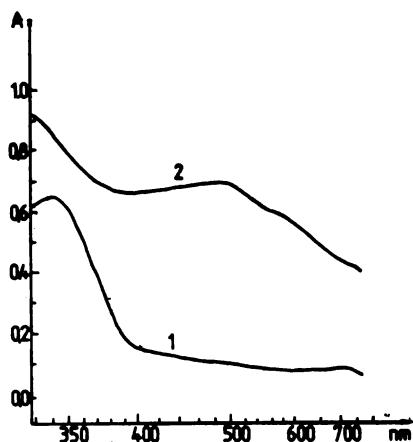


Fig. 3. Absorption spectra of Pg—Ti(IV) complex in 72.3% HClO<sub>4</sub>. 1 and 2 —~10 min and 24 h after preparation of solutions, respectively.  $C_{Ti} = C_{Pg} = 3.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>

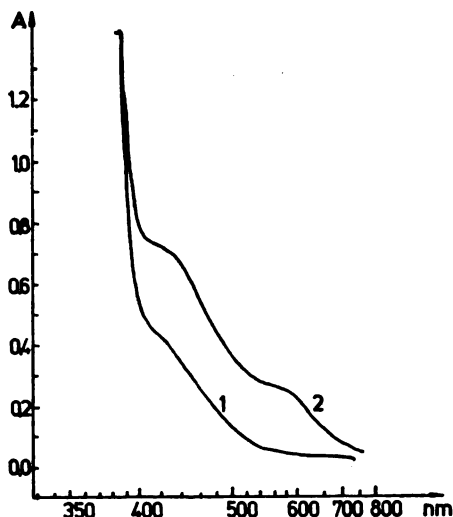


Fig. 4. Absorption spectra of Flo—Ti(IV) complex in 72.3% HClO<sub>4</sub>. 1 and 2 —~10 min and 2 h after preparation of solutions, respectively.  $C_{Ti} = C_{Flo} = 4 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>

The composition of Fen, Hi and Flo complexes was determined by Job's method using freshly prepared hydroxybenzene solutions<sup>5</sup>. The obtained results, presented in Figs 5—7, show a formation of the complexes of the following com-

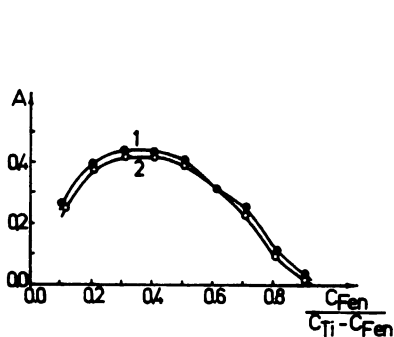


Fig. 5. Job's curves for Ti(IV)—Fen complex (recorded ~10 min after preparation of solutions). 1—435 nm. 2—417 nm.  $C_{Ti} + C_{Fen} = 3.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>

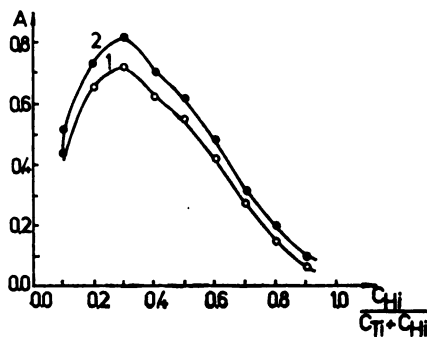


Fig. 6. Job's curves for Ti(IV)—Hi complex (recorded ~10 min after preparation of solutions). 1—49 nm. 2—454 nm.  $C_{Ti} + C_{Hi} = 2.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>

positions: Fen : Ti(IV) = 1 : 2; Hi : Ti(IV) = 1 : 2 and Flo : Ti(IV) = 1 : 1. It can likewise be assumed, from the shapes of the obtained curves, that Ti(IV) complexes are formed with Fen and Flo in the ratio of 1 : 1 and 2 : 1, respectively. Due to

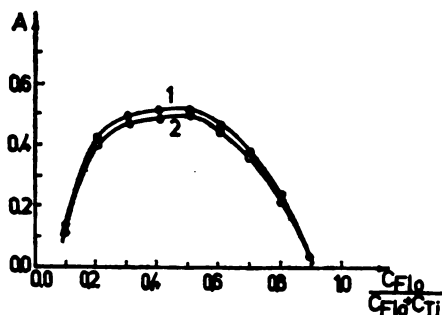


Fig. 7. Job's curves for Ti(IV)—Flo complex (recorded ~ 10 min after preparation of solutions). 1—416 nm. 2—440 nm.  $C_{Ti} + C_{Flo} = 4 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>

their change with time, determination of the composition of either hydroxybenzenes' or complex solutions was useless.

The obtained results show a decisive effect of the interaction of hydroxybenzenes with perchloric acid on the instability and other characteristics of titanium complexes with hydroxybenzenes. Transformation of hydroxybenzenes most probably takes place in the process of formation of many unidentified products preceding that of the final, solid product.

Immediately after mixing of the components, complexes are formed with protonated forms of hydroxybenzenes such as Fen, Hi and Flo. The change of absorbance with time is due to a further transformation of formed types of complexes caused by transformation of hydroxybenzenes themselves.

Intermediary products of the transformation of hydroxybenzenes form also complexes with titanium(IV). However, it is not possible to investigate these complexes thoroughly prior to the identification of the intermediary products.

#### ИЗВОД

### РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. VII. КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА ТИТАНА И ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У РАСТВО- РИМА КОНЦЕНТРОВАНЕ ПЕРХЛОРНЕ КИСЕЛИНЕ

МИРЈАНА В. ОБРАДОВИЋ, ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

Спектрофотометријска испитивања су показала да монохидроксибензен, 1,3-дихидроксибензен, 1,4-дихидроксибензен, 1,2,3-трихидроксибензен и 1,3,5-трихидроксибензен граде са Ti(IV) комплексна једињења у 72,3% HClO<sub>4</sub>. Непосредно по припреми раствора настају комплекси састава Ti(IV): монохидроксибензен = 1 : 2 ( $\lambda_{\text{maks}} = 434$  nm), Ti(IV): 1,4-дихидроксибензен = 1 : 2 ( $\lambda_{\text{maks}} = 492$  nm) и Ti(IV): 1,3,5-трихидроксибензен = 1 : 1 ( $\lambda_{\text{maks}} = 410$  nm). Због трансформација којима подлежу хидроксибензени у растворима концентроване перхлорне киселине долази и до промена насталих комплекса са временом, што доводи и до издвајања чврстих продуката. Титан(IV) такође гради комплексна једињења и са међу-продуктима трансформације хидроксибензена.

(Примљено 14. маја 1984)

## REFERENCES

1. D. S. Veselinović, D. Malešev, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 545 (1978)
2. G. El Inany, D. Veselinović, *J. Electroanal. Chem.* **32**, 43 (1974)
3. F. Dž. Bajraktari, D. S. Veselinović, D. A. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 291 (1981)
4. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Ibid.* **43**, 285 (1978)
5. P. Job, *Compt. Rend.* **180**, 928 (1925).



## HYDROLYSIS OF THE COPPER(II) ION IN SODIUM CHLORIDE MEDIUM

NIKOLA B. MILIĆ\* and PREDRAG ĐURĐEVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, The Svetozar Marković University, YU-34001 Kragujevac,  
Yugoslavia*

(Received 18 June 1984)

The hydrolysis of the copper(II) ion in sodium chloride medium was studied by the emf method at 25°C. The data show that copper(II) hydrolyzes between pH 3.5 and 5 depending on its concentration. Thus, as the copper(II) concentration increases, the beginning of the hydrolysis is shifted to lower pH values. The determination of the composition of the hydrolytic complexes indicates the formation of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  with a stability constant  $\log \beta_{2,2} = -9.31 + 0.25$ .

The hydrolysis of the copper(II) ion has been studied in sodium perchlorate<sup>1,2</sup> and potassium nitrate<sup>3,4</sup> media. The data indicate that the principal hydrolytic complex of the copper(II) ion is  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ . There is also some evidence<sup>2,4,5</sup> on the formation of the mononuclear complex  $\text{CuOH}^+$ , but its existence still is quite uncertain<sup>6</sup>.

Since the medium effect might be significant<sup>7</sup>, better understanding of the hydrolytic behaviour of copper requires investigation of its hydrolysis in various ionic media. Therefore, in this work hydrolysis of the copper(II) ion has been studied in sodium chloride medium by the emf method.

### EXPERIMENTAL

All chemicals were of analytical grade purity. In addition, copper(II) chloride and sodium chloride were purified by recrystallization.

In order to prevent initial hydrolysis of the copper(II) ion, in the stock solution a small amount of hydrochloric acid was added. Concentration of the free acid in the stock solution of copper was determined potentiometrically using the Gran plot<sup>8</sup>. The copper content in the stock solution was determined by electrodeposition in the presence of sulphuric acid.

Preparation of sodium chloride, sodium hydroxide and hydrochloric acid solutions and their standardization was described elsewhere<sup>9</sup>. Purification of the nitrogen gas, which was used for stirring and providing an inert atmosphere also was described in ref. 9.

The emf measurements were carried out as potentiometric titrations using a Wilhelm bridge and the constant ionic medium ( $3.0 \text{ mol/dm}^3 (\text{Na})\text{Cl}^{**}$ ). During the measurements the titration vessel and the bridge were inserted in a paraffin oil thermostat at  $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$  which was placed in a room thermostatted to  $25.0 \pm 0.5^\circ$ . The cell contained: a glass electrode/copper(II) solution, HCl,  $3.0 \text{ mol/dm}^3 (\text{Na})\text{Cl}/\text{RE}-$ , where  $\text{RE} = \text{Ag}, \text{AgCl}/\text{ionic medium saturated with}$

\* To whom correspondence should be addressed.

\*\* Notation is in accordance with ref. 10.



AgCl. The glass electrode was commercial (Beckman), while the Ag, AgCl electrode was prepared according to Brown<sup>11</sup>.

Titrations of 5.0, 10, 20, and 40 mmol/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> ion were carried out by adding the sodium hydroxide solution from one buret and the copper(II) solution of a twice higher concentration in the same portions from the other buret. In this way, the total concentration of the copper(II) ion was kept constant. Since all solutions were prepared in corresponding concentrations of sodium chloride, the total concentration of chloride ions was also constant (3.0 mol/dm<sup>3</sup>). Adding the sodium hydroxide to the test solution the analytical excess of H<sup>+</sup> (denoted as  $H$ ) was decreased, so that it became negative during the course of the titration. The concentration of the free H<sup>+</sup> (denoted as  $h$ ) at each point was calculated by the Nernst formula

$$E = E_0 + E_j + 59.16 \log h$$

where  $E$  is the measured potential,  $E_0$  a constant which includes the standard potential of the glass electrode, and  $E_j$  the liquid junction potential which is an approximately linear function of  $h$ , i.e.  $E_j = j h$ . In order to determine  $E_0$  and  $j$ , a Gran plot was first made to get a better value of  $H$ , which was then used to plot  $E - 59.16 \log h$  versus  $h$  (or  $H$  in the range before hydrolysis started). The limiting value of  $h$  (when  $h=0$ ) gave  $E_0$ , while  $j$  was obtained from the slope.  $E_0$  was determined for each titration directly from the part of the titration where no hydrolysis occurred. Since values of  $j$  were small, liquid junction was neglected. The potential was measured after each new addition of the solutions from burets, until a constant value was reached. In the pH range where the copper(II) ion hydrolyses, establishment of the equilibrium was very slow. Thus, at the end of titration it was necessary to wait more than five hours to reach the constant value of  $\pm 0.3$  mV. Therefore, each titration lasted approximately one week.

The emf was measured with a Beckman Digital pH meter, Model 4500, sensitivity  $\pm 0.1$  mV.

## RESULTS AND DISCUSSION

The emf data of the hydrolysis of 5.0, 10, 20 and 40 millimolar Cu<sup>2+</sup> ion in 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl medium are represented in Fig. 1, as the dependence of the

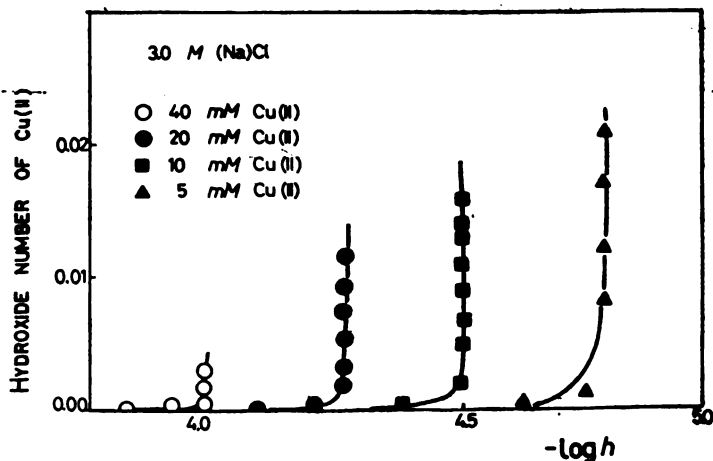


Fig. 1. Hydrolysis of copper(II) ions in 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl medium ( $M = \text{mol/dm}^3$ ,  $mM = \text{mmol/dm}^3$ ).

hydroxide number of copper on the concentration of the free hydrogen ions,  $h$ . The hydroxide number of copper,  $Z_{\text{Cu(II)}}$  (the average number of OH<sup>-</sup> ions bonded

per copper(II) ion) was calculated from the analytical excess of hydrogen ions,  $H$ , the measured concentration of the free hydrogen ions,  $h$ , and the total concentration of the copper(II) ion,  $B$ , according to the expression  $Z_{\text{Cu(II)}} = (h - H)/B$ . The data obtained show that the copper(II) ion hydrolyses between pH 3.5 and 5.0 depending upon its concentration. Thus, as the copper concentration increases the beginning of the hydrolysis is shifted to lower pH values (Fig. 2). The obtained

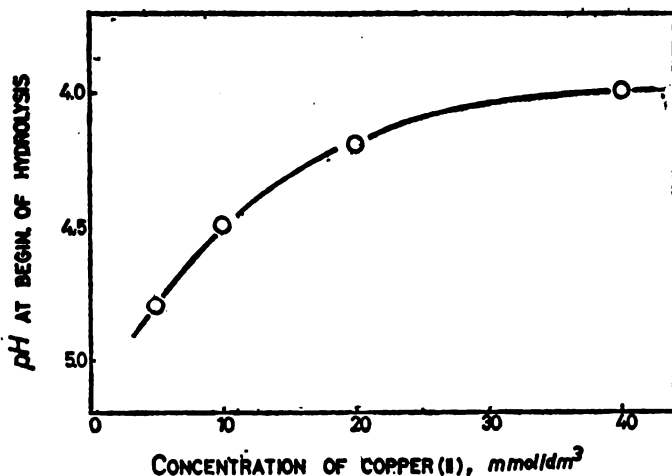
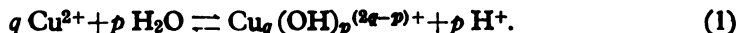


Fig. 2. Dependence of the pH of the beginning of the hydrolysis on the concentration of copper(II) ions.

separate curves for each concentration of the iron(II) ion indicate a formation of polynuclear hydrolytic complexes. The composition of complexes and their stability constants were determined using the generalized least-squares program Leta-grop<sup>12</sup>.

Supposing that the copper(II) ion, on interaction with water molecules, forms one or more hydrolytic complexes of the general formula  $\text{Cu}_q(\text{OH})_p^{(2q-p)+}$ , formation constants  $\beta_{pq}$  for each  $(p, q)$  complex can be defined as the equilibrium constant of the reaction



Although the hydrolytic complex might contain a certain number of chloride ions and water molecules, in reaction (1) the hydration of the individual ions and complex formation of copper(II) ion with chloride ions are omitted. The concentration of both chloride ions and water molecules is much higher than the concentration of copper, therefore, it is difficult to follow their changes during titration. In order to avoid the effect of the chloride ion, which might be significant, its concentration was kept constant. Thus, the complex formation with chloride ions appears as a constant effect and does not affect the number of  $\text{OH}^-$  ions in the hydrolytic complexes.

Denoting by  $b$  and  $h$  the concentrations of the free copper(II) and hydrogen ions respectively, the concentration of the  $(p, q)$  complexes is given by

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad (2)$$

If the total concentration of the copper(II) ions,  $B$ , is given by the sum of the free ions and the ions bonded in complexes

$$B = b + \sum q c_{pq} = b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad (3)$$

then the hydroxide number of copper(II) or the amount of  $\text{OH}^-$  bonded to  $B$  or in equivalent, the amount of  $\text{H}^+$  ions set free by reaction (1) can be represented by the expression

$$Z = \sum p c_{pq} / B = \sum p \beta_{pq} h^{-p} b^q / (b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q) \quad (4)$$

The composition of the hydrolytic complexes and their stability constants was determined by minimization of the error square sum  $U = \sum (Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})^2$  using the Letagrop program<sup>12</sup>. The hydrolysis data of 5.0–40 millimolar  $\text{Cu}^{2+}$  in 3.0 mol/dm<sup>3</sup> (Na)Cl medium indicate formation of the polynuclear complex  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  with a stability constant  $\log \beta_{2,2} = -9.31 \pm 0.25$ . The mononuclear complex  $\text{CuOH}^+$  and several other complexes were also tested during the calculational procedure, but all of them were rejected. However, the separate calculation of the data of the each copper concentration indicate that the mononuclear complex  $\text{CuOH}^+$  was formed at the hydrolysis of 5 millimolar  $\text{Cu}^{2+}$  ion. It supports the statement that mononuclear complexes are formed at the hydrolysis of low concentration of the metal ions.

TABLE I. Values of the stability constant of the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  complex obtained in various ionic media

Medium	$-\log \beta_{2,2}$	References
3.0 M (Na)ClO <sub>4</sub>	10.6	1
3.0 M (Na)ClO <sub>4</sub> (heavy water)	11.46	2
0.1 M KNO <sub>3</sub>	10.67	3
0.1 M K(NO <sub>3</sub> )	10.99	4
3.0 M (Li)ClO <sub>4</sub> (dioxane — water)	10.95	5
3.0 M (Na)Cl	9.31	this work

M = mol/dm<sup>3</sup>

The fact that the dinuclear complex  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  was found in various ionic media (Table I) indicates that the medium does not influence the composition of the principal complex. However, the values of its stability constant are different going from one medium to another due to various activities of both copper(II) ions and water molecules.

Determination of the distribution of the complex  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  using the Haltafall program<sup>13</sup> shows that its concentration at a definite pH increases with increasing concentration of the copper(II) ion.

## ИЗВОД

## ХИДРОЛИЗА БАКАР(II) ЈОНА У НАТРИЈУМ-ХЛОРИДНОЈ СРЕДИНИ

НИКОЛА Б. МИЛИЋ и ПРЕДРАГ ЂУРЂЕВИЋ

*Природно-математички факултет, Крагујевац*

Изучавана је хидролиза бакар(II) јона у натријумхлоридној средини методом потенциометријских титрација на 25°. Резултати показују да бакар(II) хидролизује између рН 3,5 и 5,0 зависно од његове концентрације. Са порастом концентрације бакар(II) јона почетак његове хидролизе помера се у област нижих рН вредности. Одређивање састава хидролитичких комплекса Letagor програмом указује на грађење комплекса  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  са константом стабилности  $\log \beta_{2,2} = -9.31 \pm 0.25$ .

(Примљено 18. јуна 1984)

## REFERENCES

1. C. Berecki-Biderman, *Arkiv Kemi* **9**, 175 (1956)
2. H. Kakihana, T. Amaya, M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3155 (1970)
3. D. D. Perin, *J. Chem. Soc.* 3189 (1960)
4. R. N. Sylva, R. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 232 (1979)
5. H. Ohtaki, *Inorg. Chem.* **7**, 1205 (1968)
6. C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Wiley-Interscience, New York, 1976
7. N. B. Milić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1445 (1981)
8. G. Gran, *Analyst* **77**, 661 (1952)
9. N. B. Milić, P. Đurđević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **49**, 39 (1984)
10. L. G. Sillén, A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-ion Complexes", The Chemical Society, London, No. 17, 1964; No. 25, 1971
11. A. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 646 (1934)
12. P. Brauner, L. G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi* **31**, 365 (1968)
13. N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, B. Warnquist, *Talanta* **14**, 1261 (1967).



## ON THE REACTION IN THE $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ SYSTEM IN NITROGEN ATMOSPHERE

ANA TERLECKI-BARIČEVIĆ, DUŠAN JOVANOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000  
Belgrade, Yugoslavia*

SIMEON ANGELOV and DIMITR MEHANDJIEV

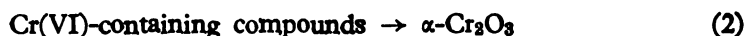
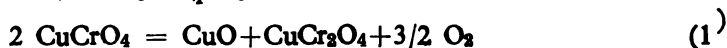
*Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1040 Sofia, Bulgaria*

(Received 7 March 1984)

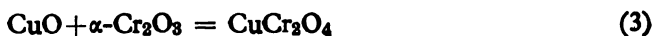
The phase composition of two series of samples prepared by thermal decomposition in air and nitrogen flows of mixtures of copper and chromium containing compounds with Cr-to-Cu ratio equal to 2 was studied. It was found that in the samples obtained in nitrogen atmosphere the Cu(I)-containing mixed oxide,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , finally appeared at 923 K.

Mixed  $\text{CuO}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  catalysts for dehydrogenation and oxidation have been well known for a long time<sup>1</sup>. However, the reactions between the components and their transformation under different conditions (e.g. initial compounds, temperature, atmosphere etc.) have attracted the attention of chemists more recently. The most studied process of transformation of a mixed copper-chromium phase has been the thermal decomposition of  $\text{CuCrO}_4$ . It has been established<sup>2-5</sup> that both in air and nitrogen atmospheres in the temperature range 723—923 K, the final solid products of  $\text{CuCrO}_4$  decomposition were  $\text{CuO}$  and the spinel  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , the reaction being completed at 923 K. Above 1073 K in air a reduction reaction between the copper oxide and the spinel  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  begins yielding as a solid product the hexagonal metachromite phase  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Contrary to the case in nitrogen, it has been found that the temperature at which this reaction begins, decreases in vacuum (approx. 7 Pa) from 1073 to 925 K<sup>5</sup>.

In order to obtain a system containing only the spinel  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , some authors<sup>1-4</sup> tried to decompose, in air, mixtures of initial Cu and Cr containing compounds in which the atomic Cr/Cu ratio was 2. In this case at temperatures below 723 K besides  $\text{CuCrO}_4$  some Cr(VI)-containing compounds are formed. In the range 723—923 K these chromates decompose:



The chromia obtained according to (2) reacts with  $\text{CuO}$  giving a "second molecule" of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ :



In this way at 923 K in air monophase samples are obtained containing only the spinel mixed oxide. However, it is well known that the temperature of crystallization of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depends strongly on the atmosphere in which the decomposition reaction (2) takes place and in nitrogen flow the crystalline chromia appears at the lowest temperature of 673 K with a rather high specific surface area of 160 m<sup>2</sup>/g<sup>6</sup>. That is why we decided to try the preparation of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from starting mixtures with Cr/Cu=2 in nitrogen flow supposing that one should obtain a spinel at lower temperature and eventually with a higher surface area.

## EXPERIMENTAL

The synthesis of binary mixtures was performed with analytical grade Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O and CrO<sub>3</sub>. The amounts necessary to obtain the atomic ratio Cr/Cu=2 were taken. The nitrate was dissolved in water at 353 K and then CrO<sub>3</sub> was added. The paste obtained was dried at 383 K for 24 h. The thermal treatment in air or nitrogen flow (0.02 m<sup>3</sup>/h) was performed in a step-like way at 623, 723, 823, 923, 1023, 1123 and 1223 K, consequently. After each step of 5 h duration, a small portion of the sample was taken for analysis, the rest was ground and after that heated at the next temperature step.

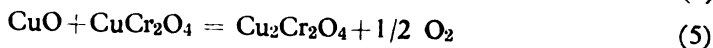
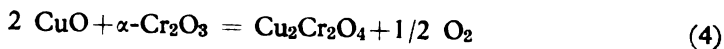
The X-ray phase analysis was performed using a DRON — 3 diffractometer with monochromatic CuK $\alpha$ -radiation. The EPR spectra of the samples were taken as first derivatives of the absorption lines with an ERS 220/Q spectrometer in the X-band.

## RESULTS

The X-ray phase analysis confirmed that when decomposing (Cu : Cr = 1 : 2) mixtures in air one obtains at 923 and 1023 K only the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>1,4</sup>. When the samples were thermally treated in nitrogen, neither at 923 K nor at any other temperature used in this work was this the case. For example, at 823 K  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO were detectable as well, whereas in the next heating step, 923 K, rather large quantities of Cu(I)-containing mixed oxide, Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, appeared (Some  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also present in the last sample). The EPR-signal from the Cr(III)-ions belonging to Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was registered. It is a single line with a Lorentzian shape,  $g=1.99$  and peak-to-peak linewidth at room temperature about 200 Oe<sup>1</sup>. The relative amount of Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estimated from the EPR line intensities increases monotonously with the temperature of thermal treatment of the samples in nitrogen flow. In this series of samples (923, 1023, 1123 and 1223 K) besides CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was present as well.

## DISCUSSION

Two reactions could be sources of Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> appearing in the samples prepared in nitrogen flow at  $T \geq 923$  K:



However, at least in the absence of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reaction (5) was not observed in nitrogen atmosphere at 923 K<sup>5</sup>. So, one can suppose that the main source of

$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  at this temperature, and to some extent at higher temperatures, is direct synthesis from simple oxides (reaction 3). This result is in good agreement with the calculations showing that above 900 K at  $P_{\text{O}_2} \approx 133$  mPa the thermodynamically stable copper oxide is  $\text{Cu}_2\text{O}$  <sup>7</sup>. It is interesting to mention a corollary from this finding. If at 923 K in nitrogen atmosphere the reaction (4) occurred together with or instead of reaction (3) and if the thermal decomposition of  $\text{CuCrO}_4$  in nitrogen atmosphere did not yield  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  at 923 K <sup>5</sup>, then one could conclude that  $\text{CuCrO}_4$  decomposes directly to  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuO}$  as proposed by Sirina *et al.*<sup>4</sup>

*Acknowledgement.* The authors are indebted to Dr. K. Petrov in whose laboratory the X-ray diffraction spectra were taken.

## ИЗВОД

ОСВРТ НА РЕАКЦИЈЕ СИСТЕМА  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  У АЗОТУ

АНА ТЕРЛЕЦКИ-БАРИЧЕВИЋ, ДУШАН ЈОВАНОВИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Одељење за квалитету, Њебошева 12, 11000 Београд*

СИМЕОН АНГЕЛОВ и ДИМИТЪР МЕХАНДЖИВ

*Институт за опшћу и неорганску хемију, Бугарска академија наука, 1040 Софија, Бугарска*

Разматран је фазни састав две серије узорака смеша једињења бакра и хрома, при односу  $\text{Cr}/\text{Cu} = 2$ , који су били припремљени термалним разлагањем у струји ваздуха и азота. Нађено је да се у узорку који је припремљен у атмосферри азота фаза  $\text{Cu(I)}$  мешаног оксида  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  појављује на 923 K.

(Примљено 7. марта 1984)

## REFERENCES

1. I. Schulz, I. Ebert, J. Scheva, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **346**, 66 (1966)
2. H. Charcosset, P. Turlier, Y. Trambouse, *J. Chim. Phys.* **61**, 1249 (1964)
3. R. Kohlmuller, J. Omaly, *Bull. Soc. Chim. France* 4383 (1968)
4. A. M. Sirina, A. I. Purtoy, I. I. Kalinichenko, N. E. Konyukhova, *Zh. Neorgan. Khim*, **16**, 1601 (1971)
5. Z. Gabelica, E. G. Derouane, R. Hubin, *J. Therm. Anal.* **18**, 315 (1980)
6. R. E. Proynova-Mehandjieva, D. R. Mehandjiev, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.* **29**, 1787 (1976)
7. D. R. Mehandjiev, R. E. Proynova-Mehandjieva, *Ibid.* **33**, 1077 (1980).





METHANOL DEHYDROGENATION AND OXIDATION  
TO FORMALDEHYDE ON SILVER CRYSTALS OF  
VARIOUS GRANULATIONS

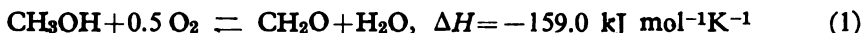
ANA TERLECKI-BARIČEVIĆ, BOŠKO GRBIĆ and DUŠAN JOVANOVIĆ

Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000  
Belgrade, Yugoslavia

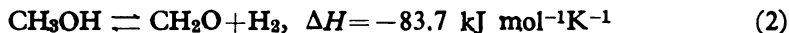
(Received 27 March 1984)

Kinetic investigations of methanol oxidation and dehydrogenation on electrolytic silver as the catalyst were carried out in a fixed bed integral reactor. Silver granulations of +0.2 to -2.5 mm were used. The partial methanol pressure was  $4.5 \times 10^4$  Pa, while the  $O_2/CH_3OH$  molar ratio varied from 0.26 to 0.39 for gas mixture space velocities of  $5.5 \times 10^4$  to  $7.5 \times 10^4$  h<sup>-1</sup>. The molar ratio of water vapour and methanol was maintained in the interval of 0.67 to 0.75. On the basis of the obtained results, the rates of methanol oxidation and dehydrogenation per unit volume of silver increase with decreasing silver crystal granulation as a consequence of the decrease of diffusion limitations and greater oxygen adsorption. However, the contribution of dehydrogenation in the reaction of methanol conversion to formaldehyde decreases, which leads to a decrease in process selectivity. The larger relative extent of the dehydrogenation reaction, obtained on larger crystals of electrolytic silver, enables greater stability and process selectivity.

Formaldehyde is formed on a silver catalyst by the reactions of methanol oxidation:



and methanol dehydrogenation:



The process on the whole is exothermal, and the high efficiency of the silver catalyst on an industrial scale is obtained at temperatures from 500 to 600°C.

Most of the earlier data on reaction kinetics<sup>1-5</sup> pertains to investigating the whole process at lower temperatures of at very low oxygen partial pressures, at which there is a decreased possibility of the existence a nonsteady-state process which occurs as the consequence of changes on the silver surface or in temperature conditions. On silver supported on alumina Robb *et al.*<sup>4</sup> have shown that the rate of methanol oxidative dehydrogenation is zero order in regard to oxygen in the wide interval of oxygen partial pressures, except at partial pressures lower than  $1.0 \times 10^3$  Pa.

In the works of Kaliya *et al.*<sup>6,7</sup>, results were published on the influence of oxygen partial pressure on the rate of individual processes of methanol oxidation and dehydrogenation on group Ib metals. According to their results, methanol dehydrogenation does not occur in the absence of oxygen in the reaction mixture,

from which it follows that both reactions take place simultaneously on the active centers formed previously by oxygen adsorption. The relative ratio of dehydrogenation and oxidation rates on silver wire is proportional to the oxygen partial pressure in the range  $0.87 \times 10^2$  to  $3.7 \times 10^2$  Pa.

In the industrial process of formaldehyde production, metallic silver of 99.99% purity obtained by electrolytic crystallization is used as the catalyst. The catalyst is applied in a thin layer consisting of several sublayers of various granulations<sup>8,9</sup>.

Kinetic data obtained on highly disperse silver on a carrier and on silver wire cannot be completely applied to the metal catalyst. Thus, in this work, the rates of the individual processes of methanol oxidation and dehydrogenation on electrolytic silver crystals of different granulation at molar ratios of oxygen and methanol comparable to those used in the process, were studied.

### APPARATUS AND MEASUREMENT PROCEDURE

The apparatus for measuring the activity of silver catalysts and the reactor system are presented in Figs 1a and 1b, respectively.

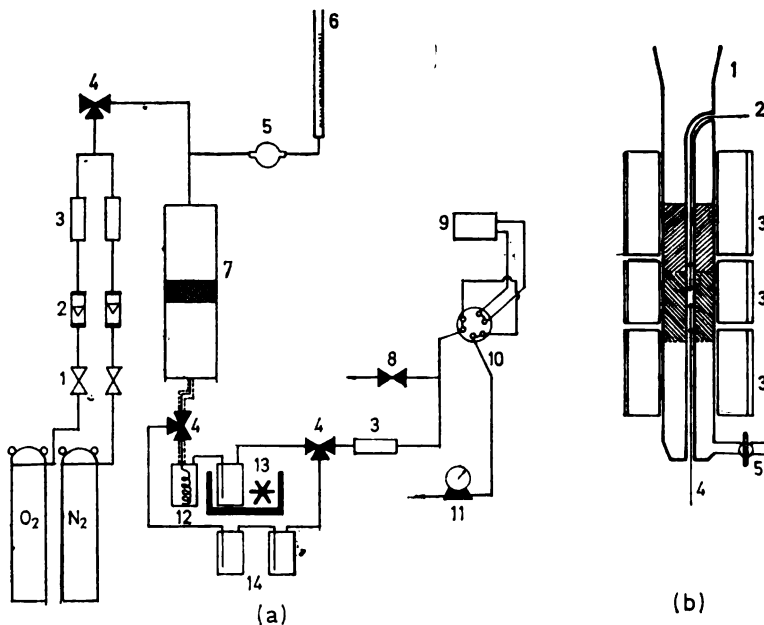


Fig. 1a. The apparatus for measuring the activity of silver catalysts

Fig. 1b. The reactor system

The flow rate of air and nitrogen, supplied from bombs (Fig. 1a), were regulated by needle valves (1) and measured by calibrated flowmeters (2). The gases were dried in columns with molecular sieves (3) and by means of a three-way valve (4) lead into the reactor (7). A mixture of methanol and water entered as an independent flow into a pre heater of the reactor by means

of a mini-peristaltic pump (5) and a burette (6) serving as the reservoir. Formaldehyde, methanol and formic acid were absorbed by water in an absorber (12) and the rest collected in a flask (13) kept at the alcohol freezing point (about  $-60^\circ$ ). Gaseous products upon leaving the absorber were dried in columns with silica gel and introduced into a six-way chromatographic injection valve (10) then into a gas-meter (11) and into the ventilation system. All the gaseous products were analysed in a gas chromatograph (9).

The reactor (Fig. 1b) consisted of a quartz tube (1) 16 mm in diameter and 400 mm long. The reactor was heated by an electric furnace (3) constructed in three independent segments. Each of the segments had independent temperature regulation and registration. The first segment, filled with quartz rings, of the length 160 mm, served as a vaporizer of the methanol and water mixture and at the same time as a gas and vapour mixer. The temperature of the feed mixture was regulated by a thermocouple (2) placed in the middle of the segment. The second segment, of a 60 mm length, contains a catalyst bed with two thermocouples (4). The first thermocouple served for recording the temperature in the first layer of the catalyst at the feed mixture entrance and the second one was in the middle of the layer and connected to a temperature regulator. The third segment, of a 80 mm length, and a three-way valve (5) at the reactor exit were thermostatted at  $200^\circ$ . Blank runs have shown that at this temperature there was no formaldehyde condensation.

The formaldehyde analysis was carried out by the sulphite method, while methanol was analysed by the oxidation method with chromic acid<sup>10</sup>.

The analysis of gases was performed on a Perkin-Elmer type 3920 B gas chromatograph. The analysis of  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  and  $N_2$  were carried out in one sample by applying two in series connected columns packed with Chromosorb 102 and molecular sieve 5A. The analysis was performed on HWD under the following conditions: column temperature  $50^\circ$ , flow rate of helium as carrier gas  $1.56 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , heat detector temperature  $150^\circ$ . For better maintenance of steady-state operating conditions, the feed mixture was diluted with water vapour. It is known that the dilution of an alcohol and air mixture by water vapour, while maintaining the same air/methanol ratio, leads to a decrease of  $50-60^\circ$  in the adiabatic combustion temperature, and to a decrease of the same value of the catalyst surface temperature, which provides a more stable temperature regime<sup>18</sup>. The molar ratio of water vapour and methanol was maintained in the range 0.67–0.75 in all experiments. The standard experimental conditions were the following: catalyst weight 1.6 g, silver dilution by inert of the same granulation of quartz was 1 : 4, methanol partial pressure  $4.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $O_2/CH_3OH$  molar ratio from 0.26 to 0.39, space velocity of the reaction mixture  $5.5 \times 10^4 - 7.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ .

For further discussion only experiments for which the material balance was within the error of 3% were used. The material balance ( $B$ ) was calculated according to the following formula:

$$B = \frac{(M_{CH_3OH} + M_{CH_2O} + M_{CO} + M_{CO_2})^{out}}{M_{CH_3OH}^{in}} \quad (3)$$

On the basis of experimental data the following values were calculated: Methanol conversion to formaldehyde ( $X_1$ )

$$X_1 = M_{CH_2O}^{out} / M_{CH_3OH}^{in}. \quad (4)$$

The total conversion of methanol ( $X_2$ )

$$X_2 = \frac{M_{CH_3OH}^{in} - M_{CH_3OH}^{out}}{M_{CH_3OH}^{in}} \quad (5)$$

Process selectivity ( $S$ )

$$S = X_1 / X_2. \quad (6)$$

In the previous equations  $M$  denotes the molar fraction of reactants and products at the reactor entrance and exit.

The rate of methanol dehydrogenation was calculated by the following equation<sup>7</sup>:

$$r_{H_2} = M_{H_2} \cdot V \quad (7)$$

in which  $M_{H_2}$  is the mole fraction of hydrogen in the exit gas mixture and  $V$  the volume rate of the mixture expressed in  $\text{m}^3$  of mixture per  $\text{m}^3$  of catalyst. The formula can be used only in the case when the dehydrogenation process is the only hydrogen source,

For each series of experiments a new sample of silver was used. The change in silver surface was followed by checking the reproducibility of the activity at a chosen temperature after completing a series of measurements.

Table I shows the volumes of masses of various granulations of two samples of an industrial silver catalyst, which were applied as catalysts in our experiments.

TABLE I. Volume of the mass of individual granulations of silver crystals

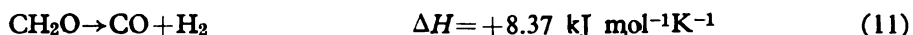
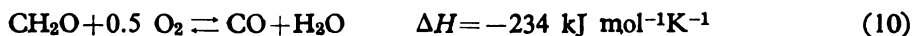
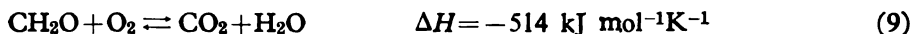
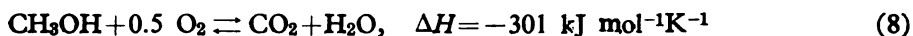
Granulation (mm)	Mass volume ( $\text{kg m}^{-3}$ ) $\cdot 10^{-3}$	
	B	D
+2.0–2.5	2.30	2.58
+1.5–2.0	2.49	2.67
+1.25–1.5	2.79	3.27
+0.80–1.25	3.09	3.79
+0.50–0.80	3.77	3.99
+0.20–0.50	4.00	4.35

Differences in the mass volume of individual granulations of two catalyst samples may be caused by the non-uniformity of crystal shape and size within the range of particular fractions, as well as crystal texture.

## RESULTS AND DISCUSSION

Methanol conversion to formaldehyde ( $X_1$ ) and oxygen conversion vs. temperature, for three chosen silver crystal granulations on sample B, are shown in Fig. 2a.

The decrease of methanol conversion to formaldehyde, noted at  $550^\circ$ , is followed by a decrease in process selectivity, Fig. 2b. The decrease in selectivity can be a result of the occurrence of the following parallel or successive reactions:



The rate of  $\text{CO}_2$  formation per unit volume of catalyst decreases with temperature for all investigated catalyst granulations, Fig. 2b. In the reaction products at the temperature of  $550^\circ$ , carbon monoxide is present in a concentration of 2 to 4 vol. %. The reaction of formaldehyde decomposition, eq. (11), is thermodynamically more probable at higher temperatures than the oxidation reaction, eq. (10), and the selectivity decrease is mostly the consequence of its occurrence. As a supplement to this conclusion, we also note that for our experimental conditions a low value of the  $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  ratio was chosen, so that already at  $500^\circ$  more than 80% of the present amount of oxygen reacted on all granulations, Fig. 2a.

With decreasing silver catalyst size, i.e. with the increase of the average value of mass volume from  $2.49 \times 10^3$  to  $4.35 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , the conversion of meth-

anol to formaldehyde increases for the same weight of silver in the layer. The oxidation and dehydrogenation rates per catalyst unit volume are shown in Fig. 2c. Methanol oxidation proceeds at a higher rate on all granulations than dehydro-

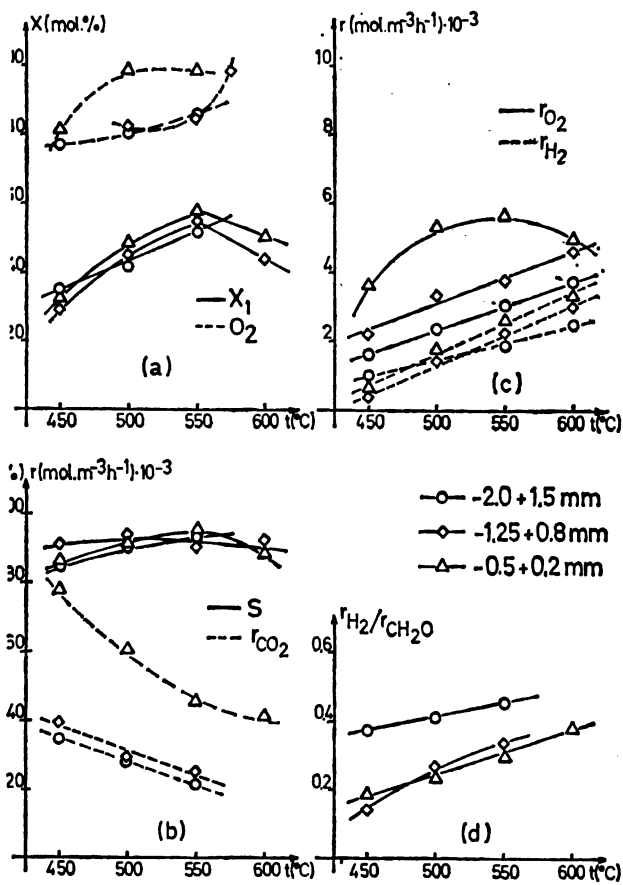


Fig. 2. Influence of temperature on conversion efficiency and rates of methanol oxidation and dehydrogenation for  $O_2/CH_3OH=0.26$  and  $CH_3OH/\text{water vapour}=0.67$

genation. The relative extent of the dehydrogenation reaction in the process as a whole increases with temperature increase, which is a result of the endothermal character of this process, Fig. 2d.

The rate of dehydrogenation per catalyst unit volume does not depend on the space velocity at 550°. However, the rate of methanol oxidation increases to the same degree on all silver granulations, Fig. 3a, so the contribution of the dehydrogenation reaction in the whole process decreases with the increase of space velocity, Fig. 3b.

The independence of the rate of carbon dioxide formation upon space velocity indicates that  $CO_2$  is formed by a reaction parallel to the elementary ones, i.e. by the reaction of methanol oxidation, which is in agreement with the results of Robb and coworkers<sup>4</sup>. The methanol conversion, i.e. formaldehyde yield decreases only slightly with increase of the space velocity, Fig. 3c.

With increase of the oxygen partial pressure at a space velocity of  $5.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ , the rate of methanol oxidation and rate of CO formation increase, Fig. 4a.

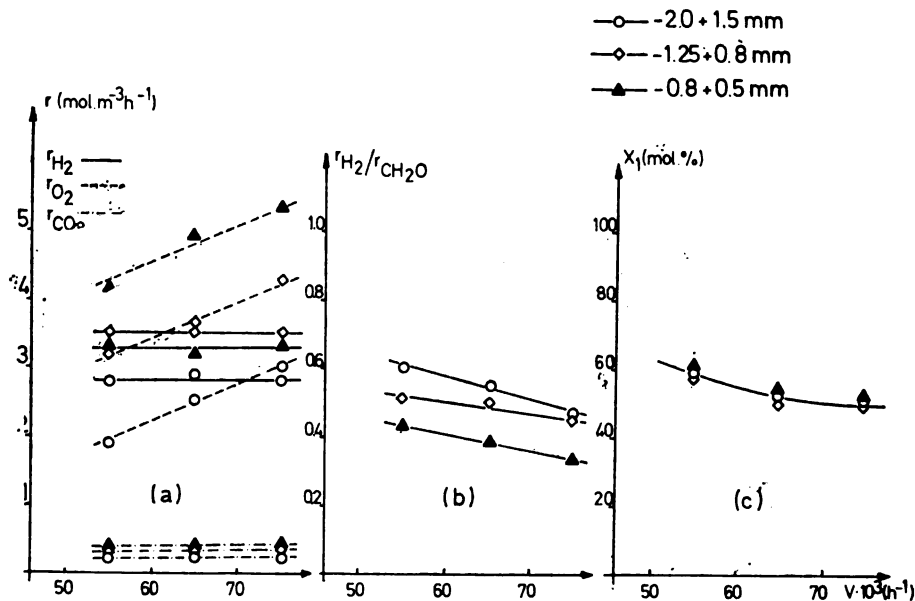


Fig. 3. Influence of the volume rate on rates of methanol oxidation and dehydrogenation and formaldehyde yield at  $550^\circ$

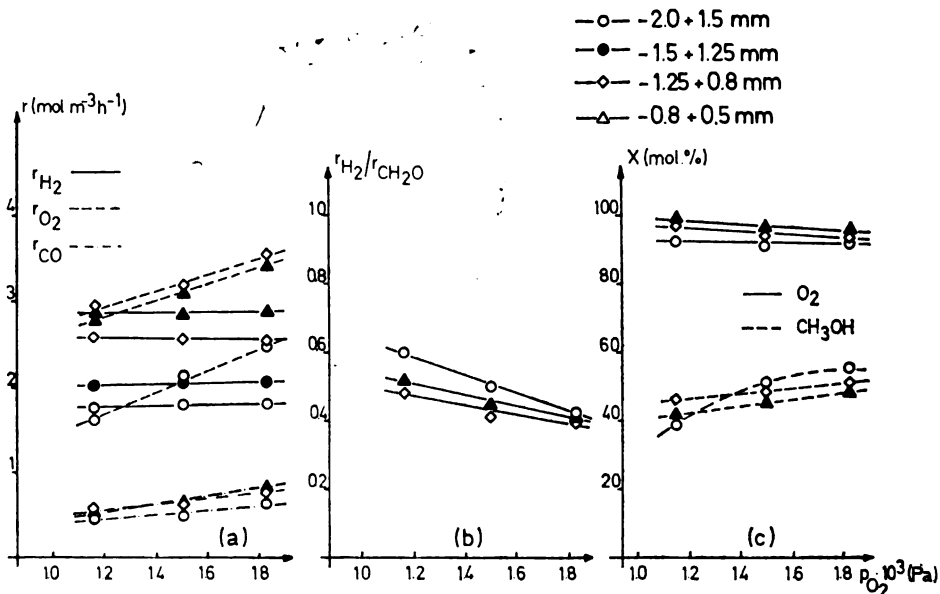


Fig. 4. Influence of oxygen partial pressure on rates of methanol oxidation and dehydrogenation and formaldehyde yield at  $550^\circ$ ,  $S_v = 5.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{water vapour} = 0.75$

Thus, the rate of hydrogen formation is corrected by a value equivalent to the formed carbon monoxide, assuming that the CO is formed by reaction (11). The corrected values of the rate of hydrogen formation show that the dehydrogenation reaction is independent of the oxygen partial pressure on all investigated catalyst granulations. This result is not in agreement with the published results of Kaliya and coworkers<sup>7</sup>, probably due to the great differences in applied oxygen partial pressures. The increase in oxidation rate led to a small increase in the total conversion of methanol to formaldehyde on lower granulations and a somewhat more expressed increase on larger silver crystals.

According to the presented results the rates of both the methanol dehydrogenation and oxidation reactions per silver unit volume increase with decrease of the silver crystal granulations as a consequence of the decrease in diffusion limitations and greater oxygen adsorption, Fig. 2a and Fig. 4c. However, the relative extent of the dehydrogenation reaction decreases, which favours further formaldehyde oxidation to undesired products, i.e. process selectivity fall. The larger fraction of dehydrogenation obtained on larger silver crystals maintains better process stability and selectivity.

The choice of operating conditions which favour a large increase of the oxygen concentration on the catalyst surface (greater space velocities and oxygen partial pressure) leads to the decrease of the relative extent of methanol dehydrogenation.

Knowledge of the fraction of individual reactions on silver crystals of various mass volumes at chosen operating conditions, enables the optimization of the distribution and participation of silver crystals of differing granulations in an industrial layer in order to obtain maximum efficiency.

#### ИЗВОД

### ДЕХИДРОГЕНАЦИЈА И ОКСИДАЦИЈА МЕТАНОЛА НА КРИСТАЛИМА СРЕБРА РАЗЛИЧИТЕ ГРАНУЛАЦИЈЕ

АНА ТЕРЛЕЦКИ-БАРИЧЕВИЋ, БОШКО ГРБИЋ И ДУШАН ЈОВАНОВИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Одељење за катализу, Његишева 12, 11000 Београд*

Извршена су кинетичка испитивања оксидације и дехидрогенације метанола на узорцима електролитичког сребра у интегралном реактору. При раду су коришћене грануларације сребра од +0,2 до -2,5 mm. Парцијални притисак метанола је износио  $4,5 \cdot 10^4$  Pa, а молски однос  $O_2/CH_3OH$  варирао је од 0,26 до 0,39 при запреминским брзинама гасне смесе од  $5,5 \cdot 10^4$  до  $7,5 \cdot 10^4$  h<sup>-1</sup>. Молски однос водене паре и металнола одржан је у интервалу од 0,67 до 0,75. На основу добијених резултата, брзине оксидације и дехидрогенације метанола по јединици запремине сребра расту са снижењем грануларације кристала сребра као последица смањења дифузионих ограничења и веће адсорпције кисеоника, али удео реакције дехидрогенације опада што води паду селективности процеса. Већи удео реакције дехидрогенације, који је добивен на већим кристалима електролитичког сребра, обезбеђује већу стабилност и селективност процеса.

(Примљено 27. марта 1984)



## REFERENCES

1. P. M. Stadnik, V. P. Fentsik, *Zh. Fiz. Khim.* **35**, 1425 (1965)
2. A. I. Vitvetskii, I. P. Mukhlenov, A. Ya. Averbukh, *Zh. Prikl. Khim.*, No. 5, 1124 (1966)
3. V. N. Gavrilin, B. I. Popov, *Kinetika i Kataliz.* **6**, 884 (1965)
4. D. A. Robb, P. Harriott, *J. Catal.* **35**, 1976 (1974)
5. S. K. Bhattacharyya, N. K. Nag, N. D. Ganguly, *Ibid.* **23**, 158 (1971)
6. M. L. Kaliya, S. M. Brailovskii, O. N. Temkin, I. V. Moskovko, *Kinetika i Kataliz.* **20**, 798 (1979)
7. M. L. Kaliya, O. A. Kirichenko, S. M. Brailovskii, O. N. Temkin, *Ibid.* **19**, 1508 (1978)
8. Ger. Offen., 2.322,757, C07C47/04, 05.05.1973
9. Ger. Offen., 1.294.360, C07C, B01j, 08.05.1969
10. W. W. Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis", Fifth Ed., Van Nostrand, New York 1956.

## COMPARATIVE INVESTIGATIONS OF THE EFFECT OF ALKALINE PROMOTERS ON THE ACTIVITY OF AMMONIA SYNTHESIS CATALYSTS AT ATMOSPHERIC AND ELEVATED PRESSURES

BOJANA D. ALEKSIĆ, IVAN G. MITOV\*, DIMITR G. KLISURSKI\*, NADEŽDA A. PETRANOVIĆ\*\*, NADEŽDA N. JOVANOVIĆ and SLAVICA S. BOGDANOV

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia, \*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria, and \*\*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 5 May 1984)

The effect of adding alkaline metal oxides on some structural properties and the catalytic activity of ammonia synthesis catalysts was investigated. The samples were obtained by coprecipitating iron and aluminium from salt solutions and adding alkaline metals as hydroxides. Comparative investigations of the texture of catalysts in oxide and reduced forms show that they are bidisperse porous structures with transitional and macropores. No dependence of common pore diameter size upon the nature of the added alkaline promoter was noted. The catalyst activity was investigated at atmospheric and elevated pressure (10<sup>8</sup> MPa). The corresponding rate constants for the reaction of ammonia synthesis increase with the atomic number of the alkaline promoter. The activity of the catalyst without alkaline promoter is higher at atmospheric pressure and lower at elevated pressure than the activity of catalysts with alkaline promoters, which is an agreement with the expected effect of alkaline promoters.

The alkaline promoter is a necessary component of catalysts for synthesis of ammonia. However, its function has still not been completely elucidated. Thus, the nature of this promoter has been the subject of permanent investigations<sup>1-6</sup>. Although in contemporary catalysts for ammonia synthesis only potassium has found practical application as an alkaline promoter, investigations of the effect of the presence of various alkaline metals on catalyst properties can contribute to better understanding of the alkaline promoter action. In this work the effect of various alkaline metals upon the activity of ammonia catalysts at atmospheric and elevated pressures, was investigated.

### EXPERIMENTAL

The catalysts were synthesized on the basis of iron oxides with the same amount (4.6% molar) of structural promoter (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and equiatomic concentrations (1.66% atomic) of particular alkaline metals. Catalysts were synthesized by coprecipitation of the ferroalumogel by ammonia from iron and aluminium nitrate solutions at pH=9. Alkaline promoters were introduced into the catalyst in the form of hydroxide solution. The catalysts were dried at 360 K and then thermally treated four hours in air at 1073 K. The samples were marked in the following way: 1 — sample without alkaline promoter, 2, 3, 4, 5 and 6 samples with Li, Na, K, Rb and Cs oxides, respectively.

The total pore volume ( $V_p$ ) was investigated by the method of mercury porosimetry. The specific surface ( $S$ ) of the samples before and after reduction was measured by the method of low-temperature nitrogen adsorption and calculated by the BET method. The mean pore diameter ( $D$ ) was calculated on the basis of the values for  $S$  and  $V_p$ .

Differential thermal analysis and thermogravimetric analyses of chosen precipitated catalyst samples were performed before thermal treatment in order to follow the formation of the oxide form of the catalyst. Analyses were carried out in static air atmosphere up to 1073 K at a linear heating rate of 10°/min and with  $Al_2O_3$  as the reference substance. The sample phase composition was investigated by powder X-ray diffraction. The catalyst activity in ammonia synthesis on atmospheric pressure was determined in an open loop recycle reactor, with stoichiometric mixtures of purified nitrogen and hydrogen. The space velocity of gaseous mixtures was 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> and the grain size of catalyst was 1.02–1.5 mm. The samples were pre-reduced on atmospheric pressure with catalytically purified hydrogen by a stepwise heating program up to 823 K for 50 hours.

The reduction and activity measurement of samples at elevated pressure were performed under the following conditions: the samples were reduced by a nitrogen-hydrogen mixture for 36 h up to a temperature of 823 K and at a pressure of 50 MPa. The activity was measured at 10<sup>2</sup> MPa from 623 K to 823 K. The space velocity of the gas mixture in both cases was 3 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>.

## RESULTS AND DISCUSSION

A review of the investigated textural properties of the catalysts is given in Table I.

TABLE I. Textural properties of the investigated catalysts

Sample	Oxide sample				Sample reduced at 5 MPa		
	$S$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_1$ (nm)	$D_2$ (nm)	$S$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_1$ (nm)
1	2.02	0.124	84	300	25.70	0.240	65
2	0.87	0.106	90	400	15.30	0.217	40
3	0.95	0.086	88	380	16.00	0.320	50
4	1.37	0.117	90	250	15.40	—	—
5	3.80	0.163	56	250	16.60	0.330	40
6	6.70	0.111	80	300	17.70	0.390	60

The specific surfaces of catalysts in oxide form increase with the atomic number of the alkaline promoters. In the case of reduced catalysts no dependence of the specific surface upon the chemical nature of the alkaline promoter was noted. The surface of the reduced catalysts is 3 to 15 times greater than the surface of oxide catalysts. Catalysts in oxide form are bidisperse with pore diameters mostly in the range of transitional pores with  $D_1=56$  to 90 nm and in the range of macropores with  $D_2=250$  to 400 nm.

Reduced catalysts possess a 2 to 3.5 times greater total pore volume than oxide forms. As the differential pore distribution curves according to pore diameter size, given in Fig. 1, show, the reduced catalysts retained a bidisperse structure with pores in the range of transitional and macropores. Most of the pore diameters are shifted toward lower values with  $D_1=40$  to 65 nm and  $D_2=100$ –500 nm. No dependence of the common pore diameter size upon the nature of the alkaline promoter was noted.

Thermograms of catalysts with various alkaline promoters and without alkaline promoter are compared in Fig. 2. In all the samples the same thermal

effects were noted differing mostly by the mutual ratio of intensities which indicates a different participation of individual processes in the catalyst formation.

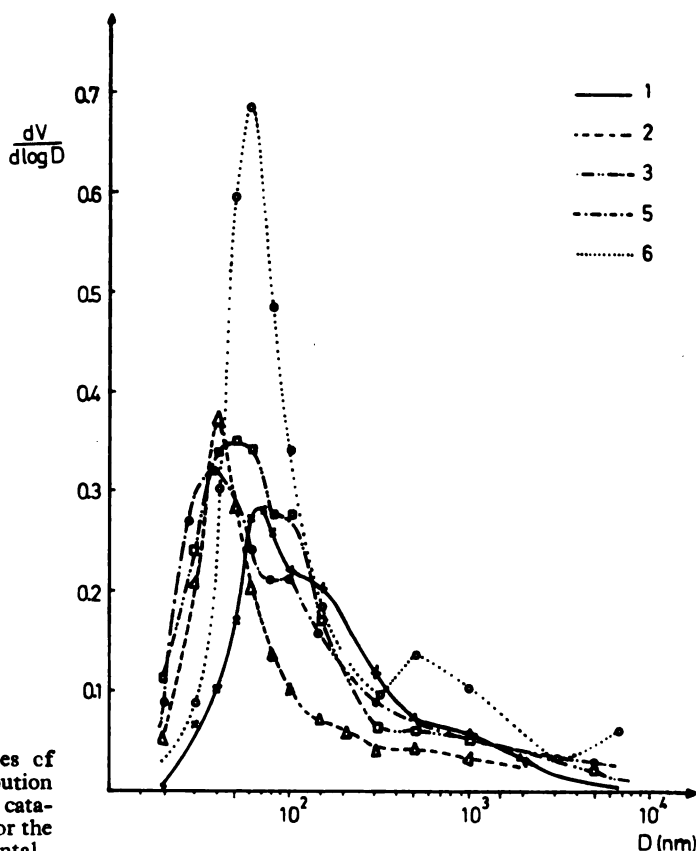
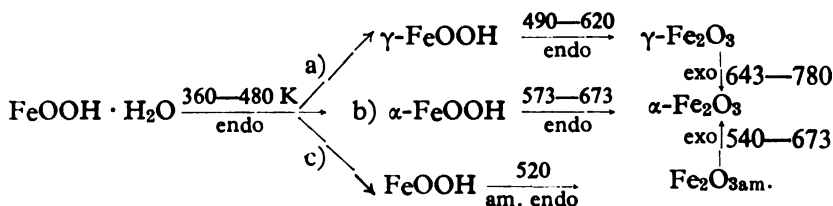


Fig. 1. Differential curves of the pore volume distribution versus pore diameter for catalysts reduced at 5 MPa. For the numbering see Experimental.

The formation of iron oxides from hydrated forms can take place by means of various pathways of which the most common are presented schematically<sup>7-10</sup>:



DTA curves of the investigated catalysts (Fig. 2) show an intensive endothermic effect which ends at about 460 K and mainly encompasses the removal of nonstructural water; the first exothermic effect arises from the decomposition of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  remaining from catalyst synthesis<sup>11</sup>, the second effect is a direct crystallization of the amorphous iron oxide to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  while the third exothermic effect corresponds to the transition  $\gamma\text{-}\alpha\text{ Fe}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup>.

In samples with promoters this last effect shifts toward considerably higher temperatures which indicates the influence of the promoters present on the formation of oxides from the initial ferrogels.

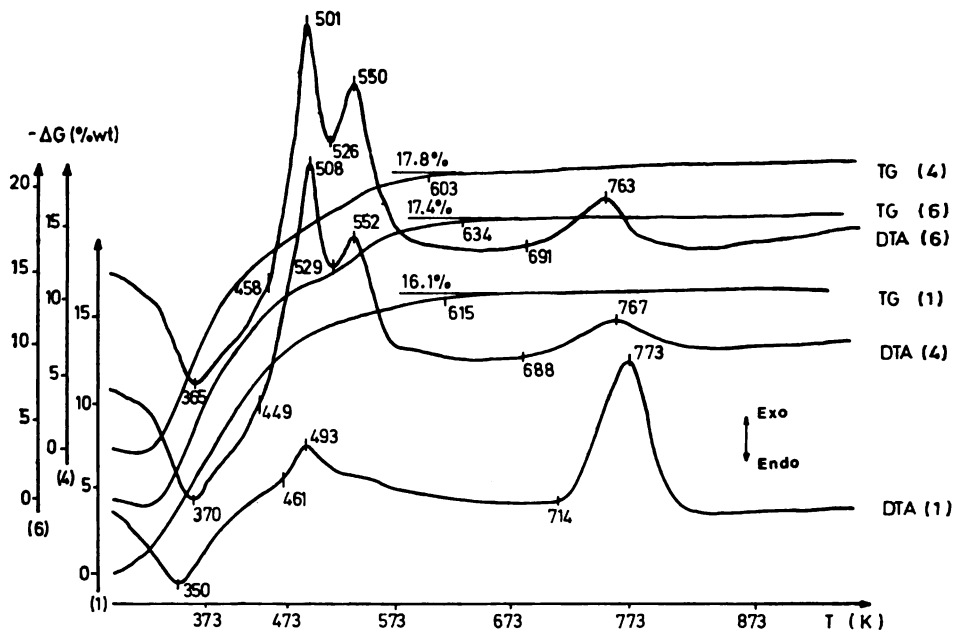


Fig. 2. Thermal analysis of catalysts in air.

It is noteworthy that the removal of water and volatile components in all samples terminates at about 600–630 K, after which the stationary state is maintained up to about 1000 K.

X-ray analysis of the catalysts upon thermal treatment at 1073 K showed only the presence of the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phase with some differences in the regularity of the formed structure as may be seen from data given in Table II which presents the values for interplanar distances,  $d$  ( $\text{nm} \times 10^{-1}$ ) and the corresponding relative reflection intensities,  $I$ , recorded in chosen investigated samples. The influence of the nature of the promoter is not pronounced. Therefore, it may be concluded that iron oxides in the synthesized catalysts form by a combined pathway which involves the processes denoted as a) and c) on the Scheme.

TABLE II. X-ray analysis of catalyst oxide forms  
 $d_1$  ( $\text{nm} \times 10^{-1}$ )

Sample			$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
4	5	6	
3.685 <sub>31</sub>	3.685 <sub>33</sub>	3.655 <sub>32</sub>	3.670 <sub>35</sub>
2.708 <sub>100</sub>	2.700 <sub>100</sub>	2.671 <sub>100</sub>	2.690 <sub>100</sub>
2.521 <sub>79</sub>	2.521 <sub>73</sub>	2.500 <sub>74</sub>	2.514 <sub>75</sub>
2.210 <sub>25</sub>	2.205 <sub>25</sub>	2.195 <sub>19</sub>	2.204 <sub>25</sub>
1.693 <sub>45</sub>	1.692 <sub>45</sub>	1.694 <sub>38</sub>	1.692 <sub>45</sub>
1.486 <sub>28</sub>	1.484 <sub>30</sub>	1.483 <sub>26</sub>	1.484 <sub>30</sub>
1.455 <sub>28</sub>	1.452 <sub>25</sub>	1.450 <sub>28</sub>	1.452 <sub>25</sub>

A separate phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was not observed under the investigated conditions by X-ray analysis. Considering that 13% molar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is the solubility limit of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , it can be assumed that in the investigated catalysts aluminium oxide is found in the form of a solid solution in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  which was established earlier by X-ray analysis and Mössbauer spectroscopy of similar systems<sup>13</sup>.

The formation of alkaline ferrites, found in catalysts synthesized by melting<sup>14</sup>, was not recorded in the investigated samples obtained by precipitation, which may originate from the lower content of alkaline promoter in these samples.

Analysis of the phase composition of the reduced catalysts showed only the presence of the  $\alpha\text{-Fe}$  phase which confirms complete reduction.

TABLE III. Catalyst activity in the reaction of ammonia synthesis at various pressures

Sample	$P=1 \text{ MPa}$			$P=1 \times 10^2 \text{ MPa}$	
	$k^{673}10^{2.5}$ ( $\text{Pa}^{0.5}\text{h}^{-1}$ )	$k^{723}10^{2.5}$ ( $\text{Pa}^{0.5}\text{h}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) 673—733 K	$k^{673}10^{2.5}$ ( $\text{Pa}^{0.5}\text{h}^{-1}$ )	$k_a^{723}10^{2.5}$ ( $\text{Pa}^{0.5}\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ )
1	82	1506	236.9	84	2.3
2	5	318	351.3	84	3.9
3	14	501	310.0	156	6.9
4	10	585	301.6	430	18.9
5	26	981	290.1	1105	47.0
6	44	1334	272.6	1787	72.1

The rate constant,  $k$ , the specific rate constant calculated on the total specific area of the reduced catalyst,  $k_a$ , and the activation energy of the ammonia synthesis reaction were determined as a measure of the catalyst activities, and presented in Table III. The diagram in Fig. 3 presents kinetic curves for the temperature range 673-753 K at atmospheric pressure.

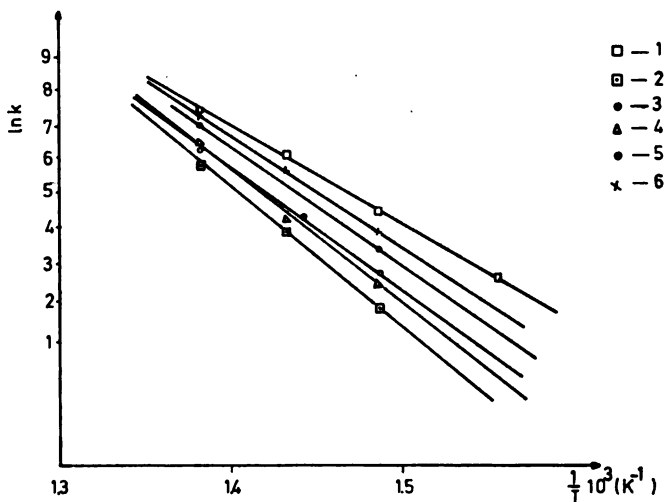


Fig. 3. Change of the reaction rate constant with temperature in the kinetic region at atmospheric pressure.

According to the values of rate constants, the catalyst activity increases with the atomic number of the metallic promoter from Li toward Cs, which is seen from the change in the reaction rate constant at atmospheric pressure and at  $10^2$  MPa. This is in agreement with the electron-acceptor mechanism of nitrogen chemisorption as the slowest step of the reaction of ammonia synthesis. The noted dependence is somewhat disturbed by the similar activities of catalysts with the addition of sodium and potassium oxides at atmospheric pressure. A somewhat lower activity of the catalyst with potassium oxide at lower temperatures can originate from its less developed surface, which did not affect the catalyst activity at high pressure.

The specific rate constants were calculated for samples investigated at high pressure. In this case also, the same dependence remains in regard to the influence of the atomic number of the alkaline metal upon catalyst activity.

The same conclusion can be drawn from changes in the activation energy,  $E_a$ , of the  $\text{NH}_3$  synthesis reaction at atmospheric pressure determined in the kinetic region.

The activity of the catalyst without alkaline promoter was higher at atmospheric pressure than the activity of catalysts with alkaline promoters, while at the elevated pressure the inverse relation was obtained.

Such effect of alkaline promoters — to increase at high pressures, and at low ones to decrease the catalyst activity, was expected considering the noted action of alkaline metal oxides at high pressures<sup>15</sup> as well as the action of potassium oxide at both high and low pressures<sup>16</sup>.

By comparing the corresponding reaction rate constants it may be seen that by increasing the catalyst operating temperature for several tens of degrees at atmospheric pressure the activity of a catalyst operating at  $p=10^2$  MPa and a somewhat lower temperature, can be attained.

## CONCLUSIONS

On the basis of the performed investigations it may be concluded that the total catalyst activity increases with the atomic number of the alkaline promoter at atmospheric and elevated pressures. The same dependence was also registered for the specific reaction rate constant at elevated pressure. The activation energy of the reaction in the kinetic region at atmospheric pressure decreases with increase of the atomic number of the alkaline metal in the promoter. The activity of the catalyst without alkaline promoter at atmospheric pressure is higher and at elevated pressure lower than the activity of catalyst with alkaline promoter, which is in agreement with the observed phenomena that alkaline promoters at atmospheric pressure decrease and at elevated pressures increase the activity of catalysts for ammonia synthesis.

The obtained results have shown the usefulness of measuring the catalyst activity at atmospheric pressure for investigating the effect of the nature of the promoter.

## ИЗВОД

## УПОРЕДНА ИСПИТИВАЊА ЕФЕКТА АЛКАЛНИХ ПРОМОТОРА НА АКТИВНОСТ КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ АМОНИЈАКА НА АТМОСФЕРСКОМ И ПОВИШЕНОМ ПРИТИСКУ

БОЈАНА Д. АЛЕКСИЋ, ИВАН Г. МИТОВ\*, ДИМИТР Г. КЛИСУРСКИ\*, НАДЕЖДА А. ПЕТРАНОВИЋ\*\*, НАДЕЖДА Н. ЈОВАНОВИЋ и СЛАВИЦА С. БОГДАНОВ

*Одељење за катализу, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, \*Институт за ошћину и неорганску хемију Бугарске академије наука, Софија и \*\*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд*

Испитиван је утицај додатка оксида алкалних метала на нека структурна својства и каталитичку активност катализатора за синтезу амонијака. Узорци су добијени таложењем оксида гвожђа и алуминијума из раствора соли и додавањем алкалних метала у облику хидроксида. Упоредна испитивања текстуре катализатора у оксидном и редукованом облику показују да су бидисперзне порозне структуре са транзитним и макропорама. Није запажена зависност величине преовладавајућег пречника пора од природе додатог алкалног промотора. Активност катализатора је испитивана на атмосферском и повишеном притиску. Катализатори без алкалног промотора показују на атмосферском притиску већу а на високом притиску мању активност у односу на катализаторе са алкалним промотором, што је у сагласности са очекиваним утицајем алкалних промотора.

(Примљено 5. маја 1984)

## REFERENCES

1. A. Ozaki, K. Aika, Y. Morikawa, *Proc. of the Fifth International Congress of Catalysis*, Miami Beach, Florida, 1972, p. 1251
2. Yu. N. Artyukh, G. M. Kozub, „*Kataliz i Katalizatory*“ 2, Naukova dumka, Kiev, 1966, p. 103
3. L. A. Rudnitsky, M. G. Berengarten, A. M. Alekseev, *J. Catal.* **30**, 444 (1973)
4. L. D. Kuznetsov, S. S. Lachinov, *Zh. Fiz. Khim.* **33**, 2542 (1959)
5. J. G. Ommen, W. J. Bolind, J. Prasad, P. Mars, *J. Catal.* **38**, 120 (1975)
6. K. Altenburg, H. Bosch, J. G. Ommen, P. J. Gellings, *Ibid.* **66**, 326 (1980)
7. R. C. Mackenzie, „*The Differential Thermal Investigations of Clays*“, Mineralogical Society, London 1975, p. 299
8. R. A. Buyanov, O. P. Krivoruchko, L. M. Kefeli, A. A. Ostan'kovich, *Kinetika i Kataliz* **9**, 379 (1968)
9. L. G. Berg, K. P. Pribylov, V. P. Egunov, R. A. Abdurakhmanov, *Zh. Neorg. Khim.* **14**, 2303 (1969)
10. I. A. Ryzhak, O. P. Krivoruchko, R. A. Buyanov, L. M. Kefeli, A. A. Ostan'kovich, *Kinetika i Kataliz* **10**, 377 (1969)
11. M. E. Pozin, „*Tekhnologiya Mineralnykh Solei*“, tom 2, izdat. „Khimiya“, 1970, p. 1183
12. M. A. Gheith, *Am. J. Sci.* **250**, 677 (1952)
13. D. G. Klisurski, I. G. Mitov, K. P. Petrov, *Thermochem. Acta* **41**, 181 (1980)
14. M. E. Dry, L. C. Ferreira, *J. Catal.* **7**, 352 (1967)
15. L. M. Dmitrenko, L. D. Kuznetsov, P. D. Rabina, T. Ya. Malisheva, M. M. Ivanov, Sh. Sh. Mishchenko, V. S. Sobolevski, *Fourth International Congress on Catalysis*, Moscow, 1968, p. 326
16. A. V. Krylova, N. A. Dubyaga, R. V. Chesnokova, *Trudy Giap*, **16**, 43 (1965).





## ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ СПЕКАНИИ КЕРАМИКИ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

ВАЛЕРИЙ ЛАГЕРЕВ\*, ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ, СТАМЕНКА М. РАДИЧ и  
МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

*Институт технических наук Сербской академии наук и искусств, 11000 Белград и Центр по мультидисциплинарному обучению Белградского университета, 11000 Белград, Югославия*

(Поступило в редакцию 5 июня 1984)

В данной работе исследовано изменение микроструктуры  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в процессе спекания. Показано, что в более поздних стадиях процесса значительную роль играет тормозящее действие пор на процесс роста зерен.

Получением и изменением свойств керамики  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{BiT}$ ) занимались многие исследователи<sup>1-4</sup>. Основной задачей, при этом, является получение керамики с высокой плотностью и хорошими свойствами. Качество керамики в значительной степени определяется ее микроструктурой. Отсутствие в литературе систематических данных о микроструктурных изменениях, происходящих при спекании керамики  $\text{BiT}$  привело к необходимости проведения этой работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  получали измельчением прессовок из смеси оксидов висмута и титана, прокаленных при 1153 К в течение 240 мин.

Образцы для исследований представляли собой таблетки диаметром 8 и высотой 3—4 мм, спрессованные под давлением 400 МПа.

Спекание осуществляли на воздухе в муфельной печи. Образцы устанавливали в печь по достижении в ней необходимой температуры и извлекали, охлаждая вне печи по окончании времени изотермической выдержки. Отсчет времени начинали с момента установления в печи температуры спекания (5—7 мин после установки образцов).

Температуру измеряли Pt-PtRh термопарой.

Линейные размеры образцов измеряли микрометром с точностью  $\pm 0,01$  мм.

Вес таблеток определяли с точностью  $\pm 0,01$  г.

По линейным размерам и весу рассчитывали плотность образцов.

Микроструктуру образцов изучали на металлографическом микроскопе Reichert. В качестве травителя использовали раствор соляной кислоты в воде (3 части HCl на 1 часть  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Нами изучались изменения в микроструктуре поверхности образцов, поверхности излома и шлифов.

\* Во время проведения этой работы был на стажировке в Центре по мультидисциплинарному обучению; работает в Московском институте стали и сплавов, Москва, СССР.

Микроструктура поверхности спеченных образцов ВiТ представлена на рис. 1. После спекания при температуре 1253 К видны удлиненные зерна, а также зерна в виде призм, количество которых растет с увеличением продолжительности спекания. Наглядно виден и рост частиц ВiТ. Среди зерен вытянутой формы видны и равноосные, пластинчатые частицы.

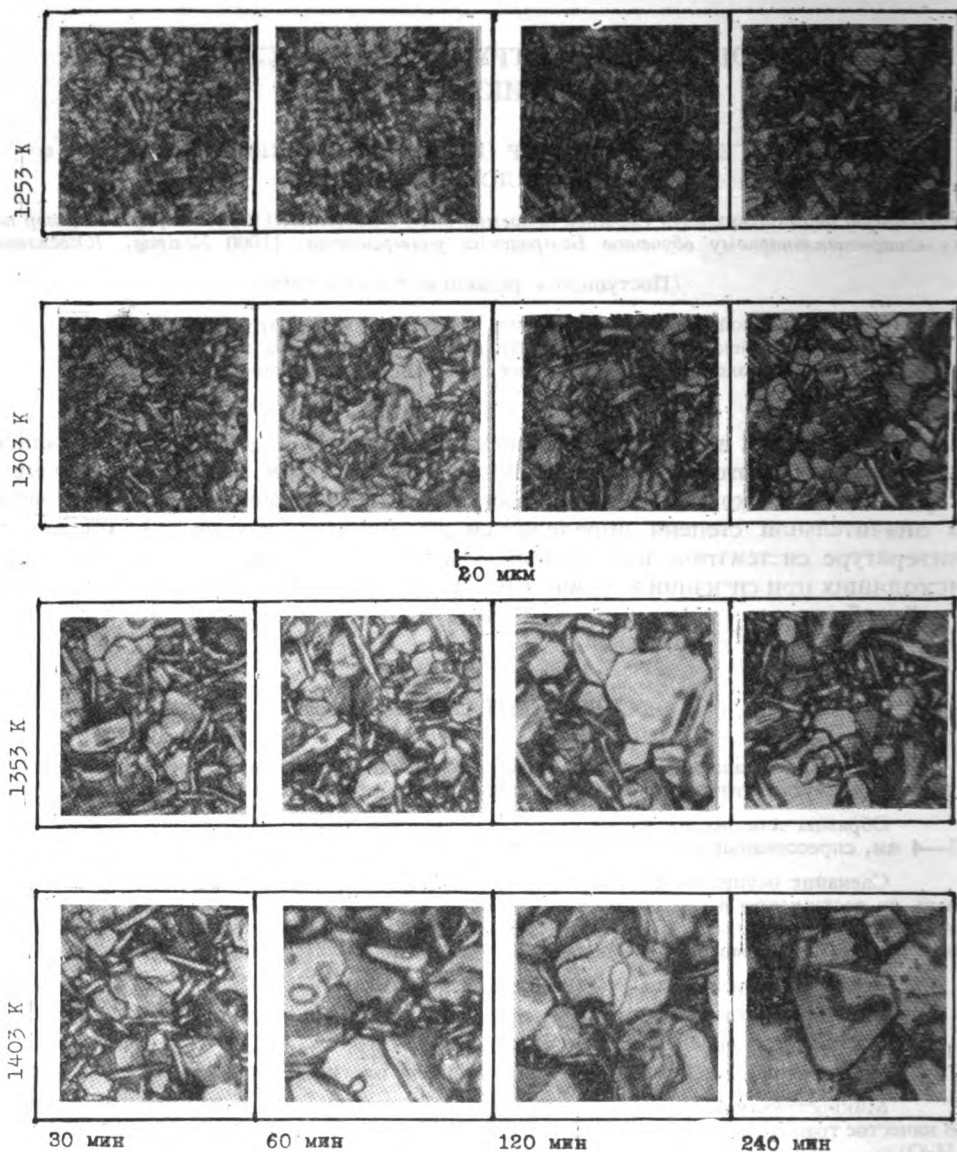


Рис. 1. Микроструктура поверхности образцов спеченного ВiТ

Дальнейший рост зерен происходит при температурах 1303—1353 К. Чаще встречаются частицы вытянутой формы, видны тетрагональные зерна. Появляются фигуры спирального роста на крупных, плоских частицах после 120—240 мин спекания.

Максимальный рост зерна отмечается при 1403 К. Если на поверхности образца, спеченного 30 мин, соотношение между равноосными и вытянутыми частицами примерно одинаково, то после 60—240 мин изотермической выдержки преобладают плоские частицы и тетраэдры. Часто видны фигуры роста в виде выхода винтовых дислокаций на поверхности крупных зерен, открывшихся, по-видимому, за счет процесса испарения с поверхности. Характер поверхности излома образцов (рис. 2) говорит о том, что разрушение, в основном,

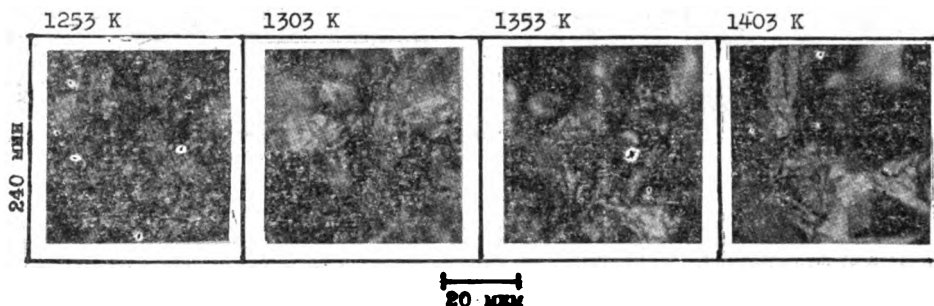


Рис. 2. Микроструктура поверхности излома образцов  $\text{V}_2\text{T}$

идет через зерно. С увеличением температуры и продолжительности изотермической выдержки такой характер разрушения преобладает все больше. Однако, на всех снимках видны следы выпавших зерен, что говорит о частичном разрушении по их границам.

На фотографиях микроструктуры шлифов утверждено, что поры имеют неправильную форму. С увеличением температуры и продолжительности спекания пористость изменяется мало. Можно говорить о незначительном увеличении размеров крупных пор за счет исчезновения мелких. Форма пор определяется границами зерен и при высоких температурах, особенно при 1403 К, они приобретают вид остроугольных многогранников. На фотографиях травленых шлифов (рис. 3) хорошо виден рост степени удлинения зерен с повышением температуры. Зерна в виде продолговатых палочек расположены хаотично, что придает порам, расположенным по их границам, вид многоугольников, в основном, с тремя, четырьмя сторонами. Крупные пустоты на травленых шлифах являются следствием выпадения отдельных зерен из-за применения сильного травителя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение поверхности образцов позволило проследить свободный рост зерен  $\text{V}_2\text{T}$  и изменение их формы при спекании. Зерна, находящиеся на поверхности, не ограничены соседними частицами. Они растут во внешнее пространство, принимая идеальный облик, соответствующий их кристаллической структуре. Частицы  $\text{V}_2\text{T}$  принимают вид полиэдров, треугольных тетраэдров или плоских треугольников со срезанными углами. Рост частиц внутри образца происходит в объеме, ограниченном соседними зернами. Поэтому форма их определяется особенностями внутренней структуры образца (количеством и крупностью зерен, скоростью их роста, количеством контактов с соседними зернами и т. д.).

Хрупкость  $\text{V}_2\text{T}$  и формирование структуры с преобладанием частиц плоской и удлиненной формы приводит к тому, что разрушение образцов, в основном, идет через зерно.

По результатам исследований поверхности образцов, структуры их излома и микроструктуры шлифое была сделана оценка изменения среднего

размера зерен и пср в ходе спекания ВiТ. Полученные данные представлены в табл. I.

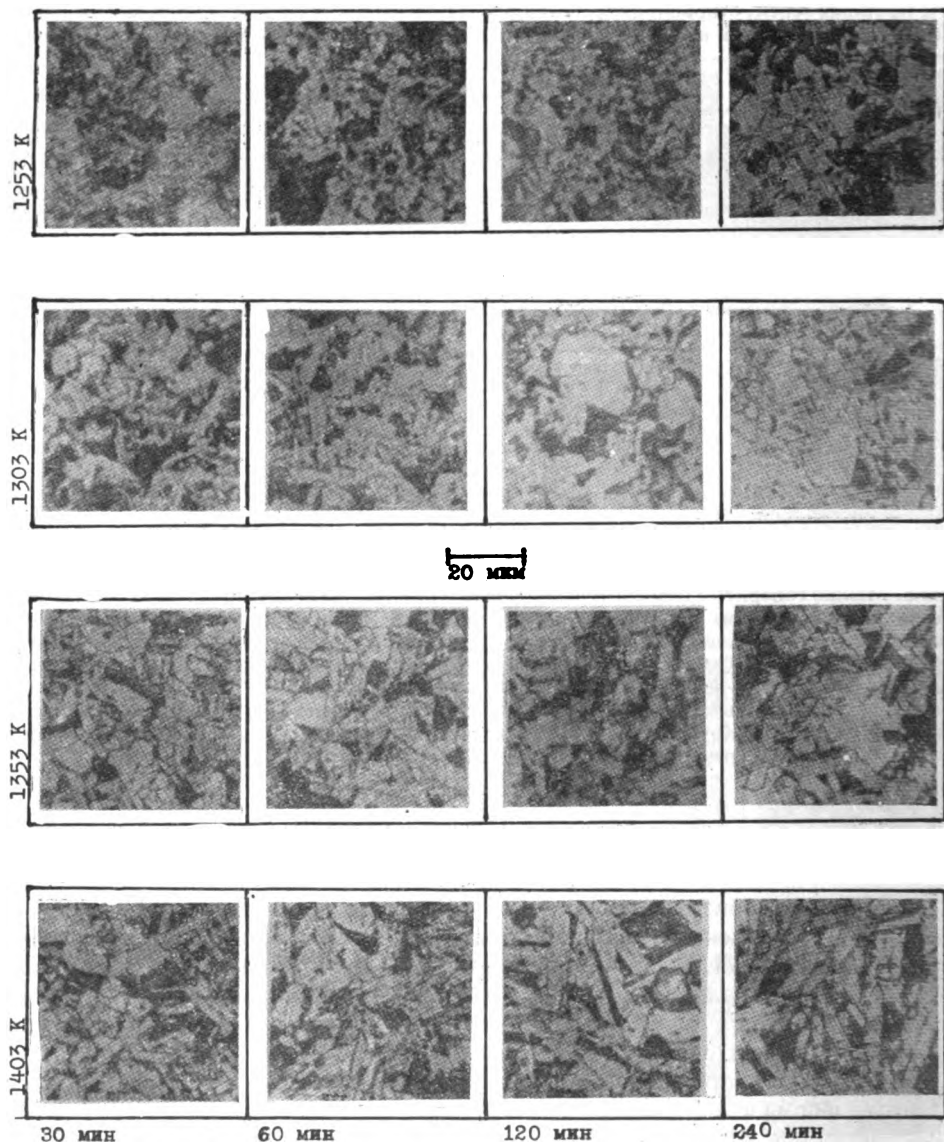


Рис. 3. Микроструктура травленых шлифов ВiТ

Изменение температуры спекания от 1258 до 1403 К приводит к увеличению среднего размера зерен на 4—5 мкм (в зависимости от длительности изотермической выдержки). С увеличением продолжительности спекания от 30 до 240 мин на каждой из температур зерна росли на 3,5 — 4 мкм.

Рост зерен в поликристаллических материалах вообще характеризуется уравнением<sup>5</sup>

$$D_n - D_0 = kt$$

где  $D$  — средний размер зерна,  $D_0$  — начальный размер зерна,  $k$  и  $n$  — постоянные,  $t$  — время.

Значение показателя  $n$  в этом общем кинетическом уравнении роста зерен в нашем случае зависит от температуры спекания. Расчеты с использованием метода наименьших квадратов дали следующие результаты:  $n=3,5$  при 1253 и 1303 К,  $n=4,6$  при 1353 К и  $n=5,6$  при 1403 К.

Отклонение от известных теоретических закономерностей ( $D \sim t^{1/2}$  или  $D \sim t^{1/3}$ ) в данном случае может быть объяснено и тормозящим действием пористости. Действительно, начиная с плотности 87—88%, которая достигается уже после 60 мин при спекании при 1253 К, наблюдается рост зерен  $\text{Bi}_2\text{T}$ , причем процесс уплотнения завершен (рис. 4). Это указывает на то, что

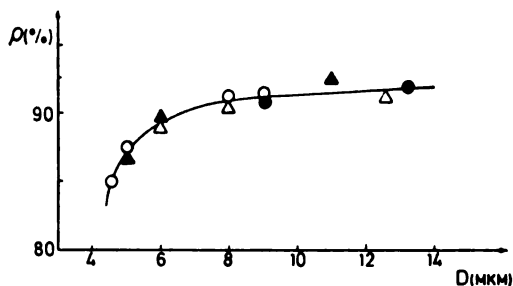


Рис. 4. Зависимость плотности спеченного  $\text{Bi}_2\text{T}$  от среднего размера зерен (А — 1253 К; В — 1303 К; С — 1403 К.  $\circ$  — 30 мин;  $\blacktriangle$  — 60 мин;  $\triangle$  — 120 мин;  $\bullet$  — 240 мин)

в исследуемом интервале температур и выдержек уплотнение мало и не оказывает существенного влияния на рост зерен. Уплотнение, практически, прекращается по достижению среднего размера частиц  $\approx 5$  мкм. Отклонения от общей кинетической закономерности, наблюдаемые при росте зерен  $\text{Bi}_2\text{T}$ , связаны, по-видимому, с разницей в подвижности границ зерна. Эта разница приводит к усиленному росту зерен  $\text{Bi}_2\text{T}$  вдоль одной из кристаллографических осей (ось С) и формированию структуры, состоящей из удлиненных или плоских частиц. С повышением температуры степень удлинения зерен растет (табл. I), что усиливает роль геометрического фактора в процессе формирования структуры керамики  $\text{Bi}_2\text{T}$ .

ТАБЛИЦА I. Влияние температуры и продолжительности изотермической выдержки на средний размер зерен  $D$  и пор  $d$  и степень удлинения зерен  $\alpha$ .

$\tau$ (мин.)	30			60			120			240		
$T$ (К)	$D$	$d$	$\alpha$	$D$	$d$	$\alpha$	$D$	$d$	$\alpha$	$D$	$d$	$\alpha$
1253	4,50	2,30	2/1	5,00	2,40	2/1	6,00	2,40	2/1	8,00	2,50	2,5/1
1303	5,00	2,40	2/1	6,00	2,45	2,5/1	8,00	2,50	2,5/1	9,00	2,60	2,5/1
1353	7,50	2,45	2,5/1	8,50	2,50	2,5/1	10,50	2,60	3,5/1	11,50	2,65	3,5/1
1403	9,00	2,50	4/1	11,00	2,55	4/1	12,50	2,60	5/1	13,00	2,70	5/1

## ВЫВОДЫ

При спекании керамики  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в интервале температур 1253—1403 К наблюдаются сильные изменения микроструктуры. С повышением температуры зерна  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  приобретают форму пластин или вытянутых палочек, причем степень удлинения и количество зерен удлиненной формы растут вместе с температурой и увеличением продолжительности спекания. Уплотнение образцов, практически, прекращается по достижении среднего размера зерен 5 мкм. Отклонение от известных теоретических закономерностей в кинетике роста зерен связаны, по нашему мнению, с различиями в скорости роста зерен вдоль отдельных кристаллографических осей.

## SUMMARY

EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE DURING SINTERING OF  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  CERAMICS

VALERII LAGEREV, VLADIMIR PETROVIĆ, STAMENKA RADIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, and Center for Multidisciplinary Studies of the Belgrade University, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

Extensive changes occurring in the microstructure were noticed during sintering of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics in the temperature interval 1253—1403 K. The rise of temperature is followed by changes of shape of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  grains thus becoming elongated rods or plates. Both the degree of elongation and quantity of elongated grains showed the tendency of growth together with rise of sintering time and temperature. It was established that sample densification, in fact, is completed at the moment the medium grain size reaches the value of 5  $\mu\text{m}$ . The laws of grain growth kinetics deviate from established theoretical postulates what, according to our opinion, results from different grain growth rates along single crystallographic axes.

(Received 5 June 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Aurivillius, *Arkiv Kemi* **1**, 463 (1969)
2. F. S. Galasso, M. Kestigian, *Inorg. Syn.* **14**, 144 (1973)
3. M. Holmes, R. E. Newnham, L. E. Cross, *Bull. Bismuth Inst.* No. 28, 3 (1980)
4. T. Takenaka, K. Sahata, *J. Appl. Phys.* **19**, 31 (1980)
5. P. A. Beck, T. Towers, W. O. Manley, *Trans. AIME* **175**, 1621 (1948).

NOTE — БЕЛЕШКА

SELECTIVE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF 1-BROMO-2,4,5-TRIMETHYL-  
 -3,6-DINITROBENZENE, INTERMEDIATE IN VITAMIN E PRODUCTION

МИХЕЛА ШУПРИНА and МАРИЈАН ЛАЌАН

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia

(Received 22 February 1984)

**Abstract.** 1-Bromo-2,4,5-trimethyl-3,6-dinitrobenzene (I) was selectively reduced on a mercury-pool cathode in an electrolytic cell fitted with a diaphragm. The catholyte consisted of a mixture of 105 ml acetic acid and 45 ml 15% sulphuric acid and the anolyte was 15% sulphuric acid. 2-Bromo-3,5,6-trimethyl-1,4-phenylenediamine (II) was isolated in a yield of 85%. Polarograms were recorded and the character of the limiting current was assessed using usual criteria. The number of electrons, coulometrically determined, amounted to 12.

\*

The aim of this work was to find conditions of the preparative selective electrochemical reduction of 1-bromo-2,4,5-trimethyl-3,6-dinitro (I) to 2-bromo-3,5,6-trimethyl-1,4-phenylenediamine (II). Both of these compounds are known as the intermediates in the vitamin E synthesis.

For the reduction of compd. I numerous authors recommended a series of chemical procedures<sup>1-4</sup> in which compd. II or 2,3,5-trimethyl-1,4-phenylenediamine have been synthesized. The electrochemical reduction of compd. I was also investigated<sup>4</sup> but the mixture of compd. (II) and 2,3,5-trimethyl-1,4-phenylenediamine in various relations of yields has been prepared.

Polarographic investigations<sup>5-7</sup> of compd. I in a great number of various electrolytes have been reported. The successful preparative selective electrochemical reduction of compds I to II has not been reported hitherto.

A polarogram of a molecule (I) in a mixture of 105 ml glacial acetic acid and 45 ml 15% aqueous sulphuric acid at 25°C is shown on Fig. 1. Compd. I exhibits one polarographic wave with  $E_{1/2} = -0.175$  V vs. S.C.E.

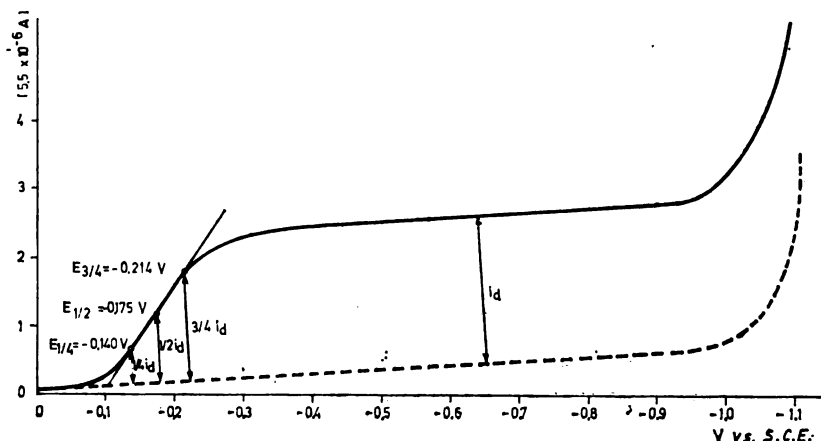
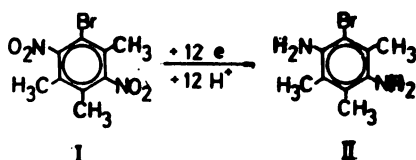


Fig. 1. Polarographic curve of saturated solution of 1-bromo-2,4,5-trimethyl-3,6-dinitrobenzene (I) in mixture of 105 ml HAc and 45 ml 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C.



The linear dependence of the limiting current on the square root of the effective height of the mercury reservoir and the concentration of the substrates showed that the currents are diffusion controlled. The logarithmic analysis of the polarographic curve indicates an irreversible process. Plotting of  $E$  (the applied potential) vs.  $\log(i_L - i)/i$  gave a straight line with a slope of 79 mV. Control by the Tomes criterion ( $E_{1/4} - E_{3/4} = 0.074$  V) implies the irreversible process too.

The results of coulometry at controlled potential of  $-0.5$  V vs. S.C.E. varied between  $n = 11.82 - 12.31$ . On the basis of the isolation of product of reduction and number of electrons involved the electrochemical reduction could be represented summarily:



A set of electrolyses at the controlled cathode potential was performed at  $-0.5$  V vs. S.C.E. We have examined the influence of amount of depolarizer (I) (0.5–8.0 g) and temperature (20–70°) on the yield. The best yield was achieved by the electrolysis at a controlled cathode potential of  $-0.5$  V vs. S.C.E. with 2 g of depolarizer at the temperature of 40°.

From electrochemically synthesized compd. II new amide derivatives were synthesized<sup>8</sup>.

This electrochemical synthesis represents a simple and practical procedure for preparing of 2-bromo-3,5,6-trimethyl-1,4-phenylenediamine.

*Experimental.* The melting points were determined on a Kofler heating microscope and are given uncorrected. Compd. I (m. p. 221–2°C) was synthesized according to the procedures described previously<sup>1</sup>.

Preparative electrolyses were performed in a 250 ml jacketted cell with a ceramic diaphragm  $\varnothing$  40 mm for separating cathodic from anodic compartments. The cathode was a mercury pool of 0.528 dm<sup>2</sup> area and the anode was a platinum spiral. A saturated calomel reference electrode was connected to the cathode compartment through a Luggin capillary. The catholyte was stirred by a magnetic stirrer. The temperature was kept constant by circulating thermostated water through a jacket

surrounding the electrolytic cell. The cathodic potential was measured by a vacuum-tube voltmeter MA 3032 Iskra, Kranj and as a source of current a DC generator Iskra, Kranj was used. Controlled potential was adjusted manually.

The catholyte was made up of 105 ml of glacial acetic acid and 45 ml of 15% aqueous sulphuric acid. As the anolyte 50 ml of 15% aqueous sulphuric acid was used. When a catholyte and anolyte have been placed in their compartments, 2 g (6.92 mmol) of compd. I was added into the catholyte. The catholyte was stirred and after the temperature of 40° was reached, reduction I to II was carried out at controlled potential of  $-0.5$  V vs. S.C.E. The electrolysis was completed and stopped when the current dropped to 0.05 A, read at  $-0.5$  V vs. S.C.E. Duration of the electrolysis was approximately 2.5–3 h (theoretical time was 2 h). The content of the cathode compartment was removed and concentrated to a volume of about 50 ml under reduced pressure. Into the remaining solution 200–300 ml distilled water was added and neutralized with 5% aqueous sodium hydroxide to pH 5. The resulting yellowish-orange and red precipitates of crude intermediates was filtered off and the filtrate was neutralized further as long as the white precipitate of II occurred. This precipitate was filtered off, washed with distilled water and ethanol. The yield was 1.35 g (85%). The m.p. of the compound, recrystallized twice from ethanol was 170–1°.

In a modified procedure of preparative electrochemical reduction with 8 g of compd. I at controlled potential of  $-0.9$  to  $-1.0$  V vs. S.C.E., 2 g of I was added into the catholyte at the beginning of reduction and the every next portion of 2 g I was appended when the current was dropped to 0.3–0.4 A. The electrolysis was stopped when the current finally dropped to 0.05 A, read at  $-0.5$  V vs. S.C.E. The duration was 8–9 h, the yield 70–75% and m.p. 160–65°.

The polarograms were recorded with a Polariter PO-4 polarograph, Radiometer, Copenhagen, using a standard saturated calomel electrode connected via a salt bridge of 3% agar in saturated potassium chloride solution. During polarography the temperature was kept constant at 25° by means of a thermostat. Before and during measuring the solution was flushed with hydrogen.

\*

*Acknowledgment.* Helpful discussions with Professor I. Tabaković, Faculty of Technology, Banjaluka, are gratefully acknowledged.

## ИЗВОД

## СЕЛЕКТИВНА ЕЛЕКТРОКЕМИЈСКА РЕДУКЦИЈА 1-БРОМ-2,4,5-ТРИМЕТИЛ-3,6-ДИНИТРОБЕНЗЕНА, ИНТЕРМЕДИЈЕРА У ПРОИЗВОДЊИ ВИТАМИНА В

М. ШУПРИНА и М. БЕЛАН |*Прехрамбено-биотехнолошки факултет Свеучилишта у Загребу, Пиеротинјева 6/IV, 41000 Загреб*

1-Бром-2,4,5-триметил-3,6-динитробензен (I) селективно је редуциран на мијешаној живиној катоди у електролитској ћелији с дијафрагмом. Католит се састоји од смјесе 105 ml оцтене киселине и 45 ml 15%-тне сумпорне киселине а анолит је 15%-тна сумпорна киселина. Спој 2-бром-3,5,6-триме-

тил-1,4-фенилендиамин (II) изолиран је с 85%-тним искориштењем. Снимљен је програм и уобичајеним методама одређен карактер граничне струје. Кулометријским одређивањем утврђен је утробање 12 електрона.

(Примљено 28. фебруара 1984)

## REFERENCES

1. L. I. Smith, K. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 673 (1937)
2. H. Faser, G. Hamor, *Engl. Pat. Zbl.* 1844 (1941), Loc. cit. 4.
3. Cheng Kuo Hui, *J. Vitaminol. (Japan)* **1**, 8 (1954) [*Chem. Abstr.* **50**, 320 (1956)]
4. F. L. Grinberg, A. A. Svishchuk, *Ukr. Khim. Zh.* **23**, 79 (1957)
5. G. P. Tikhomirova, S. L. Belen'kaya, *Zh. Anal. Khim.* **20**, 994 (1965)
6. S. L. Belen'kaya, G. P. Tikhomirova, *Zavod. Lab.* **32**, 680 (1966)
7. S. L. Belen'kaya, G. P. Tikhomirova, *Novos v Tehnol. Pishch. Proizv.*, Sb. 14 (1965), [*Chem. Abstr.* **65**, 16931a (1966)]
8. M. Šuprina, *M. Sc. Thesis*, University of Zagreb, 1976.



NOTE — БЕЛИШКА

CHEMISTRY OF COUMARIN. PHASE-TRANSFER CATALYSIS  
 IN THE C-ALKYLATION OF 4-ARYLAMINOCOUMARINS

[N. AJDINI], O. LECI

Faculty of Science, University of Kosovo, YU-38000 Priština

I. TABAKOVIĆ and K. TABAKOVIĆ

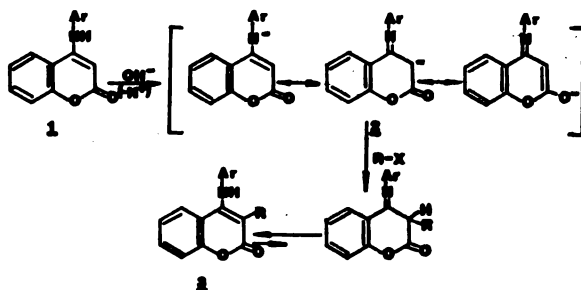
Faculty of Technology, The Džuro Pucar Stari University, YU-78000 Banjaluka, Yugoslavia

(Received 28 March 1984)

Phase transfer catalysis has provided a number of useful new methods for use in synthesis<sup>1-3</sup>. It has been recognized recently that numerous N—H compounds can be conveniently alkylated in the presence of concentrated aqueous sodium hydroxide solution and quaternary ammonium salts as catalysts. The catalytic method has been used for N-alkylation of various heterocycles such as: phenothiazines<sup>4</sup>, pyrazole<sup>5</sup>, cabazole<sup>5</sup>, indole<sup>6-8</sup> as well as diphenylamine<sup>9</sup> and phenylhydrazones<sup>9</sup>. Now we wish to report our results on the catalytic

C-alkylation of 4-arylamino coumarin derivatives.

Stirring of 4-arylamino coumarin (*1*) with a halo derivative, RX, in a two phase system consisting of an organic solvent (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and a 25% aqueous sodium hydroxide solution in the presence of an ammonium salt [PhCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>] leads to the results summarized in the Table. The products *3* were obtained in good yields ranging from 60 to 94% whose formation can be explained according to the following scheme



In spite of the ambident nature of anion *2* we have observed the formation of 3-alkyl-4-arylamino coumarins (*3*) only, whose yield is dependent upon the structure of starting substrate *1*. 4-Arylamino coumarins (*1*) were prepared by the condensation reaction between 4-hydroxycoumarin and the appropriate aromatic amine and their synthesis will be reported elsewhere.

A mixture of 4-arylamino coumarin (*1*; 3 mmol) and alkylating agent (4 ml), methylenechloride (30 ml) is stirred with 25% aqueous sodium hydroxide solution (30 ml) containing benzyltrimethylammonium chloride (0.3 mmol) at room temperature for 2 h. The organic layer is then separated, washed with water, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and evaporated. The crude product is purified from the appropriate solvent (see Table).

Preparation of 3-alkyl-4-arylamino coumarins  
 (General procedure)

TABLE. C-Alkylation of 4-arylaminocoumarins

Compound	Ar-	R-X	Yield of product (%)	m.p. (solvent)	Elemental Analysis Calc'd/Found		
					%C	%H	%N
3a	p-anisyl	CH <sub>3</sub> I	94	148—149° (MeOH)	72.59 72.43	5.33 5.30	4.98 5.03
3b	p-anisyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	90	111—112° (MeOH)	74.26 74.01	5.53 5.37	4.56 4.50
3c	p-toluidyl CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> I	88	170—171° (MeOH)	76.98 77.03	5.66 5.72	5.28 5.11
3d	phenyl	CH <sub>3</sub> I	85	180—181° (MeOH)	76.49 76.55	5.17 5.19	5.57 5.60
3e	2,6-dimethylphenyl	CH <sub>3</sub> I	70	192—193° (MeOH)	77.41 77.09	6.01 6.30	5.01 5.26
3f	2,6-dimethylphenyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	60	146—148° (MeOH)	78.68 78.71	6.22 6.51	4.59 4.62

a) IR (KBr): 3280 (N—H), 2830 (C—H), 1640 (C=O, pyrone), 1600 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=1.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.9—7.9 (8H, aromatic), 8.05 (br. s, 1H, NH) ppm.

b) IR (KBr): 3300 (N—H), 2950 (C—H), 1650 (C=O, pyrone), 1605 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=3.1—3.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.8—5.2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.4—6.2 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.9—7.9 (m, 8H, aromatic), 8.3 (s, 1H, NH) ppm.

c) IR (KBr): 3260 (N—H), 2920 (C—H), 1650 (C=O, pyrone), 1600 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=1.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3H, p-CH<sub>3</sub>), 6.8—7.9 (m, 8H, aromatic), 8.1 (s, 1H, NH).

d) IR (KBr): 3280 (N—H), 2960 (C—H), 1655 (C=O, pyrone), 1600 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=1.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.98—7.9 (m, 9H, aromatic), 8.42 (s, 1H, NH) ppm.

e) IR (KBr): 3300 (N—H), 2950 (C—H), 1650 (C=O, pyrone), 1605 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=1.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.1—7.7 (m, 7H, aromatic), 8.1 (br. s, 1H, NH) ppm.

f) IR (KBr): 3320 (N—H), 2910 (C—H), 1655 (C=O, pyrone), 1600 (C=C, aromatic) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=2.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.0—3.1 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 4.4—6.2 (3H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7—7.9 (m, 7H, aromatic), 8.05 (br. s, 1H, NH) ppm.

## ИЗВОД

## ХЕМИЈА КУМАРИНА — МЕЋУФАЗНО КАТАЛИТИЧКО С-АЛКИЛОВАЊЕ 4-АРИЛАМИНОКУМАРИНА

Н. АЈДИНИ, О. ЛЕЦИ, И. ТАБАКОВИЋ И К. ТАБАКОВИЋ

Природно-математички факултет, Универзитет Косова, 38000 Приштина и Технолошки факултет Универзитета „Буро Пуџар Сјари“, 78000 Баталунка

Извршено је алкиловање 4-ариламинокумарина (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) са алкилхалогенидима (метилјодид, алилбромид) у двофазном систему (25% NaOH у води —

—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) у присуству бензилтриметиламонијум-хлорида као катализатора. Добивени су искључиво 3-алкил-4-ариламинокумарини у 60 до 94%-тном искоришћењу.

(Примљено 28. марта 1984)

## REFERENCES

1. E. V. Dehmlo and S. S. Dehmlo, "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim 1980
2. J. Dockx, *Synthesis* 441 (1973)
3. M. Makozza, *Pure Appl. Chem.* 43, 439 (1975)
4. H. Wunderlich, W. Lugenheim, A. Stark, G. Letreki, *Pharmazie* 21, 57 (1966)
5. A. Jończyk, M. Makozza, *Roczniki Chem.* 49, 1203 (1975)
6. A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, P. G. Baraldi, *Synthesis* 124 (1976)
7. V. Bocchi, G. Casanti, G. P. Pollini, P. G. Baraldi, *Ibid.* 414 (1976)
8. N. N. Suvorov, Y. J. Smuchkevich, V. S. Velezheva, V. S. Rozhkov, S. V. Simakov, *Khim. Geterotsikl. Soed.* 191 (1976)
9. A. Jończyk, J. Wlostowska, M. Makozza, *Synthesis* 795 (1976)

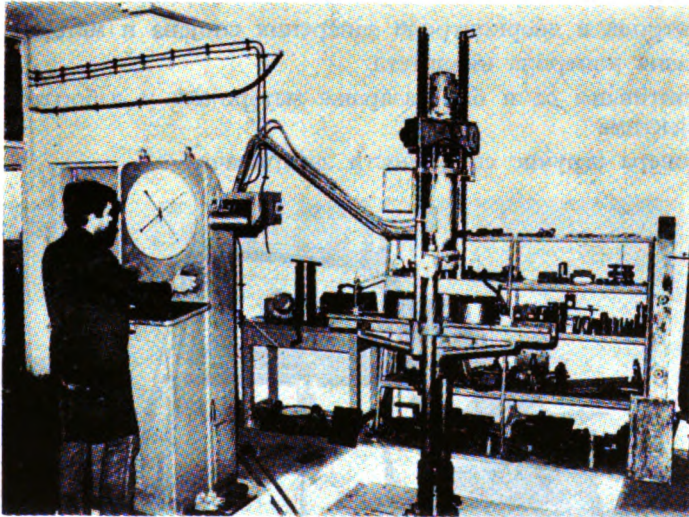
**ООУР ИНСТИТУТ ЗА ЗАВАРИВАЊЕ, ИСПИТИВАЊЕ  
И КОНТРОЛУ МАТЕРИЈАЛА „ЗИКОМ“**

Смед. Паланка, М. Тита 202  
Београд, М. Ракића 35

Делатност:

**ИСТРАЖИВАЧКО-РАЗВОЈНЕ УСЛУГЕ**

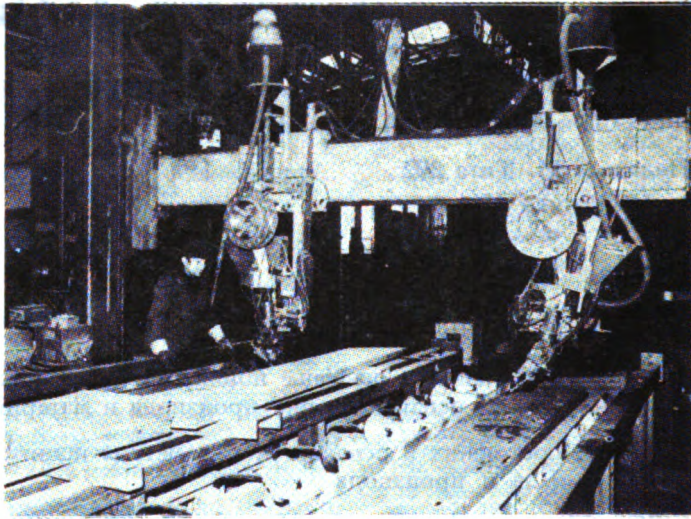
- усавршавање постојећих и освајање нових, продуктивних технологија заваривања код освајања нових производа и материјала
- усавршавање постојећих и освајање нових метода испитивања квалитета материјала и производа
- Истраживање и развој у области корозије и заштите материјала од корозије.



Из рада механичке лабораторије

**ТЕХНОЛОШКИ ПРОЈЕКТИ ЗАВАРИВАЊА И АНТИКОРОЗИОНЕ  
ЗАШТИТЕ**

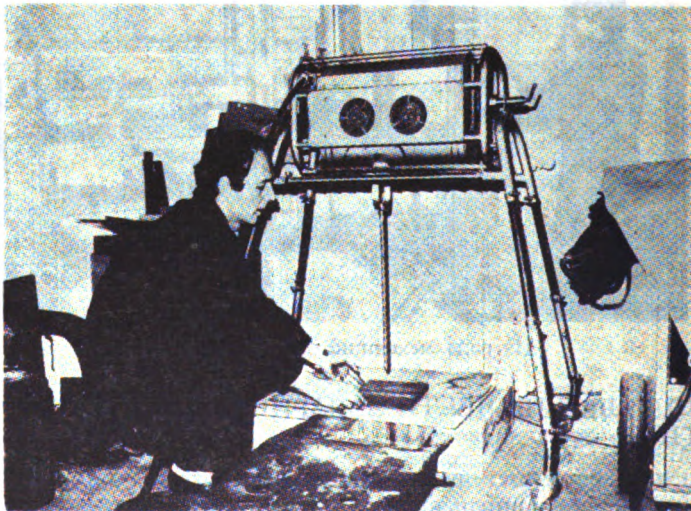
- решења избора поступка заваривања; припреме, додатног материјала, параметара заваривања, редоследа извођења, термичке обраде и метода контроле
- избор врсте и система антикорозионе заштите материјала и производа у зависности од квалитета конструкционог материјала и корозионе средине.



Примена технологије заваривања у производњи

### ОБЕЗБЕЂЕЊЕ КВАЛИТЕТА У ПРОИЗВОДЊИ И НА МОНТАЖИ

- контрола и сперконтрола заварених спојева и материјала
- улазна контрола квалитета
- испитивања са и без разарања материјала у лабораторијама и на објектима
- провера стручне способности заваривача



Прозрачивање узорака у лабораторији за радиографију

### ОБРАЗОВАЊЕ И УСАВРШАВАЊЕ ЗАВАРИВАЧКИХ КАДРОВА

- специјалистички течајеви за завариваче, техничаре и инжењере.







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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Гласник Хемијског друштва Београд публикује ежесечно стaтје из области теоретичкој и прикладној хемији на енглјском, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језыкaх. Рукописи стaтје просим направљaт по следуюшемy адресу: Проф Слoбoдaн В. Рибникaр, Институт зa физичкy хемију, Природно-мaтемaтички фaкултет пошт. јaшик 550, 11001 Бeлгрaд, Југослaвиa.

Стоимосћ гоdовoј подписки 70 доллaрoв США (или в лoбoј другoј конвертируемoј вaлюте, по курсу). Оплaтa осущесствљeтa чeрез прeдприeтје „Југослoвeнска књигa” пошт. јaшик 36. 11001 Бeлгрaд, Југослaвиa.

**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, Ž. 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. ŠČE-  
PANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAIGAND, A. VALČIĆ et J. VEJIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

<i>J. Rađić-Perić</i> : Експериментално и теоријско проучавање процеса у палзми једно- смерног електричног лука који слободно гори у ваздуху (Преглед) . . . . .	429
* <i>K. B. Anderson</i> и <i>P. Marković</i> : Оксидативно карбониловање динциклопентадиена и 1,5-хексадиена у присуству Pd(II) катализатора . . . . .	445
* <i>M. V. Obradović, D. S. Veselinović</i> и <i>D. A. Marković</i> : Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. VII. Комплексна једињења титана и хидроксибен- зена у растворима концентроване перхлорне киселине . . . . .	453
* <i>N. B. Milić</i> и <i>P. Đurđević</i> : Хидролиза бакар(II) јона у натријум-хлоридној средини . . . . .	459
* <i>A. Terlečki-Baričević, D. Jovanović, S. Anđelov</i> и <i>D. Mehandžiev</i> : Осврт на реак- ције система CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> у азоту . . . . .	465
* <i>A. Terlečki-Baričević, B. Grbić</i> и <i>D. Jovanović</i> : Дехидрогенација и оксидација метанола на кристалима сребра различите гранулације . . . . .	469
* <i>B. D. Aleksić, I. G. Mitov, D. G. Klisurski, N. A. Petranović, N. N. Jovanović</i> и <i>S. S. Bogdanov</i> : Упоредна испитивања ефеката алкалних промотора на актив- ност катализатора за синтезу амонијака на атмосферском и повишеном притиску . . . . .	477
* <i>V. Lagerev, V. Petrović, S. Radić</i> и <i>M. M. Ristić</i> : Еволуција микроструктуре при синтеровању керамике Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> . . . . .	485
* <i>M. Šuprina</i> и <i>M. Lačan</i> : Селективна електрохемијска редукција 1-бром-2,4,5- триметил-3,6-динитробензена, интермеђијера у производњи витамина E (Белешка) . . . . .	491
* <i>N. Ajdini, O. Leci, I. Tabaković</i> и <i>K. Tabaković</i> : Хемија кумарина. Међузазно каталитичко C-алкиловање 4-ариламинокумарина (Белешка) . . . . .	495

\* На страном језику

## CONTENTS

* <i>J. Radić-Perić</i> : Experimental and theoretical investigations of the process in the plasma of a DC arc freely burning in air (Review) . . . . .	429
<i>C. B. Anderson</i> and <i>R. Marković</i> : Oxidative carbonylation of dicyclopentadiene and 1,5- -hexadiene in presence of a palladium(II) catalyst . . . . .	445
<i>M. V. Obradović, D. S. Veselinović</i> and <i>D. A. Marković</i> : Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. VII. Complex compounds of titanium and hydroxyben- zenes in concentrated perchloric acid solutions . . . . .	453
<i>N. B. Milić</i> and <i>P. Đurđević</i> : Hydrolysis of the copper(II) ion in sodium chloride medium . . . . .	459
<i>A. Terlečki-Baričević, D. Jovanović, S. Angelov</i> and <i>D. Mehandžiev</i> : On the reaction in the CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system in nitrogen atmosphere . . . . .	465
<i>A. Terlečki-Baričević, B. Grbić</i> and <i>D. Jovanović</i> : Methanol dehydrogenation and oxidation to formaldehyde on silver crystals of various granulations . . . . .	469
<i>B. D. Aleksić, I. G. Mitov, D. G. Klisurski, N. A. Petranović, N. N. Jovanović</i> and <i>S. S. Bog- danov</i> : Comparative investigations of the effect of alkaline promoters on the activity of ammonia synthesis catalysts at atmospheric and elevated pressures . . . . .	477
** <i>V. Lagerev, V. Petrović, S. Radić</i> and <i>M. M. Ristić</i> : Evolution of the microstructure during sintering of Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ceramics . . . . .	485
<i>M. Šuprina</i> and <i>M. Lačan</i> : Selective electrochemical reduction of 1-bromo-2,4,5-trimethyl- -3,6-dinitrobenzene, intermediate in vitamin E production (Note) . . . . .	491
<i>N. Ajdini, O. Leci, I. Tabaković</i> and <i>K. Tabaković</i> : Chemistry of coumarin. Phase-transfer catalysis in the C-alkylation of 4-arylaminocoumarins (Note) . . . . .	495

\* In Serbo-Croatian. \*\* In Russian.

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИПО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

UDC 54:66

GHDBAX 49 (9) 499—578 (1984)

YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 9 NO

PHYSICAL SCIENCE

APR 29 1985

LIBRARY



БЕОГРАД

1984

*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 широшкова 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 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 1.000 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у каселарији 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,  
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,  
Д. СУЊКО, П. ТРПИНАШ и В. ЦАНИЋ

#### Редакција

Р. АЦИЋ, М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЃАНД, 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. ШВЕЦАНОВИЋ

### OBAVEŠTENJE AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

ПРЕГЛЕД — REVIEW

## ТРАНСПОРТ МАСЕ И ГУСТИНА ЧЕСТИЦА У ТЕРМИЧКОЈ ПЛАЗМИ\*

ИВАНКА Д. ХОЛЦЛАЈТНЕР-АНТУНОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет и Институт за физику,  
й. бр. 550, 11000 Београд*

(Примљено 27. јуна 1984)

1. Увод
2. Транспорт масе
  - 2.1. Дифузија
  - 2.2. Дејство електричног поља
  - 2.3. Конвекција
3. Теоријски модели просторне расподеле густине честица у плазми
  - 3.1. Основне поставке модела за бесконачно дуг лук
  - 3.2. Теорија просторне расподеле честица за лук коначне дужине
  - 3.3. Даље усавршавање теорије расподеле честица
    - 3.3.1. Основне поставке модела за централну зону лука
    - 3.3.2. Примена модела на проширену централну зону
4. Закључак

### 1. УВОД

Проучавања стационарних пражњења, која се користе као избори зрачења у спектролемији, све мање се баве емпиријским развојем рутинских метода а све више имају за циљ упознавање и објашњавање основних процеса који се дешавају у електродном кратеру и зони пражњења<sup>1</sup>.

Супстанција која испарава из електроде само делимично улази у зону пражњења где долази до процеса дисоцијације, јонизације и експитације. Честице доспеле у плазму даље се крећу услед различитих транспортних процеса.

Интензитет спектралних линија или однос интензитета линије према позадини зависи према томе од услова експитације и процеса транспорта. Повећање односа интензитета линије према позадини, што је основни циљ при разради сваке спектрохемијске методе, може се постићи остваривањем погоднијих услова експитације, јонизационе равнотеже, испарљивости узорка, повећавањем времена задржавања честица у плазми, смањивањем позадинског зрачења, бољим условима детекције. Међутим, граница детекције сваке

\* Делимично саопштено као уводно предавање на 7. Конференцији за аналитичку атомску спектроскопију, Сопрон, 1982.

методе одређена је минималном количином честица у плазми. Због тога је са спектрохемијске тачке гледишта проблем густине честица и њене расподеле у плазми од примарног значаја. Поред тога за решавање многих проблема у области хемије плазме потребно је познавати просторне расподеле карактеристика разматраног пражњења као и густине честица испитиваних елемената.

Електрични лук једносмерне струје који слободно гори у ваздуху, један од најшире коришћених избора зрачења у спектрохемији, има некомогену просторну расподелу густине емитованог зрачења. То показују многи радови у којима је експериментално одређивана аксијална и радијална расподела интензитета спектралних линија елемената присутних у траговима<sup>2-4</sup>. Расподела густине зрачења условљена је с једне стране расподелом параметара плазме а са друге расподелом густине честица.

Просторна расподела параметара плазме зависи од енергетског биланса у плазми тј. од равнотеже доведене електричне енергије и енергије одведене различитим процесима. У случају лучног пражњења то су процеси термалне проводљивости и конвекције, при чему хемијске реакције између основних компонената плазме имају значајну улогу условљавајући измену просторне расподеле температуре и електронске густине<sup>5-9</sup>. Поред теоријских постоје и многи експериментални радови<sup>10-14</sup> у којима су одређиване просторне расподеле температуре и електронске густине са довољном тачношћу за разлику од просторне расподеле густине честица која примарно одређује густину емитованог зрачења.

Процеси ступања честица из електроде у зону пражњења као и процеси њиховог транспорта кроз зону пражњења одређују не само средњу концентрацију у стубу већ и њихову расподелу. Теоријски модели просторне расподеле густине честица, који узимају у обзир различите механизме преноса са различитим степенима апроксимације, омогућавају боље разумевање процеса који се дешавају у плазми. Поред тога познато је да сва спектрохемијска израчунавања укључују одређивање релативних концентрација преко калибрационих кривих добијених коришћењем одговарајућих стандарда. У апсолутној методи могуће је ово одређивање без коришћења калибрационе криве, директно из мереног емисионог сигнала. У том случају потребан је довољно тачан теоријски или емпиријски израз функције концентрације уз познавање карактеристичних константи. Смањивање грешке код оваквих одређивања могуће је даљим развојем стабилних светлосних извора, бољим теоријским моделима као и тачнијим вредностима атомских константи.

## 2. ТРАНСПОРТ МАСЕ

Основни процеси који доводе до транспорта супстанције у плазми а који се у сваком и најједноставнијем моделу морају узети у разматрање су: дифузија (концентрациона, амбиполарна и термална), дејство аксијалне и радијалне компоненте електричног поља и конвекција. Постоји велик број радова посвећених проучавању транспорта масе у електричном луку а прилично детаљан преглед о томе дат је у раду Вуџановића и сарадника<sup>15</sup>. Овде ћемо дати само битне карактеристике транспортних феномена које су од значаја за теоријске моделе расподеле честица у плазми.

### 2.1. Дифузија

Под појмом обичне (концентрационе) дифузије подразумева се кретање честица услед градијента густине честица у области једне фазе.

Први Fick-ов закон<sup>16-18</sup> даје везу између укупног флукса честица које дифундују  $\mathbf{J}$  и градијента густине честица  $\nabla n$  под стационарним условима:

$$\mathbf{J} = -D \nabla n \quad (1)$$

где је константа пропорционалности коефицијент дифузије  $D$ . Утицај дифузије на брзину кретања честица  $V_D$  услед градијента густине честица дат је као

$$V_D = -\frac{D}{n} \nabla n. \quad (2)$$

Коефицијент дифузије је одређен свим интеракцијама којима су изложене честице испитиване супстанције. Међутим, без обзира на начин на који је коефицијент дифузије одређен, он једнозначно одређује флукс и брзину честица. Промена густине честица са временом дата је II Fick-овим законом:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n. \quad (3)$$

Ова једначина примењена на вертикални, слободно горећи лук за који се може претпоставити аксијална симетрија добија следећи облик

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right]. \quad (4)$$

Решење дифузионе једначине компликовано је зависно од посматраних граничних услова. За случај тачкастог извора почетне густине  $n_0$  решење горње једначине је следећег облика

$$n = \frac{n_0}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (5)$$

У већини практичних проблема дифузија се дешава кроз средину која не мирује и на коју делују спољашње силе. У случају електричног лука честице се крећу услед градијента концентрације кроз средину која се креће услед конвекције и која се налази у електричном пољу. У том случају ће поред промене густине честица услед дифузије постојати и промена услед конвекције и дејства електричног поља (под чијим се укупним дејством честице крећу брзином  $V$ ) па ће диференцијална једначина за расподелу густине честица које се крећу под дејством дифузије, конвекције и електричног поља у стационарном стању имати облик:

$$D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right] - V \frac{\partial n}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

Решавање ове једначине за различите граничне услове, зависно од примењених апроксимација биће дато касније.

У свим разматрањима узима се да је коефицијент дифузије константан, независан од концентрације и координата што се за разматрања у електричном



луку може узети као добра апроксимација. Коефицијент дифузије је као што је већ поменуто одређен различитим интеракцијама честица испитиване супстанције и окружујуће средине. Може се одредити на различите начине. Коришћењем елементарне кинетичке теорије гасова може се доћи до израза за коефицијент дифузије а слична третирања и апроксимације користе се и у теорији дифузије за течну и чврсто стање<sup>19</sup>. Строжија теорија за гасове омогућава решавање једначина транспортних феномена базирајући се на одређеним молекуларним моделима применом сукцесивних апроксимација до тачних вредности<sup>20</sup>.

Утицаји амбиополарне и термодифузије узимају се у разматрање при детаљнијим студијама<sup>21,22</sup>.

## 2.2. Дејство електричног поља

На јон у електричном пољу константне јачине делује сила електричног поља која изазива убрзано кретање јона, ако се кретање врши у вакууму. С обзиром на интеракцију између јона и окружујуће средине, јон ће се у средњем кретању константном брзином, све док је брзина добијена од поља (у релативно слабом електричном пољу) мала у поређењу са хаотичном брзином због термалног кретања самих јона. Брзина под дејством електричног поља директно је сразмерна јачини електричног поља  $E$ <sup>23,24</sup>:

$$V_E = x K E \quad (7)$$

где је коефицијент пропорционалности  $K$  покретљивост јона која је заједничко својство јона и гаса кроз који се кретање врши. Брзина кретања под дејством електричног поља веома зависи од степена јонизације  $x$  испитиване супстанције. При томе се свака честица може разматрати као јон  $x$ -ти део времена а као неутрални атом за преостало време. Покретљивост јона масе  $m$  и наелектрисања  $e$  дефинише се као

$$K = e/mv \quad (8)$$

где је  $v$  колизиона фреквенција.

Једноставан израз за покретљивост јона може се извести на основу кинетичке теорије гасова<sup>25</sup>.

С обзиром да покретљивост као и коефицијент дифузије представља важан параметар који карактерише кретање јона у гасу, то је важна њихова међусобна веза. Она се може извесли разматрањем кретања јона у присуству градијента концентрације и електричног поља за мале јачине поља<sup>17,23</sup>:

$$J = -D \nabla n + n K E. \quad (9)$$

Претпостављајући успостављање равнотеже између градијента концентрације јона под дејством електричног поља и дифузије и полазећи од тога да је равнотежна функција расподеле јона у електричном пољу описана Boltzmann-овим законом

$$\nabla n = \frac{ne}{kT} E \quad (10)$$

може се доћи до тзв. Einstein-ове релације

$$K = De/kT \quad (11)$$

која даје везу између покретљивости и коефицијента дифузије, која је од великог практичног значаја.

### 2.3. Конвекција

Слободна конвекција је кретање настало услед дејства сила гравитације и потиска на флуид густине  $\rho_T$  (на температури  $T$ ) који је окружен флуидом густине  $\rho_0$  (на собној температури  $T_0$ ). У вертикалном, слободно горећем луку енергија се одводи конвекцијом само у периферијским зонама где су изотерме под извесним углом у односу на правац струјања гаса, док се у централној зони лука овај утицај може занемарити<sup>26</sup>.

Применом једначине кретања на непобуђену атмосферу густине  $\rho_0$  при притиску  $p$ :

$$\rho_0 \frac{dV_k}{dt} = -\text{grad } p + \rho_0 g = 0 \quad (12)$$

као и на лук који гори, при чему се на рачун доведене електричне енергије гас загрева до температуре  $T$  а његова густина опада до  $\rho_T$ :

$$\rho_T \frac{dV_k}{dt} + \rho_0 g = \rho_T g \quad (13)$$

може се доћи до израза за брзину вертикалног кретања под дејством конвекције брзином  $V_k$  у правцу  $z$ -осе која се подударе са осом лука<sup>27</sup>:

$$V_k = \sqrt{\frac{2(\rho_0 - \rho_T)}{\rho_T} g z}. \quad (14)$$

Узимајући у обзир постојање градијента температуре дуж електроде, горњи израз се коригује за додатни члан  $z'_0$  који представља растојање испод површине доње електроде са које почиње конвективно струјање<sup>28</sup>:

$$V_k = \sqrt{\frac{2(\rho_0 - \rho_T)}{\rho_T} g(z + z'_0)}. \quad (15)$$

Добијена теоријска зависност брзине конвективног струјања од растојања од доње електроде потврђена је експерименталним мерењима брзине кретања угљених делића у луку<sup>28-32</sup>. Bitно је поменути да брзина конвекције за разлику од брзина под дејством дифузије и електричног поља не зависи од природе посматране супстанције.

### 3. ТЕОРИЈСКИ МОДЕЛИ ПРОСТОРНЕ РАСПОДЕЛЕ ГУСТИНЕ ЧЕСТИЦА У ПЛАЗМИ

Постоји велики број фактора који утичу на успостављање просторне расподеле честица у плазми. Велики је међутим проблем укључити у јединственом теоријском третману све појаве од којих битно зависи расподела

честица, тако да он одражава реалну физичку ситуацију а да при томе математички апарат који се користи буде довољно једноставан да да одговарајућа употребљива решења. Строг третман проблема довео би до веома сложених диференцијалних једначина које би се могле решити једино нумеричким методама. Постоје различите теорије које решавају овај проблем више или мање успешно и зависно од примењених апроксимација дају расподелу честица само са њеним битним карактеристикама без тачнијих квантитативних слагања.

### 3.1. Основне претпоставке модела за бесконачно дуи лук

Први модел просторне расподеле честица поставио је Boumans<sup>33-38</sup> а даље су га разрадили и побољшали Кринберг и Смирнова<sup>39-42</sup>.

С обзиром да је анализа трагова елемената од највећег интереса за спектрохемијску праксу то се разматра случај у коме је укупна густина испитиваног елемента  $n = n_a + n_i$  мала у поређењу са густином атома основног гаса у плазми  $N_a$ . Да би се описала расподела атома и јона испитиваног елемента у плазми, полази се од једначина непрекидности и кретања (услед конвекције, дифузије и електричног поља) које за посматрано стационарно стање имају следећи облик:

$$\nabla (n_a \mathbf{V}_a) = \Gamma_a \quad (16)$$

$$\nabla (n_i \mathbf{V}_i) = \Gamma_i \quad (17)$$

$$-\nabla p_a + \frac{(kT)^2}{pD_a} n_a N_a (\mathbf{V} - \mathbf{V}_a) - \alpha_a \frac{n_a N_a}{(n_a + N_a)} k \nabla T = 0 \quad (18)$$

$$-\nabla p_i + \frac{(kT)^2}{pD_i} n_i N_a (\mathbf{V} - \mathbf{V}_i) - \alpha_i \frac{n_i N_a}{(n_i + N_a)} k \nabla T + em_i \mathbf{E} = 0 \quad (19)$$

где су:  $p_a = n_a kT$  и  $p_i = n_i kT$  — парцијални притисци компонената,  $p$  — укупни притисак гасне смеше,  $\mathbf{V}_a$  и  $\mathbf{V}_i$  — средње брзине кретања атома и јона елемента-примесе,  $\mathbf{V}$  — средња брзина кретања атома основног гаса (при температурама које владају у луку густине електрона и јона основног гаса занемарљиве су у односу на густину атома основног гаса),  $D_a$  и  $D_i$  — коефицијенти дифузије атома и јона примесе у односу на атоме основног гаса,  $\alpha_a$  и  $\alpha_i$  су термодифузионе константе,  $\Gamma_a$  и  $\Gamma_i$  — брзине образовања честица у јединици запремине, при чему је због одржавања броја честица  $\Gamma_a = -\Gamma_i$ .

Полазећи од претпоставке да је вертикални слободно горећи лук аксијалне симетрије и да се може описати у цилиндричном систему координата, као и од апроксимације да су коефицијенти дифузије као и термодифузионе константе за атоме и јоне елемента примесе приближно једнаке ( $D_a \approx D_i \approx D$  и  $\alpha_a \approx \alpha_i \approx \alpha$ ) а укупни притисак гасне смеше је  $p \approx N_a kT$ , долази се до диференцијалне једначине која описује просторну расподелу густине честица у плазми:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dz} \left[ n \left( V_z + \frac{x D e}{kT} E_z - D \gamma \frac{\partial \ln T}{\partial z} - D \frac{\partial \ln n}{\partial z} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r n \left( V_r + \frac{x D e}{kT} E_r - D \gamma \frac{\partial \ln T}{\partial r} - D \frac{\partial \ln n}{\partial r} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

где је  $\gamma = 1 + \alpha$ . Изрази у средњим заградама представљају брзине кретања честица под дејством различитих механизма у аксијалном и радијалном правцу. У табlici I приказане су вредности ових брзина за централну зону

ТАБЛИЦА I. Компоненте аксијалне и радијалне брзине транспорта према литературним експерименталним и теоријским подацима<sup>39</sup>

Аксијална брзина (cm s <sup>-1</sup> )				Радијална брзина (cm s <sup>-1</sup> )			
$V_z$	$x \frac{De}{kT} E_z$	$D\gamma \frac{\partial \ln T}{\partial z}$	$D \frac{\partial \ln n}{\partial z}$	$V_r$	$x \frac{De}{kT} E_r$	$D\gamma \frac{\partial \ln T}{\partial r}$	$D \frac{\partial \ln n}{\partial r}$
150	400x	2	60	40	30x	20	100

радијуса 0,1—0,3 cm у луку<sup>39</sup>. Ове брзине дате су за елемент релативне атомске масе 50 чији је коефицијент дифузије 10 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> у ваздуху. Анализом вредности брзина транспорта може се закључити да се честице у правцу  $z$ -осе крећу под дејством вертикалне конвекције, електричног поља и дифузије а у радијалном правцу само под дејством концентрационе дифузије. Дејства термоцифузије, радијалне конвекције и радијалне компоненте електричног поља се могу занемарити. С обзиром да конвекција и јачина електричног поља у области лучног стуба слабо зависе од  $z$ , то се може узети да су ове величине константне. Такође се за централну зону лука, где је температурски градијент веома мали, може узети да је коефицијент дифузије честица константан. У том случају се горња једначина (20) своди на тзв. једначину конвективне дифузије:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - U \frac{\partial n}{\partial z} = 0 \tag{21}$$

где је  $U = \frac{V_z}{D} \pm \frac{x e}{kT} E_z$ . Решење ове једначине за тачкасти извор добро је познато. Да би се добило решење које ће описивати просторну расподелу густине честица у луку, потребно је поставити одговарајуће граничне услове. У моделима Voumans-a<sup>33-38</sup> и Кријберга и Смирнове<sup>39-42</sup> транспорт честица се посматра у зони ограниченој цилиндром радијуса  $r=R$  и базом у  $z=0$ . Ово је област у луку са најоштрије дефинисаном границом кроз коју углавном протиче електрична струја и у којој је температурски градијент веома мали, док ван ње температура нагло опада. Извор честица има облик диска радијуса  $a$  у равни  $z=0$  и кроз њега честице улазе у зону пражњења константном брзином  $Q$ . Утицај горње електроде — катоде на транспорт честица се занемарује. Претпоставља се да катода нема рефлексионе особине тако да се честице које доспевају до ње не враћају више у лучни стуб већ напуштају прикатодни слој услед конекције и дифузије. С обзиром да се прикатодна област протеже свега неколико милиметара испод површине катоде<sup>43-46</sup> то се за дуге лукове присуство катоде може занемарити.

Гранични услови за овако постављен модел су следећи:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + Vn = \begin{cases} \frac{Q}{\pi a^2} & \text{за } r < a \\ 0 & \text{за } r > a \end{cases} \quad \text{при } z=0 \quad (22)$$

$$n=0 \quad \text{при } z=0 \quad (23)$$

$$\frac{dn}{dr} = 0 \quad \text{при } r=0 \quad (24)$$

$$-D \frac{\partial n}{\partial r} = kn_R \quad \text{при } r=R. \quad (25)$$

Транспорт честица кроз цилиндар радијуса  $R$  дефинисан је граничним условом (25). У моделу Криенберга и Смирнове<sup>39</sup> овом граничном услову даје се бољи физички смисао него у моделу Воупанс-а. Овај гранични услов дефинише непрекидност флукса честица који се унутар цилиндра обавља дифузијом а ван њега дифузијом и радијалном конвекцијом. Коefицијентат  $k$  у једн. (25) представља коefицијентат масене размене и може се показати да износи  $k = \alpha D^{1/2}$ . За елемент коefицијента дифузије  $10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  чија се расподела описује у луку који гори у ваздуху тако да је  $\alpha = 22 \text{ s}^{-1/2}$ , вредност  $k/D = 7 \text{ cm}^{-1}$  док је Воупанс за ову вредност узимао вредности у интервалу  $0-0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Решење диференцијалне једначине (21) за наведене граничне услове је:

$$n(r/R, z/R) = \frac{2Q}{\pi aD} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(w^2 + \lambda_i^2)^{1/2} + w} \frac{J_1(\lambda_i a/R)}{\lambda_i [J_0^2(\lambda_i) + J_1^2(\lambda_i)]} J_0(\lambda_i r/R) \cdot \exp[-z/R(\sqrt{w^2 + \lambda_i^2} - w)] \quad (26)$$

где су  $J_0$  и  $J_1$  Bessel-ове функције прве врсте нултог и првог индекса,  $w = VR/2D$  — бездимензиона брзина преноса а константе  $\lambda_i$  су позитивни корени једначине<sup>47</sup>:

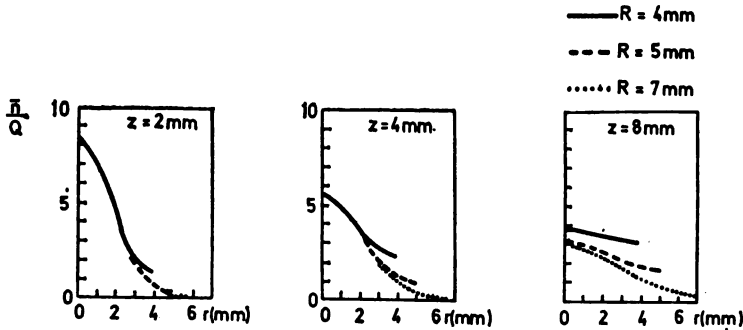
$$\lambda_i J_1(\lambda_i) - \left(\frac{k}{D} R\right) J_0(\lambda_i) = 0. \quad (27)$$

За разлику од Воупанс-овог модела у коме се узима да је аксијална брзина транспорта  $V$  константна, у моделу Криенберга и Смирнове<sup>40</sup> се претпоставља да ова брзина зависи од растојања  $z$  од доње електроде према изразу:

$$V = V_0/(1 + \beta z) \quad (28)$$

где је  $V_0$  — почетна брзина при  $z=0$  а  $\beta$  — константа. Од основних компонента аксијалног транспорта доминантни утицај на облик зависности укупне брзине транспорта од растојања има струјна брзина којом атоми напуштају доњу электроду а која веома брзо опада са растојањем услед вискозности средине<sup>48</sup>. Друге две компоненте аксијалне брзине услед конвекције и дејства

електричног поља могу се сматрати константним у читавом међуелектроном размаку. На слици 4 приказана је зависност величине  $U=V/D$  од растојања  $z$



Слика 1. Радијална расподела средње густине честица  $\bar{n}/Q \cdot 10^3$  ( $s \text{ cm}^{-3}$ ) на различитим растојањима од аноде према моделу Boumans-a<sup>33-37</sup>

од доње електроде за Ga и Zn. Узимајући у обзир овакву расподелу аксијалне брзине решење диференцијалне једначине (21) тражи се у облику производа:

$$n(r, z) = R(r) Z(z) \tag{29}$$

што своди једначину конвективне дифузије (21) на следећи систем:

$$\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} - R(r) \lambda^2 = 0 \tag{30}$$

$$\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} - \frac{\partial [U(z) Z(z)]}{\partial z} + Z(z) \lambda^2 = 0 \tag{31}$$

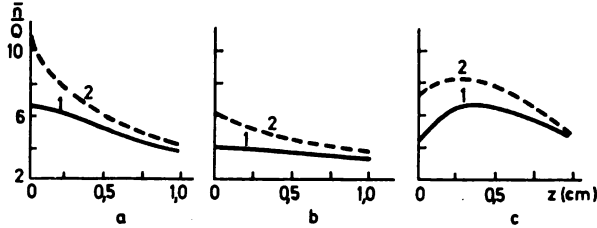
где је  $\lambda$  — константа. Решавањем овог система уз раније поменуте граничне услове долази се до просторне расподеле густине честица:

$$n(r/R, z/R) = (\beta z + 1)^{\nu+1} \frac{2Q}{\pi a D} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{K_{\nu+1}(\lambda_i/\beta R)} \cdot \frac{J_1(\lambda_i a/R)}{\lambda_i^2 [J_0^2(\lambda_i) + J_1^2(\lambda_i)]} \cdot K_{\nu} \left( \lambda_i \frac{z}{R} + \frac{\lambda_i}{\beta R} \right) J_0(\lambda_i r/R) \tag{32}$$

где су  $\nu = \frac{1}{2} \left( \frac{V_0}{\beta D} - 1 \right)$  и  $K_{\nu}$  — модификована Bessel-ова функција друге врсте  $\nu$ -тог индекса. За разлику од решења према коме концентрација честица монотono опада са растојањем  $z$  (решење (26)), овде постоји тенденција смањења концентрације на рачун функције  $K_{\nu}$  и пораст због  $(\beta z + 1)^{\nu+1}$ . Као резултат тога на оси лука се јавља максимум густине честица чија величина и положај зависе од  $V_0$  и  $\beta$ .

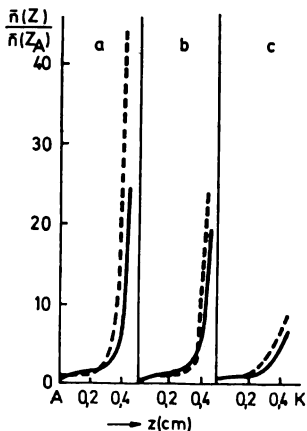
Радијалне расподеле релативне густине честица  $\bar{n}/Q$  израчунате према изложеним моделима приказане су на слици 1. Расподеле су дате за пресеке стуба на различитим висинама од доње електроде када је радијус диска избора честица  $a = 2 \text{ mm}$  и за различите радијусе  $R$  централне зоне. У близини доње

електроде (аноде) постоји оштра радијална промена густине честица која постаје униформнија са удаљавањем од доње електроде. Идеално хомогена расподела постиже се у граничном случају када је  $a=R$ . Теоријски резултати су упоређени са експерименталним мерењима de Galan-a<sup>49,50</sup>. Ако се модел примени за централну зону радијуса  $R=0,4$  cm што је физички и најреалније,



Слика 2. Аксијална расподела средње густине честица  $\bar{n}/Q \cdot 10^8$  ( $s \text{ cm}^{-3}$ ) ( $D=15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $a=0,2$  cm,  $R=0,4$  cm): а и б — према моделу Boumans-a<sup>33-37</sup> при  $V_{\text{const}}=2 \text{ ms}^{-1}$  и  $5 \text{ ms}^{-1}$ , с — према моделу Кринберга и Смирнове<sup>40</sup> при  $V_0=5 \text{ ms}^{-1}$ ,  $\beta=5 \text{ cm}^{-1}$ , 1 —  $r=R$ , 2 —  $0,7R$

поређење је извршено за високо, средње и слабо јонизоване елементе. Нађено је да је радијус диска извора веома важан параметар. При већим аксијалним брзинама транспорта процеси дифузије не могу довести до латералног ширења супстанције за кратко време њеног боравка у зони пражњења. Да би се добила униформна расподела, потребно је да радијус диска буде бар 0,3 cm, што није у складу са експерименталним условима. Очигледно да приелектродни феномени не дозвољавају једноставну апроксимацију површине доње електроде извором у облику диска. Стога се узима да се виртуелни извор облика диска налази на извесном растојању (1—2 mm) од аноде а транспорт од електроде до диска би се морао разматрати посебно. У разматраним условима утицаји аксијалног транспорта и дифузије на апсолутну концентрацију су у извесној мери у равнотежи. При већој аксијалној брзини честице се више шире лонгитудинално док је утицај дифузије много израженији при мањој аксијалној брзини. Експериментални подаци, посебно зависност апсолутне концентрације од степена јонизације, указују на доминантан утицај аксијалног транспорта. На слици 2 приказана је аксијална расподела средње густине



Слика 3. Аксијална расподела средње густине честица нормиране у односу на аноду према моделу за лук коначне дужине<sup>41,42</sup>: а — Ga, б — Pb, с — Zn

честица  $\bar{n}/Q$  узимајући у прва два случаја да је аксијална брзина константна и у трећем да се мења према изразу (28). За разлику од радијалне расподеле, која је у релативно добром слагању са експерименталним мерењима, овде се види да апсолутна концентрација опада са порастом растојања од доње електроде. Ово је оправдано с обзиром да се разматрања односе на бесконачно дуг лук. Међутим, у реалним експерименталним условима утицај катоде се никако не може занемарити с обзиром да главни карактер аксијалне расподеле потиче баш од прикатодног задржавања честица и прикатодног појачања емисије зрачења.

### 3.2. Теорија просторне расподеле честица за лук коначне дужине

Да би се основне поставке теоријског модела просторне расподеле густине честица могле применити на лук коначне дужине потребно је при разматрању тока честица узети у обзир утицај катоде. Овај се утицај зависи од услова пражњења узима у обзир на два начина.

У првом случају се узима да катода потпуно зауставља флуks честица. Уместо граничног услова (23), који важи у луку бесконачне дужине, уводи се нови гранични услов према коме брзина аксијалног транспорта на површини катоде постаје једнак нули:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + Vn = 0 \quad \text{при } z = l \quad (33)$$

где је  $l$  дужина међуелектродног размака. Овај гранични услов важи када је радијус катоде довољно велики (већи од 6 mm) или код катода мањег радијуса када је вертикални флуks честица веома узак, што је случај код великих аксијалних брзина (када честице не стижу да дифундују са стране) и када је шетање лука сведено на минимум.

У другом случају катода само делимично зауставља флуks честица, тако да део честица наставља да се креће са стране катоде вертикално навише под дејством дифузије и конвекције. Овде је катода граница између две области са различитим брзинама кретања. У области међуелектродног размака до површине катоде честице се крећу брзином  $V$  профила датог изразом (28) а ван ове области, тј. изнад површине катоде честице се крећу константном брзином  $V_1$  за коју се узима да је једнака средњој брзини конвекције. У овом случају као гранични услов узима се непрекидност густине и флуksа честица:

$$n = n_1$$

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + Vn = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} + n_1 V_1. \quad (34)$$

Једначина (21) за граничне услове (22), (24), (25), (33) и (34) и уз претпоставку да се аксијална брзина транспорта мења дуж осе лука према изразу (28), има решење следећег облика:

$$n(r/R, z/R) = \frac{2Q}{\pi aD} (\beta z + 1)^{\nu+1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{K_{\nu+1}(\gamma_i) - A_i I_{\nu+1}(\gamma_i)} \cdot \frac{J_1\left(\lambda_i \frac{a}{R}\right)}{\lambda_i^2 [J_0^2(\lambda_i) + J_1^2(\lambda_i)]} \cdot J_0\left(\lambda_i \frac{r}{R}\right) [K_{\nu}(\gamma_i) + A_i I_{\nu}(\gamma_i)] \quad (35)$$



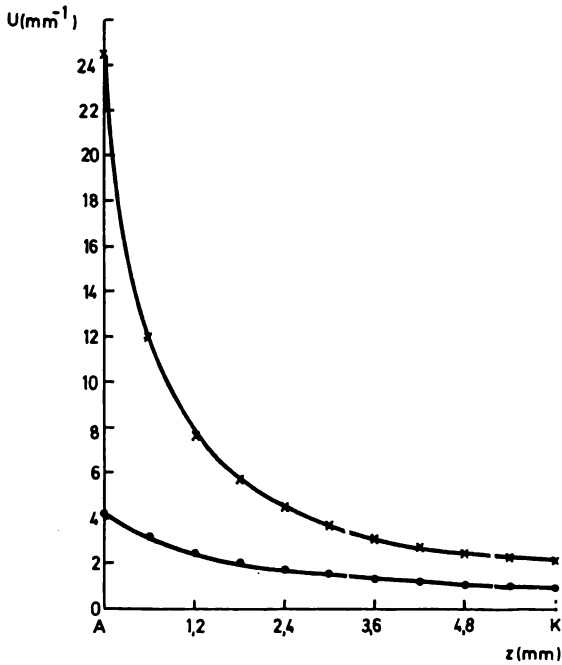
где су  $\gamma_t = \frac{\lambda_t}{\beta R}$  и  $\eta_t = \gamma_t (\beta z + 1)$ . Константа  $A_t$  израчунава се према изразу:

$$A_t = \frac{K_{\nu+1}(\sigma_t) - \alpha_t K_{\nu}(\sigma_t)}{I_{\nu+1}(\sigma_t) + \alpha_t I_{\nu}(\sigma_t)} \quad (36)$$

где је  $\sigma_t = \gamma_t (\beta l + 1)$ . У првом случају када некогда потпуно зауставља флуks честица  $\alpha_t = 0$  а у другом је:

$$\alpha_t = \frac{(w^2 + \lambda_t)^{1/2} + w}{\lambda_t}, \quad w = V_1 R / 2D. \quad (37)$$

Просторна расподела густине честица за лук коначне дужине према овом моделу разликује се само у аксијалној компоненти тако да су на слици 3 приказане аксијалне расподеле честица у луку. Израчунага расподела (пуна



Слика 4. Аксијална расподела величине  $U = V/D$  одређене према изразу (28) за Ga и Zn

линија) упоређена је са експериментално добијеном (испрекидана линија)<sup>42</sup>. Види се да постоји слагање у облику кривих. Највећа одступања су у прикатодном слоју и то посебно за елементе који су у плазми јонизовани у већој мери.

### 3.3. Даље усавршавање теорије расподеле честица

С обзиром да веома велики број фактора утиче на успостављање просторне расподеле честица у плазми, а укључивање свих њих у модел је из практичних разлога немогуће, то је даљи развој теорије био у смислу реалнијих процена транспортних брзина и процеса у прикатодном слоју<sup>51,52</sup>. У првом моменту разматрања се ограничавају на уску централну зону. Почетна

претпоставка, узимајући у обзир физичке услове разматране плазме, су пре свега стационарност процеса и занемаривање ефеката радијалног електричног поља, радијалне конвекције и термодифузије.

### 3.3.1. Основне претпоставке модела за централну зону лука

Разматра се централна зона вертикалног, слободногорећег и цилиндрично симетричног лука која је ограничена координатама:  $0 < r < R$  и  $0 < z < l$ . Транспорт честица се врши под дејством раније наведених процеса. Коefицијент дифузије се у разматраној зони узима константним. Брзина транспорта  $V(z)$  услед електричног поља и конвекције управљена је дуж осе лука ( $z$ -оса). Претпоставља се да температура и електронска густина зависе само од  $r$  (с обзиром да се веома слабо мењају дуж осе)<sup>10,14</sup>. Такође се из експерименталних разлога<sup>53</sup> може сматрати да је у разматраној зони густина честица практично константна у радијалном правцу. Због тога се систем једначина (30) и (31) своди на само једну једначину:

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - U(z) \frac{dZ(z)}{dz} - Z(z) \frac{dU(z)}{dz} = 0 \quad (38)$$

за чије је решавање потребно претпоставити профил транспортне брзине  $U(z)$  и дефинисати граничне услове.

Експериментални резултати, као и теоријска израчунавања за аксијалну расподелу брзине честица  $U(z)$ <sup>54-56</sup>, показују да ова брзина споро расте у области стуба до извесног растојања  $z_0$  када долази до нагле промене густине честица. С обзиром да се аксијални транспорт дешава под дејством конвекције и електричног поља, то се разматрањем удела сваког од ових ефеката долази до профила  $U(z)$ . Као што је већ помезнато, кретање под дејством електричног поља врши се константном брзином  $U_0$  (једн. 7), док конвекција доприноси благом порасту брзине чланом  $\beta' z^{1/2}$  где је  $\beta'$  константа (једн. 14). На тај је начин у области лучног стуба ( $z \leq z_0$ ) профил брзине  $U(z)$  потпуно дефинисан као  $U(z) = \beta' z^{1/2} + U_0$ . Ван лучног стуба, при растојањима  $z > z_0$ , утицај прикатодних феномена на тог честица постаје знатан и механизам транспорта се мења. У овој области градијент потенцијала се мења и електрично поље постаје нехомогено<sup>57,58</sup> док се температура и електронска густина благо повећавају<sup>53</sup>. Честице (позитивни јони) које из области лучног стуба константног градијента потенцијала долазе у прикагодну зону већег градијента потенцијала убрзавају се и неутрализују на катоди. Зависно од фактора акомодације<sup>59</sup> долазиће до рефлексије или апсорпције атома а исто тако до поновне јонизације. Испред катоде долази због тога до нагомилавања честица, што доводи до измене електричног поља катоде услед екранирајућег дејства. Поред тога, с обзиром на смањен градијент концентрације у овој области, измењени су процеси дифузије. У сваком случају долази до смањивања аксијалног транспорта, како то показују и теоријски и експериментални резултати<sup>54-56</sup>.

У овом моделу је претпостављено да је механизам убрзавања честица у прикагодној зони резултат неког ефективног трења, тако да је промена аксијалне брзине транспорта  $dU$  по јединици пута  $dz$  пропорционална са  $U$  тј.

$$\frac{dU(z)}{dz} = -k(x, z) dz \quad (39)$$

где константа пропорционалности  $k(x, z)$  зависи од посматраног елемента (одн. од његовог степена јонизације) и растојања од доње електроде (одн. од облика катодe). На тај је начин могуће доћи до профила  $U(z)$  у прикатодној зони

$$U(z) = U(z_0) \exp \left[ \int_{z_0}^z -k(x, z) dz \right]. \quad (40)$$

С обзиром да у области  $z \leq z_0$  нема успоравања, то се узима да је константа  $k(x, z)$  једнака нули у тој области. При растојањима  $z > z_0$  брзина честица почиње да опада и то утолико више уколико је елемент више јонизован. Елементи високог потенцијала јонизације практично неће показивати никакво успоравање или нагомилавање<sup>60-68</sup> крећући се само под утицајем конвекције и дифузије. Поред тога, претпостављајући линеарну зависност од  $x$  као реалну апроксимацију, долази се до следећег израза за  $k(x, z)$ :

$$k(x, z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z \leq z_0 \\ \frac{x}{l - z_0} & \text{при } z > z_0. \end{cases} \quad (41)$$

За читаву разматрану област аксијална брзина транспорта зависи од  $z$  на следећи начин:

$$U(z) = \begin{cases} \beta^2 z^{1/2} + U_0 & \text{при } z \leq z_0 \\ (\beta^2 z_0^{1/2} + U_0) \exp \left( -x \frac{z - z_0}{l - z_0} \right) & \text{при } z_0 < z < l \end{cases} \quad (42)$$

што је приказано на слици 5 (пуна линија).

Овако дефинисана аксијална брзина транспорта уводи се у једн. (38) за расподелу густине честица и решење се налази посебно у области лучног стуба (одн. од површине аноде до растојања  $z_0$ ):

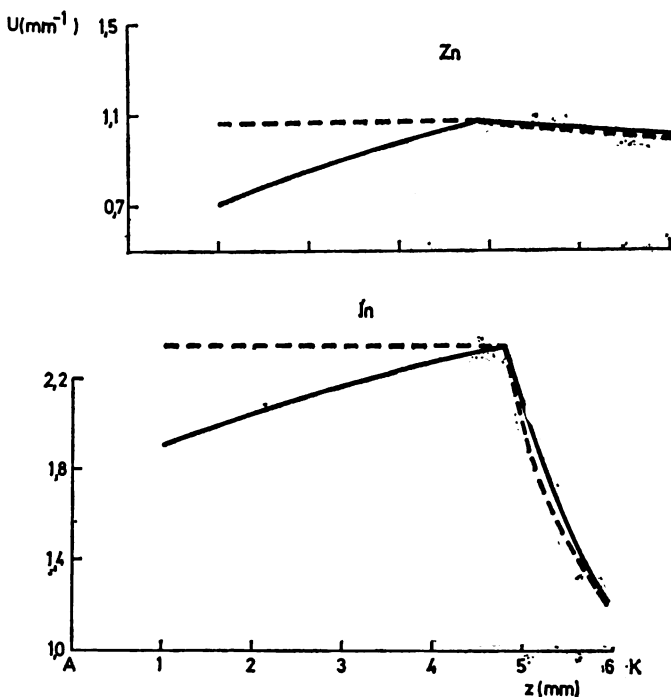
$$Z(z) = \exp(U_0 z + 2/3 \beta^2 z^{3/2}) [C_2 + C_1 \int \exp(-U_0 z - 2/3 \beta^2 z^{3/2}) dz] \quad (43)$$

а посебно за прикатодну област где почиње да се осећа утицај катодe на ток честица:

$$Z(z) = \exp(U_0 + \beta^2 z_0^{1/2}) \left( \frac{z_0 - l}{x} \right) \exp \left( -x \frac{z - z_0}{l - z_0} \right) \left\{ C_2 + C_1 \int \exp \left[ (U_0 + \beta^2 z_0^{1/2}) \cdot \left( \frac{l - z_0}{x} \right) \exp \left( -x \frac{z - z_0}{l - z_0} \right) \right] dz \right\}. \quad (44)$$

Константа  $C_1$  у горњим једначинама налази се из услова минимума функције  $Z(z)$  при растојању  $z_0$  а константа  $C_2$  на основу експериментално одређених вредности густине честица  $Z$  и брзине  $U$  при  $z = z_0$ .

Према овом моделу израчунате су аксијалне расподеле густине честица за In и Zn који су у плазми били присутни у трагу. Нормирање је извршено у односу на вредност при граничном растојању  $z_0$ . Сви потребни параметри



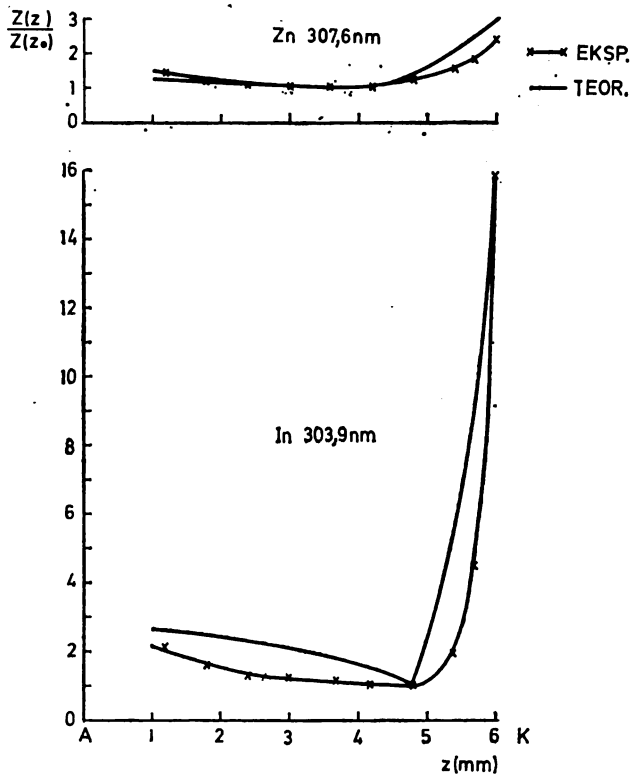
Слика 5. Аксијална расподела величине  $U$  одређене према изразу (42) за In и Zn (пуна линија) и иста расподела узета у моделу за проширену центрелну зону (испрекидана линија)

за израчунавање експериментално су одређени и приказани у таблици II. Добијени нумерички резултати приказани су на слици 6. Израчунате расподеле упоређене су са експериментално добијеним с обзиром да је теоријски<sup>56,69</sup> и

ТАБЛИЦА II. Вредности параметара коришћених за нумеричка израчунавања

Елемент	$U(z_0)$ (cm <sup>-1</sup> )	$z_0$ (cm)	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$a$ (cm <sup>-1</sup> )	$b$ (cm <sup>-1</sup> )	$v$
In	2,35	0,48	10	8,8	2,90	2,1
Zn	1,07	0,39	15	12,3	0,38	2,1

експериментално<sup>54,56</sup> показано да аксијална расподела релативног интензитета зрачења прати расподелу густине честица. Од посебног је значаја слагање теоријских и експерименталних резултата у прикатодној области, пошто је основни недостатак претходних модела било баш неслагање у тој области због неадекватног третирања утицаја прикатодних феномена на транспорт честица.



Слика 6. Аксијална расподела релативне густине честица према моделу за централну зону и релативног интензитета зрачења експериментално одређеног

### 3.3.2. Примена модела на проширену централну зону

У претходном моделу разматрана је расподела у релативно уској централној зони са претпоставком да је густина честица непромењљива у радијалном правцу. Да би се овај модел могао применити и на ширу област плазме, мора се узети у обзир и радијална зависност густине честица која је посебно изражена у периферијским областима плазме. У том случају је ситуација знатно компликованија. Просторна расподела густине честица у области лучног стуба добија се решавањем следећег система:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - R\lambda^2 = 0 \quad (45)$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} - (U_0 + \beta^2 z^{1/2}) \frac{dZ}{dz} - \frac{1}{2} \beta^2 Z z^{-1/2} + Z\lambda^2 = 0. \quad (46)$$

За прикатодну област потребно је решити следећи систем:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - R\lambda^2 = 0 \quad (47)$$

$$\frac{d^2 Z}{d z^2} - (U_0 + \beta' z_0^{1/2}) \exp\left(-x \frac{z - z_0}{l - z_0}\right) \frac{d Z}{d z} - \frac{(U_0 + \beta' z_0^{1/2})}{Z} \left(\frac{z_0 - l}{x}\right) \exp\left(-x \frac{z - z_0}{l - z_0}\right) + Z \lambda^2 = 0. \tag{48}$$

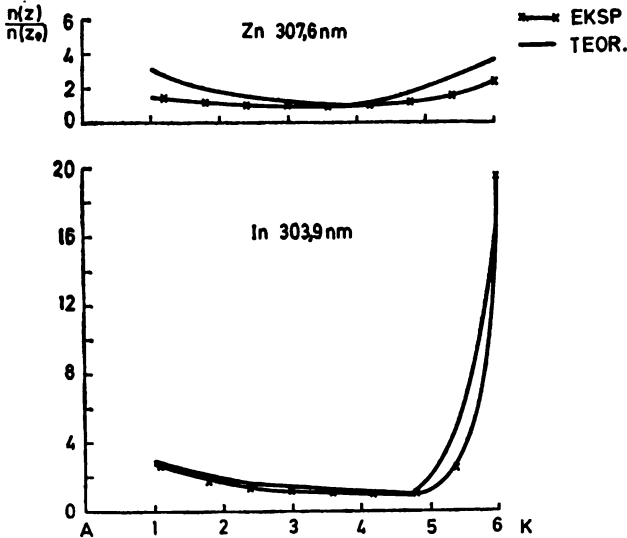
Једначине (45) и (47) су обичне Bessel-ове једначине познатих решења. Међутим, једначине (46) и (48) се разликују од једн. (38) за члан  $Z \lambda^2$ , што је резултат утицаја постојеће радијалне расподеле честица. Ове једначине се могу решити аналитички (што је од значаја за практични рад) само уз извесне апроксимације. Наиме, с обзиром да у области лучног стуба експериментални резултати показују веома спор пораст аксијалне брзине<sup>28,32</sup>, то се у првој апроксимацији може узети да је  $U(z) \simeq U(z_0)$  (испрекидана линија на слици 5). У том случају нормирана аксијална расподела густине честица израчунава се према изразу:

$$\frac{n(z/R)}{n(z_0/R)} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-z/R[\sqrt{w^2 + \lambda_i^2} - w])}{\exp(-z_0/R[\sqrt{w^2 + \lambda_i^2} - w])}. \tag{49}$$

У прикатодној области могуће је опадајући профил брзине транспорта (42) уз минималну грешку апроксимирати изразом  $U(z) = a/(1 + bz)$ , с обзиром да се тада једн. (48) може много једноставније аналитички решити. Нормирана аксијална расподела густине честица израчунава се према изразу:

$$\frac{n(z/R)}{n(z_0/R)} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{K_\nu(\eta_i) + K_{\nu+1}(\sigma_i) I_\nu(\eta_i)/I_{\nu+1}(\sigma_i)}{K_\nu(\eta_{i0}) + K_{\nu+1}(\sigma_{i0}) I_\nu(\eta_{i0})/I_{\nu+1}(\sigma_{i0})} \tag{50}$$

где је  $R$  граница проширене зоне у којој модел важи.



Слика 7. Аксијална расподела релативне густине честица према моделу за проширену централну зону и релативног интензитета зрачења експериментално одређена

Вредност параметара потребних за израчунавање расподеле према овом моделу за разматране елементе In и Zn приказане су у табlici II. Релативне расподеле густине честица за лучни стуб и прикатодну област приказане су на сл. 7. На дијаграму су такође приказане експериментално одређене аксијалне расподеле релативних интензитета зрачења нормиране на исти начин. Како је већ поменуто, ово поређење је могуће с обзиром да расподеле густине зрачења и густине честица имају сличну просторну зависност.

Радијалне расподеле густине честица према постојећим моделима<sup>33,42</sup> у доброј су сагласности са експерименталним резултатима. Стога је радијална компонента решења и у овом моделу задржана у идентичном облику.

### ЗАКЉУЧАК

Теоријски модели просторне расподеле густине честица развијали су се паралелно са проширивањем знања и бољим разумевањем процеса у плазми. Првобитни модел Воупанс-а омогућава израчунавање целокупне и радијалне и аксијалне расподеле честица коришћењем релативно једноставног математичког модела али има недостатака, посебно код описивања успостављене аксијалне расподеле. Претпоставља се да се честице крећу дуж читавог међуелектродног размака константном брзином а утицај катодe на њихово кретање се занемарује. Стога густина честица опада са удаљавањем од доње електроде брзином која је условљена брзином аксијалног транспорта. Овај модел усавршили су Кринберг и Смирнова. У крајњем, овај модел релативно добро описује ток аксијалне расподеле густине честица, посебно карактеристични пораст у близини катодe. Међутим, претпостављени механизам измене аксијалне брзине транспорта и у вези са тим претпостављени профил брзине, не одговарају реалној физичкој ситуацији у плазми. Према овом моделу брзина транспорта опада дуж читавог међуелектродног размака. Утицај катодe се разматра као ефекат механичке препреке која или потпуно или делимично зауставља ток честица. Експериментални резултати<sup>53</sup>, међутим, показују да практично нема разлике у прикатодном појачању емисије зрачења за широку равну и уску, конусно зашиљену катоду. Поред тога, ово појачање веома зависи од степена јонизације испитиваног елемента. Стога се катодa мора третирати као електромеханичка препрека где на ток честица примарно делује електрично поље катодe, тј. његова просторна конфигурација.

Основна идеја предложеног модела за централну и проширену централну зону<sup>51,52</sup> је да се профил аксијалне брзине транспорта, који одговара реалним условима у плазми, уврсти у диференцијалну једначину за просторну расподелу густине честица. Ово је од посебног значаја с обзиром да аксијална брзина транспорта примарно одређује облик расподеле честица. Утицај катодe на ток честица укључен је кроз профил аксијалне брзине транспорта. Теоријска израчунавања према овом моделу дају бољу сагласност са експерименталним резултатима, посебно код елемената нижег потенцијала јонизације, што је знатно побољшање у односу на остале моделе где су неслагања баш била изражена. Разлог за то свакако је третирање катодe као механичке препреке, тј. занемаривање дејства електричног поља на транспорт честица што је од посебног значаја.

Даља перспектива постојећих модела је у њиховој примени на друге типове термичких плазми као и њихова даља примена у решавању практичних проблема<sup>69-73</sup>.

## ИЗВОД

Дат је преглед процеса транспорта масе и успостављене просторне расподеле густине честица трагова у лучној плазми. Разматрани су различити теорјски модели и дата упоредна анализа њихових резултата. Посебна пажња посвећена је брзинама транспорта које индиректно укључују утицај прикатодних феномена на расподелу честица.

## SUMMARY

## MASS TRANSPORT AND PARTICLE DENSITY IN THERMAL PLASMA

IVANKA D. HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

A survey of mass transport processes and the established spatial particle density distribution of traces in a d. c. arc plasma is presented. Various theoretical models are considered and comparative analysis of their results is given. Special attention is paid to the transport velocities which indirectly include the influence of cathode layer phenomena on the particle distribution.

(Received 27 June 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Miller, De L. Eastwood, M. Schulz Hendrick, *Spectrochim. Acta* **39B**, 13 (1984)
2. Kh. I. Zil'bershtein, "Spectrochemical Analysis of Pure Substances", Adam Hilger, Bristol 1977
3. Ю. И. Беляев, Е. Е. Вайнштейн, В. В. Королев, *Ж. Анал. Хим.* **14**, 1471 (1959)
4. K. Dittrich, K. Niebergall, H. Rössler, *Spectrochim. Acta* **36B**, 35 (1981)
5. H. Maeccker, *Z. Phys.* **157**, 1 (1959)
6. И. Кригберг, *Ж. Техн. Физ.* **34**, 888 (1964)
7. G. Schmitz, I. Uhlenbusch, *Z. Phys.* **166**, 460 (1962)
8. N. Ikononov, B. Pavlović, V. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **26B**, 109, 117, 123, 127 (1971)
9. V. Vukanović, *Plenary Lecture on 15th Coll. Spectrosc. Int.*, Madrid 1969
10. D. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **22B**, 815 (1966)
11. Z. G. Hanna, T. Kántor, L. Erdey, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **61**, 329 (1969)
12. R. J. Decker, P. A. McFadden, *Spectrochim. Acta* **30B**, 1 (1975)
13. М. А. Алексеев, А. Н. Капитонов, *Ж. Прикл. Спектроск.* **22**, 1108 (1975)
14. I. Holclajtner-Antunović, V. Georgijević, V. Vukanović, *Proc. Symp. Ioniz. Gases*, Dubrovnik 1978, Extended Abstracts, p. 289



15. V. M. Vukanović, M. S. Todorović, P. S. Todorović, T. A. Mihailidi, *Spectrochim. Acta* **30B**, 31 (1975)
16. W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York 1960
17. E. W. McDaniel, E. A. Mason, "The Mobility and Diffusion of Ions in Gases", John Wiley and Sons, New York 1973
18. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley Int. Ed., New York 1960
19. J. Hirschfelder, Ch. Curtiss, R. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley and Sons, New York 1954
20. S. Chapman, T. Cowling, "The Mathematical Theory of Non Uniform Gases", Cambridge University Press, London, 1952
21. S. Kerekes, A. Ag, *Proc. 14th Coll. Spectr. Int. Debrecen* 1967, p. 501
22. M. F. Hoуaux, "Arc Physics", Springer Verlag, Berlin 1968
23. Б. М. Смирнов, „Ионы и возбужденные атомы в плазме”, Атомиздат, Москва 1974
24. A. Von Engel, "Јонизовани Газови", Научна knjiga, Beograd 1970
25. S. C. Brown, "Basic Data of Plasma Physics", The Massachusetts Institute of Technology 1959
26. Б. Финкельбург, Г. Меккер, „Электрические дуги и термическая плазма”, Изд-во иностран. лит., Москва 1961
27. В. С. Енгельшт, Л. А. Спектров, *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ.* **28**, 887 (1962)
28. P. Todorović, V. Vukanović, M. Simić, M. Perić, *Spectrochim. Acta* **31B**, 103 (1976)
29. C. G. Suits, *Phys. Rev.* **55**, 198 (1939)
30. L. H. M. Van Stekelenburg, *Physica* **12**, 289 (1946)
31. W. Hagenah, *Z. Phys.* **128**, 279 (1950)
32. И. Холцлајтнер, *Маџистарски рад*, ПМФ, Унив. у Београду 1976
33. P. W. J. M. Boumans, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts, London 1966
34. P. W. J. M. Boumans, *Proc. 6th Coll. Spectrosc. Int.*, Amsterdam 1956
35. P. W. J. M. Boumans, *Spectrochim. Acta* **11**, 146 (1957)
36. P. W. J. M. Boumans, L. De Galan, *Anal. Chem.* **38**, 674 (1966)
37. P. W. J. M. Boumans, *Proc. 12th Coll. Spectrosc. Int.*, Exeter 1965, p. 179
38. H. A. Lauwrier, *Appl. Sci. Res., Section A.* **6**, 197 (1956)
39. И. А. Крипберг, Е. В. Смирнова, *Ж. Прикл. Спектроск.* **10**, 400 (1969)
40. Е. В. Смирнова, И. А. Крипберг, *Ibid.* **13**, 5 (1970)
41. Е. В. Смирнова, И. А. Крипберг, *Ibid.* **16**, 17 (1972)
42. Е. В. Смирнова, И. А. Крипберг, *Ibid.* **18**, 970 (1973)
43. A. M. Zaleskij, "Električni luk", Energinoest, Sarajevo 1966
44. L. H. Germer, W. S. Boyle, *J. Appl. Phys.* **27**, 32 (1956)
45. В. Л. Грановский, „Электрический ток в газе”, Наука, Москва, 1971
46. И. Г. Кесаев, „Катодные процессы электрической дуги”, Наука, Москва 1968
47. Г. Карслоу, Д. Егер, „Теплопроводность твердых тел”, Наука, Москва 1964
48. В. С. Енгельшт, „Сб. Трудов Кафедры Киризскогo Ун-та”, 13 (1961)
49. L. De Galan, *Ph. D. Thesis*, University of Amsterdam 1965
50. L. De Galan, *J. Quant. Spectry Radiative Transfer* **5**, 735 (1965)
51. I. Holclajtner-Antunović, V. Čadež, V. Vukanović, V. Georgijević, *Spectrochim. Acta* **37B**, 889 (1982)
52. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Georgijević, V. Čadež, *Ibid.* **37B**, 895 (1982)
53. I. Holclajtner-Antunović, V. Georgijević, V. Vukanović, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **312**, 126 (1982)
54. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Georgijević, V. Čadež, *Proc. Symp. Phys. Ioniz. Gases*, Dubrovnik 1976, p. 363
55. I. Holclajtner-Antunović, V. Čadež, V. Vukanović, V. Georgijević, *Proc. 20th Coll. Spectrosc. Int.*, Prague 1977, Abstract No. 523

56. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Čadež, V. Georgijević, *Spectrochim. Acta* **33B**, 649 (1978)
57. В. Н. Аполицкий, Н. С. Аксентьев, А. Г. Николаев, *Ж. Прикл. Спектроск.* **18**, 723 (1973)
58. В. Н. Аполицкий, *Ibid.* **19**, 217 (1973)
59. G. Ecker, *Ergebn. Exakt. Naturwiss* **33**, 1 (1961)
60. R. Mannkopff, *Z. Phys.* **76**, 396 (1932)
61. R. Mannkopff, *Ibid.* **86**, 161 (1933)
62. R. O. Scott, R. L. Mitchell, *J. Soc. Chem. Ind.* **62**, 4 (1943)
63. W. C. Pierce, O. R. Torres, W. W. Marchall, *Ind. Eng. Chem. Anal.* **12**, 41 (1940)
64. L. H. Ahrens, W. R. Liebenberg, *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* **49**, 133 (1946)
65. R. Avni, *Spectrochim. Acta* **23B**, 619 (1968)
66. R. Avni, *Ibid.* **23B**, 597 (1968)
67. R. Avni, A. Boukobza, *Appl. Spectry* **5**, 23 (1969)
68. R. J. Decker, *Spectrochim. Acta* **28B**, 339 (1973)
69. Е. В. Смирнова, *Ж. Прикл. Спектроск.* **20**, 371 (1974)
70. Я. Райхбаум, Е. Смирнова, М. Лувсандорж, В. Мальг, *Ж. Прикл. Спектроск.* **20**, 955 (1974)
71. Р. М. Ярославская, Г. Е. Золотухин, *Ibid.* **11**, 592 (1969)
72. Г. Е. Золотухин, И. Л. Зимина, *Изв. Сиб. Отг. АН СССР, Сер. Хим.* **9**, 105 (1967)
73. А. М. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум, *Ж. Прикл. Спектроск.* **10**, 393 (1969).



## ON SOME TOPOLOGICAL FORMULAS FOR TOTAL $\pi$ -ELECTRON ENERGY OF BENZENOID MOLECULES<sup>1</sup>

IVAN GUTMAN, ALEKSANDAR V. TEODOROVIĆ and ŽIVADIN BUGARČIĆ

Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. Box 60, YU-34001 Kragujevac, Yugoslavia

(Received 2 July 1984)

Fourteen topological formulas for total  $\pi$ -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 the modified topological index ( $\tilde{Z}$ ). A few novel formulas of this type are designed. The results obtained are collected in eqs. (1)–(14) and in Table I.

In a recent paper<sup>2</sup> results of a systematic comparative examination of approximate topological formulas for Hückel molecular orbital (HMO) total  $\pi$ -electron energy ( $E$ ) of benzenoid hydrocarbons were reported. The formulas considered in ref. 2 were of  $(n, m)$ - and  $(n, m, K)$ -types, that is they were functions of  $n$  — the number of vertices of the molecular graph<sup>3</sup>,  $m$  — the number of edges of the molecular graph<sup>3</sup>, and (in some cases) of  $K$  — the number of Kekulé structures. In the present work<sup>1</sup> we will report an analogous study of a class of formulas of  $(n, m, \tilde{Z})$ -type, where  $\tilde{Z}$  is the modified topological index<sup>4,5</sup>.

Let  $G$  be the molecular graph of a benzenoid molecule having  $n$  vertices and  $m$  edges and let  $\Phi(G, x)$  be its characteristic polynomial<sup>3</sup>. The modified topological index of  $G$  is then<sup>3</sup>

$$\tilde{Z} = (-i)^n \Phi(G, i)$$

where  $i = \sqrt{-1}$ .

It has been shown<sup>6</sup> that the Hückel molecular orbital total  $\pi$ -electron energy of a conjugated hydrocarbon conforms to the integral formula

$$E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx$$

where

$$F(x) = x^{-2} \ln [(-ix)^n \Phi(G, i/x)].$$

The function  $F(x)$  has the following properties:

$$1^\circ F(x) = F(-x);$$

- 2°  $F(x)$  is bell-shaped;  
 3° the maximum of  $F(x)$  is  $F(0)=m$ ;  
 4°  $F(1)=\ln \tilde{Z}$ ;  
 5° for large values of  $x$ ,  $F(x)$  behaves asymptotically as  $n x^{-2} \ln x$

In ref. 7 a method for constructing approximate topological formulas for  $E$  has been proposed. This method is based on the following idea. Let  $F^*(x)$  be a bell-shaped function, coinciding with  $F(x)$  for large and near-zero values of  $x$  and, eventually, for  $x=1$ . Then

$$E^* = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(x) dx$$

is expected to be an acceptable approximation for  $E$ . If  $F^*(x)$  is required to have the properties 1°–5°, then, of course,  $E^*$  must be of  $(n, m, Z)$ -type.

#### A CLASS OF $(n, m, \tilde{Z})$ -TYPE FORMULAS FOR $E$

We have constructed three functions which fulfil the conditions 1°–5°. The first of them is  $F_1^*(x)$ , defined piecewise as

$$F_1^*(x) = \begin{cases} n x^{-2} \ln (\tilde{Z}^{1/2} - 1 - x) & \text{for } x \in (-\infty, -1) \\ m - (m - \ln \tilde{Z}) x^2 & \text{for } x \in (-1, 1) \\ n x^{-2} \ln (\tilde{Z}^{1/2} - 1 + x) & \text{for } x \in (1, +\infty) \end{cases}$$

The second function is given by

$$F_2^*(x) = n [U + \ln (x^2 + A)] / (2x^2 + 2V)$$

where

$$U = 2m \ln \tilde{Z} / [n (m - \ln \tilde{Z})] - [m / (m - \ln \tilde{Z})] \ln [(A+1)/A] - \ln A$$

$$V = \ln \tilde{Z} / (m - \ln \tilde{Z}) - [n / (2m - 2 \ln \tilde{Z})] \ln [(A+1)/A]$$

and where  $A$  is an arbitrary positive constant.

The third function satisfying 1°–5° is

$$F_3^*(x) = [m + n W \ln (1 + B x^2)] / (1 + 2 W x^2)$$

where

$$W = (m - \ln \tilde{Z}) / [2 \ln \tilde{Z} - n \ln (1 + B)]$$

and where  $B$  is again an arbitrary positive constant.

A straightforward, but not quite elementary integration of  $F_1^*(x)$ ,  $F_2^*(x)$  and  $F_3^*(x)$  yields the  $(n, m, \tilde{Z})$ -type expressions  $E_1^*$ ,  $E_2^*$  and  $E_3^*$ , respectively. They

read as follows:

$$E_1^* = \frac{2}{3\pi} \left[ 2m + \ln \tilde{Z} + 3 \tilde{Z}^{1/n} \ln \tilde{Z} / (\tilde{Z}^{1/n} - 1) \right]$$

$$E_2^* = n V^{-1/2} \left( U/2 + \ln \frac{A^{1/2} + V^{1/2}}{A^{1/2} - V^{1/2}} \right).$$

and

$$E_3^* = (2W)^{-1/2} m + (2W)^{1/2} n \ln [(B/2W)^{1/2} + 1].$$

Note that the latter formula is a generalization of a result given in ref. 5. Namely by setting  $B=1$ ,  $E_3^*$  reduces to a previously known<sup>5</sup> topological formula  $E_4^*$ :

$$E_4^* = m T + n T^{-1} \ln (T+1)$$

where

$$T = [(2 \ln \tilde{Z} - n \ln 2) / (2m - 2 \ln \tilde{Z})]^{1/2},$$

### NUMERICAL WORK

All calculations reported in this work have been performed on the same set of 106 benzenoid hydrocarbons which has been used in ref. 2. Therefore the present results can be directly compared with that of ref. 2. Data for  $E$  were taken from ref. 8 whereas data for  $\tilde{Z}$  were taken either from ref. 9 or calculated by the interactive programming system "GRAPH", implemented at the Faculty of Electrical Engineering in Belgrade<sup>10</sup>.

The parameters  $A$  and  $B$  in  $E_2^*$  and  $E_3^*$  have been first determined by minimizing the standard deviation between  $E$  and  $E_2^*$  and between  $E$  and  $E_3^*$ , respectively. The optimal values found were  $A=3.053$  and  $B=1.7143$ . In the case of  $E_3^*$  the parameter  $B$  cannot be chosen greater than  $20^{1/3}-1$ , since otherwise the value of  $W$  may become negative.

Hence we arrived at the following approximate  $(n, m, \tilde{Z})$ -type expressions for  $E$ :

$$E = E_1^* \tag{1}$$

$$E = E_2^* \tag{2}$$

$$E = E_3^* \tag{3}$$

$$E = E_4^* \tag{4}$$

A further improvement of the above formulas is gained by introducing the empirical parameters  $a$  and  $b$ , such that  $E = a E^*$  or  $E = a E^* + b$ . These parameters were obtained by standard least-squares fitting and resulted in the following formulas:

$$E = 0.976 E_1^* \tag{5}$$

$$E = 1.009 E_2^* \tag{6}$$

$$E=0.996 E_3^* \quad (7)$$

$$E=0.982 E_4^* \quad (8)$$

$$E=0.969 E_1^* + 0.284 \quad (9)$$

$$E=1.012 E_2^* - 0.115 \quad (10)$$

$$E=0.990 E_3^* + 0.211 \quad (11)$$

$$E=0.978 E_4^* + 0.143. \quad (12)$$

As already mentioned,  $A=3.053$  has been used in eqs. (2), (6) and (10) and  $B=1.7143$  in eqs. (3), (7) and (11).

Finally, we have also examined the formula  $E=a \ln \tilde{Z}$  (proposed in ref. 4 and elaborated in ref. 11) and obtained

$$E=2.650 \ln \tilde{Z}. \quad (13)$$

Note that Aihara's value<sup>11</sup> for  $a$  was almost identical  $a=2.643$ . The two-parametric modification of (13) reads

$$E=2.640 \ln \tilde{Z} + 0.141. \quad (14)$$

Further numerical data on eqs. (1)—(14) can be found in Table I.

TABLE I. Results of numerical testing of formulas (1)—(14) for 106 benzenoid hydrocarbons<sup>2,8</sup>; \* means that the data for benzene have not been taken into account

Formula no.	No. of empirical parameters	Mean error (%)	Max. error observed (%)	Correlation coefficient	Ref.
4	0	0.69	1.3		5
1	0	0.92	1.7		
3	1	0.16	0.5		
13	1	0.19*	0.5	0.999997	4,11
8	1	0.22	0.8	0.999997	5
5	1	0.31*	1.1*	0.999993	
2	1	0.35*	1.5		
14	2	0.17	0.6	0.99995	4
6	2	0.17*	0.6*	0.999997	
12	2	0.20	0.7	0.99993	5
7	2	0.22	0.8	0.999997	
9	2	0.27	1.0	0.99988	
10	3	0.17*	0.8*	0.99994	
11	3	0.18	0.5	0.99995	

## DISCUSSION

The results given in Table I should be compared with the analogous results obtained for topological formulas of the  $(n, m, K)$ -type<sup>2</sup>. It can be seen that formulas

of  $(n, m, \tilde{Z})$ -type are considerably more accurate. Several formulas given in the present work reproduce  $E$  up to some 99.7 or 99.8%.

It is also worth noting that the increase of the number of empirical parameters does not substantially lower the mean and maximal error of a topological formula. Hence  $(n, m, \tilde{Z})$ -type topological formulas for total  $\pi$ -electron energy of benzenoid hydrocarbons having just one empirically determined parameter are of sufficiently good quality. Formula (3) should be especially recommended as an easy means for accurate and reliable estimation of  $E$ .

As seen above, each of the expressions  $E_1^*$ ,  $E_2^*$ ,  $E_3^*$  and  $E_4^*$  is successful in reproducing the gross part of the Hückel molecular orbital total  $\pi$ -electron energy. The dependence of these expressions on  $Z$  is quite complicated — and completely different. The algebraic form of  $E_1^*$ ,  $E_2^*$ ,  $E_3^*$  and  $E_4^*$  has also nothing in common with the simple relation (13). It would be interesting to resolve this seeming discrepancy between eqs. (1), (2), (3), (4) and (13).

## ИЗВОД

О НЕКИМ ТОПОЛОШКИМ ФОРМУЛАМА ЗА УКУПНУ  $\pi$ -ЕЛЕКТРОНСКУ  
ЕНЕРГИЈУ БЕНЗЕНОИДНИХ МОЛЕКУЛА

ИВАН ГУТМАН, АЛЕКСАНДАР В. ТЕОДОРОВИЋ И ЖИВАДИН БУГАРЧИЋ

*Природно-математички факултет у Крагујевцу*

Испитано је 14 тополошких формула за укупну  $\pi$ -електронску енергију ( $E$ ) користећи тачне ХМО вредности за  $E$  за 106 бензеноидних угљоводоника. Разматране су формуле које зависе од три инваријанте молекулског графа: броја чворова ( $n$ ), броја грана ( $m$ ) и модификованог тополошког индекса ( $\tilde{Z}$ ). Изведено је неколико нових формула овог типа. Добијени резултати су приказани једначинама (1)–(14) и таблицом I.

(Примљено 2. јула 1984)

## REFERENCES

1. The present paper is part XXXI of the series "Topological Properties of Benzenoid Systems"
2. I. Gutman, Lj. Nedeljković, A. V. Teodorović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 495 (1983)
3. For review of topological properties of benzenoid molecules see: I. Gutman, *Ibid.* **47**, 453 (1982)
4. H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta* **38**, 37 (1975)
5. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **41**, 159 (1976)
6. A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters* **35**, 555 (1973)
7. I. Gutman, *J. Chem. Phys.* **66**, 1652 (1977)
8. R. Zahradnik, J. Pancir, "HMO Energy Characteristics", Plenum, New York 1970
9. T. Yamaguchi, M. Suzuki, H. Hosoya, *Nat. Sci. Rept. Ochanomizu Univ.* **26**, 39 (1975); I. Gutman, S. Petrović, B. Mohar, *Coll. Sci. Papers Fac. Sci. Kragujevac* **3**, 43 (1982); **4**, 189 (1983)
10. For details of the interactive programming system "GRAPH" see: D. M. Cvetković, L. L. Kraus, S. K. Simić, *Univ. Beograd Publ. Elektrotehn. Fak. Ser. Mat. Fiz.* **733**, 100 (1981)
11. J. Aihara, *J. Org. Chem.* **41**, 2488 (1976).





SYNTHESIS OF SOME NEW 5-CHLORO- AND 5-BROMOSALICYLIC  
ACID - SULPHONYLAMINO ACID DERIVATIVES AND THEIR  
ANTIMICROBIAL ACTIVITY

A. M. EL-NAGGAR, I. M. ISMAIL, M. R. ZAHER and M. H. EL-HAKIM

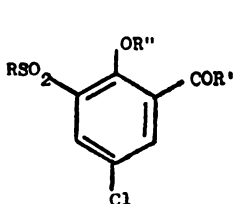
Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr-City, Cairo, Egypt

(Received 4 June 1984)

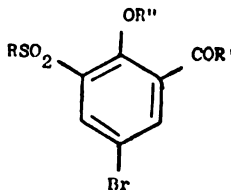
The synthesis of a series of 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro-, 2-hydroxy-3-carboxy-5-bromo-, 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- and 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-bromo-benzenesulphonylamino acids (V—XXX) and some of their corresponding dipeptide methyl esters (XXXI—XXXV) is described. Six of various substituted halogenated salicylic acid — sulphonylamino acid derivatives were found to possess specific antimicrobial activities towards different microorganisms.

Previously, salicylic acid, salicylamide, acetylsalicylic acid and some sulphonamide derivatives were found to have hypoglycaemic, antipyretic, analgesic and other pharmacological activities<sup>1-7</sup>. Moreover, we have reported the synthesis of N-salicylsulphonylamino acids and halogeno benzenesulphonylamino acids and the compounds were found to possess some biological activities<sup>8-11</sup>. However, the effect of variations of the functional groups in both the salicylic and amino acid moieties on the biological and pharmacological activities has not yet been studied.

The present investigation involved the synthesis of some 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)-, 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)-benzenesulphonylamino acids and some dipeptide methyl ester derivatives (V—XXXV) and studies of their microbiological activities.



Compounds Type (A)  
(V—XI, XX—XXV, XXXI—XXXV)



Compounds Type (B)  
(XII—XIX, XXVI—XXX)

2-Hydroxy-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (I) and 2-hydroxy-3-carboxy-5-bromobenzenesulphonyl chloride (II) were prepared by direct chloro-sulphonation of the corresponding 5-chloro- and 5-bromosalicylic acids respectively.

The 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)- benzenesulphonyl chlorides (III and IV) were successively prepared by acetylation of the corresponding sulphonyl chlorides (I and II) using acetyl chloride at 50°. Structures of the sulphonyl chlorides (I—IV) were supported by their characteristic IR spectra, elemental analysis and chromatographic studies.

The reaction of the sulphonyl chlorides (I—II) with the appropriate amino acid in water — tetrahydrofuran — triethylamine medium, gave the desired 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro (or 5-bromo)-benzenesulphonylamino acids (V—XIX).

Synthesis of 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)-benzenesulphonylamino acids (XX—XXX) was carried out by the reaction of III or IV with different amino acids using similar conditions as described for preparation of (V—XIX).

Complete acid hydrolysis of (IX) or (XVI) or (XXIII) or (XXVII) at 100° for 24 h using 6 mol/dm<sup>3</sup> HCl, followed by subsequent paper chromatography, gave ninhydrin-positive spots of valine.

For the preparation of 2-hydroxy- (or 2-O-acetyl)-3-carboxylamino acid methyl ester-5-chlorobenzenesulphonyldipeptide methyl esters (XXXI—XXXV), the appropriate amino acid methyl ester hydrochloride (2 mol) was reacted with 2-hydroxy- (or 2-O-acetyl)-3-carboxy-5-chloro-L-Val (or -L-Leu) (or -DL-Phe) (1 mol) in THF — Et<sub>3</sub>N medium using the dicyclohexylcarbodiimide (DCC) procedure. The dipeptide esters (XXXI—XXXV) were purified through repeated recrystallizations from the proper solvent and the products were chromatographically homogeneous. *E*=zero for all dipeptide derivatives indicating the high purity of the products.

Complete acid hydrolysis of (XXXI) with 6 mol/dm<sup>3</sup> HCl, at 100° for 24 h and subsequent chromatography gave positive spots for both glycine and valine.

The dipeptide methyl esters (XXXI—XXXV) gave blue coloured 1 : 1 copper(II) complexes exhibiting  $\lambda_{\max}$  at 640—660 nm characteristic for normal dipeptide esters.

The structures of (V—XXXV) were assigned on the basis of elemental analysis, chromatographic and electrophoretic studies, spot tests, IR and NMR spectra.

The IR spectra of compounds (V—XXXV) showed characteristic bands at: 3180, 3080 (NH, CONH), 1460, 1380, 1180, 1080 (SO<sub>2</sub>NH) 1650, 1550, 1360 (amide I, II and III), 1780, 1720 (>C=O) and other bands characteristic of the amino acid or dipeptide and salicyl or acetylsalicylic acid residues.

The NMR spectra of compounds (V—XXXV) exhibit two benzene protons at  $\delta$  7.4—7.6 and NH amide protons at 5.64 and other protons assignable to the remaining amino acid and salicylic acid residues.

Compounds (II—XXXV) were prepared and characterized for the first time (cf. Table I). All of the compounds which were synthesized (II—XXXV) gave IR and NMR spectra consistent with their assigned structures. The methods used for studying the copper(II) complexes were the same as described in previous papers <sup>12</sup>.

*Biological screening results*

The antimicrobial activity of the compounds which were synthesized (II—XXXV) were determined using the hole plate and filter paper disc methods<sup>13-16</sup> and the results compared with the activity of the starting 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo) - benzene and the sulphonyl chlorides (I—IV).

2-Hydroxy-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl-L-Val (IX) and the corresponding L-Leu (X) derivative were found to be highly active against *Bacillus subtilis* (ICC — Strain), *Bacillus mycoides* (USSR) and *Bacillus cereus* (NRRL-B-569) with minimal inhibitory concentration (MIC) ranging from 25 — 50  $\mu\text{g/ml}$ , but inactive against *Escherichia coli* (NRRL-B-210), *Salmonella typhosa* (NRRL-B-573) and *Penicillium chrysogenum* (MIC 250—500  $\mu\text{g/ml}$ ).

2-Hydroxy-3-carboxy-5-bromobenzenesulphonyl-B-Ala (XIII) and the corresponding L-Val (XVI) produced antimicrobial effects and gave promising results against *B. mycoides* and *B. cereus* (MIC 25—50  $\mu\text{g/ml}$ ).

2-O-(Acetyl)-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl-L-Ala (XX) and 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-bromobenzenesulphonyl-L-Tyr (XXX) were found to had marked growth inhibitory effect against *B. subtilis* and *B. mycoides* (MIC 25—50  $\mu\text{g/ml}$ ).

The remaining amino acid and peptide derivatives were inactive against all the tested microorganisms.

The present investigation revealed that introduction of chloro- or bromo-substituents in the 5-position in the salicylic acid moiety in combination with sulphonylamino acid moieties gave chloro- or bromo-hydroxybenzoic acid — sulphonylamino acid derivatives of highly specific biological properties. The L-Leu, L-Val, L- or B-Ala, and L-Tyr derivatives were found to possess high antimicrobial properties when compared with the corresponding L- or DL-Ser and DL-Phe derivatives. Moreover, acetylation of the nuclear hydroxyl group enhance and verify the biological properties of the L-Ala and L-Tyr derivatives (cf. compounds XX and XXX). However, elongation of the peptide chain and masking of the nuclear carboxyl group with amino acid residues results in biologically inactive compounds. Other pharmacological studies are currently in progress.

## EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected. Thin layer chromatography ( $R_f$  values) was made on Silica Gel G using *n*-butanol — pyridine — acetic acid — water (15 : 10 : 3 : 12) as the solvent system. Benzidine, ninhydrin and hydroxamate reactions were used for detection of the amino acid derivatives on the TLC plates or on paper chromatograms (Spot reactions). The electrophoretic mobilities ( $E$ ) were measured with 1000 V, 2 h in pyridine — acetate buffer (pH 5—6). The IR spectra ( $\nu_{\text{max}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) were measured with a Unicam SP 1200 in KBr pellets, and NMR data were determined on a Varian EM — 360 L spectrophotometer in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  and shifts are reported in ppm ( $\delta$ ) relative to internal TMS. Optical activities  $[\alpha]_D^{20}$  were taken in a Zeiss polarimeter in 1 dm tube,  $C=10$  in ethanol.

*2-Hydroxy-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (I)*. The title compound was prepared by the reaction of 5-chlorosalicylic acid (0.1 mol) and chlorosulphonic acid (0.5 mol) at 50—70° for 3 h, using the procedure described earlier<sup>17</sup>.

*2-Hydroxy-3-carboxy-5-bromobenzenesulphonyl chloride (II)*. The title compound was prepared by the reaction of 5-bromosalicylic acid (0.1 mol) and chlorosulphonic acid (0.5 mol) at

50—70° for 3 h, using the procedure described for preparation of (I). The product was recrystallized from chloroform. Yield (64%), m. p. 194—196°,  $R_f$  0.78.

Analysis: (Found: C, 27.05; H, 1.40, S, 10.02.

$C_7H_4O_5SBrCl$  Calc.: C, 26.65; H, 1.28, S, 10.16%).

*2-O-(Acetyl)-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (III)*. A mixture of 2-hydroxy-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonyl chloride (I, 0.01 mol) and pure acetyl chloride, (0.03 mol) was refluxed for one hour at 50°. The solid material was dissolved and the excess acetyl chloride was evaporated in vacuo. The sulphonyl chloride (III) was recrystallized from chloroform. Yield 69%, m. p. 135—137°,  $R_f$  0.83.

Analysis: (Found: C, 34.82; H, 1.90; S, 10.50

$C_9H_6O_6SCl_2$  Calc.: C, 34.52; H, 1.93; S, 10.24%).

*2-O-(Acetyl)-3-carboxy-5-bromobenzenesulphonyl chloride (IV)*. The title compound was prepared starting from (II), using the procedure described for preparation of (III). The sulphonyl chloride (IV) was recrystallized from chloroform. Yield 89%, m. p. 151—153°,  $R_f$  0.59.

Analysis: (Found: C, 30.31; H, 1.75; S, 8.96

$C_9H_6O_6SBrCl$  Calc.: C, 30.23; H, 1.69; S, 8.97%).

*General procedure for the synthesis of 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro- or 2-hydroxy-3-carboxy-5-bromo- or 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- or 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-bromo-benzenesulphonyl-amino acids (V—XXX); (Table I).*

The amino acid (0.01 mol) was dissolved in water (8 ml), tetrahydrofuran (4 ml) and triethylamine (0.11 mol) added. The mixture was cooled to 5° and 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)- or 2-O-(acetyl)-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)-benzenesulphonyl chloride (I) or (II) or (III) or (IV) (0.015 mol) added to it portionwise during 30 min. The mixture was concentrated in vacuo and water (10 ml) added. The excess sulphonyl chloride was removed by treatment of the mixture with ether (25 ml). The aqueous layer was cooled to 0° and acidified with 5 mol/dm<sup>3</sup> HCl until acidic to Congo red (pH 5). The separated crude product was filtered and recrystallized from water, ethanol, methanol or their mixtures. All the products (V—XXX) were chromatographically homogeneous when developed with benzidine and gave negative ninhydrin tests (cf. Table I, Comp. V—XXX).

*General procedure for the synthesis of 2-hydroxy- (or 2-O-acetyl)-3-carboxylamino acid methyl ester-5-chlorobenzenesulphonyldipeptide methyl ester derivatives (XXXI—XXXV); (Table I):* The 2-hydroxy- (or 2-O-acetyl)-3-carboxy-5-chlorobenzenesulphonylamino acid (IX or X or XI or XXIV) (0.01 mol) and the appropriate amino acid methyl ester hydrochloride (0.023 mol) were dissolved in THF (150 ml) containing triethylamine (3 ml). The mixture was cooled to 0°, dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.023 mol) was added and the mixture was stirred for 3—4 h at 0° and then left for 24 h at 0° and for another 24 h at room temperature. Dicyclohexylurea was filtered off and the filtrate was evaporated in vacuo. The residual solid was recrystallized from methanol — water or ethanol — water (1 : 1) mixture. The products (XXXI—XXXV) were easily soluble in alcohols, dioxane, DMF, THF, nitromethane and insoluble in water and ether. The dipeptide esters (XXXI—XXXV) were chromatographically homogeneous when developed with benzidine and hydroxamate reactions, but all gave negative test with ninhydrin (cf. Table I, Comp. XXXI—XXXV).

TABLE I. Physical data of various 2-hydroxy-3-carboxy-5-chloro- (or 5-bromo)-benzenesulphonylamino acids and dipeptide derivatives (V-XXXV).

Compd. No. (Type)	R-	R'-	R''-	Yield (%)	M.P.* (°C)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> ** (C=10, ethanol)	R <sub>t</sub> (TLC)	E <sub>om</sub>	Molecular formula	Elemental *** analysis, Calc. Found N% N%
V (A)	L-Ala	OH	H	68	141-143	+27.2	0.79	+9.4	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> SOCl	4.33 4.30
VI (A)	B-Ala	OH	H	77	198-200	—	0.83	+6	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> SOCl	4.33 4.40
VII (A)	L-Ser	OH	H	67	~280	+40.5	0.8	+13	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	4.12 4.10
VIII (A)	DL-Ser	OH	H	61	140-142	—	0.72	+12.5	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	4.12 4.15
IX (A)	L-Val	OH	H	99	194-196	+100.5	0.91	+20	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOCl	3.98 3.86
X (A)	L-Leu	OH	H	82	205-207	+20.1	0.87	+22	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOCl	3.83 4.0
XI (A)	DL-Phe	OH	H	60	220-222	—	0.88	+20	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOCl	3.50 3.60
XII (B)	L-Ala	OH	H	54	142-144	+3.14	0.62	+12.9	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.80 4.20
XIII (B)	B-Ala	OH	H	70	228-230	—	0.91	+17	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.80 3.80
XIV (B)	L-Ser	OH	H	49	198-200	+175.8	0.69	+25	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	3.65 3.62
XV (B)	DL-Ser	OH	H	75	180-182	—	0.67	+26	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	3.65 3.60
XVI (B)	L-Val	OH	H	81	244-246	+15.7	0.85	+10.5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.53 3.30
XVII (B)	L-Leu	OH	H	46	230-232	+51.3	0.75	+17.5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.41 3.20
XVIII (B)	DL-Phe	OH	H	63	202-204	—	0.94	+17	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.15 3.10
XIX (B)	L-Tyr	OH	H	32	206-208	+47.1	0.947	+23	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> SOBr	3.04 3.00
XX (A)	L-Ala	OH	Ac.	51	173-175	+6.2	0.72	+26	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	3.83 3.71
XXI (A)	B-Ala	OH	Ac.	72	218-220	—	0.69	+24.8	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	3.83 4.00
XXII (A)	L-Ser	OH	Ac.	58	210-212	+37.6	0.75	+22.2	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>10</sub> SOCl	3.65 3.40
XXIII (A)	L-Val	OH	Ac.	40	206-208	+38.2	0.66	+22	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	3.56 3.44
XXIV (A)	L-Leu	OH	Ac.	98	213-215	+25.2	0.73	+25.5	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	3.43 3.29
XXV (A)	L-Phe	OH	Ce.	67	194-195	+15.07	0.82	+25.2	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>8</sub> SOCl	3.17 3.30
XXVI (B)	B-Ala	OH	Ac.	73	196-198	—	0.82	+11	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	3.41 3.48
XXVII (B)	L-Val	OH	Ac.	66	240-242	+54.6	0.76	+13.5	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	3.20 3.19
XXVIII (B)	L-Leu	OH	Ac.	70	231-233	+161.4	0.66	+19.5	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	3.10 3.30
XXIX (B)	L-Phe	OH	Ac.	66	218-220	+23.89	0.39	+16.5	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	2.88 3.00
XXX (B)	L-Tyr	OH	Ac.	87	226-228	+8.97	0.72	0	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>8</sub> SOBr	2.79 3.00
XXXI (A)	L-Val-Gly-OMe	Gly-OMe	H	36	189-190	+18.6	0.69	0	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> SOCl	8.51 8.40
XXXII (A)	L-Leu-B-Ala-OMe	B-Ala-OMe	H	37	175-177	+12.56	0.96	0	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> SOCl	8.74 8.80
XXXIII (A)	L-Phe-L-Tyr-OMe	L-Tyr-OMe	H	22	156-158	+20.09	0.57	0	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> SOCl	5.83 5.70
XXXIV (A)	L-Leu-DL-Leu-OMe	DL-Leu-OMe	Ac.	43	204-206	+5.17	0.93	0	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> SOCl	6.35 6.40
XXXV (A)	L-Leu-DL-Tyr-OMe	DL-Tyr-OMe	Ac.	39	175-177	+24.49	0.95	0	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> SOCl	5.51 5.20

\* Crystallization solvent for compounds (V-XIX)=water, (XX-XXX) and (XXXV)=ethanol — water and (XXXI-XXXIV)=methanol — water. \*\* Optical activities were determined C=10 in ethanol. \*\*\* All the compounds (V-XXXV) gave satisfactory C and H analyses.

## ИЗВОД

СИНТЕЗА НОВИХ ДЕРИВАТА 5-ХЛОРО- И 5-БРОМОСАЛИЦИЛНЕ КИСЕЛИНЕ  
СА СУЛФОНИЛАМИНОКИСЕЛИНАМА И ЊИХОВА АНТИМИКРОБНА  
АКТИВНОСТ

А. М. Ел-НАГАР, И. М. ИСМАИЛ, М. Р. ЗАХЕР и М. Х. Ел-ХАКИМ

Одсек за хемiju, Природно-математички факултет, Универзитет Ал-Азхар, Наср-Сити,  
Каиро, Египат

Описана је синтеза серије 2-хидрокси-3-карбокси-5-хлоро-, 2-хидрокси-3-карбокси-5-бромо-, 2-О-(ацетил)-3-карбокси-5-хлоро- и 2-О-(ацетил)-3-карбокси-5-бромобензен-сулфониламинокиселина (V—XXX) као и неких од одговарајућих дипептидних метилестара (XXXI—XXXV). Код шест деривата је нађено специфично антибактеријско деловање на разне микроорганизме.

(Примљено 4. јуна 1984)

## REFERENCES

1. J. T. Fishgold, J. Field, E. Hallv, *Am. J. Physiol.* **164**, 427 (1951)
2. D. J. Engle, *J. Am. Pharm. Assoc.* **42**, 247 (1953)
3. L. J. D. Duncan, J. D. Braid, *Pharm. Rev.* **12**, 91 (1960)
4. R. Kurzer, *Chem. Rev.* **50**, 1 (1952)
5. V. Fang, O. Foge, S. M. Robinson, H. I. Jenkins, *J. Pharm. Sci.* **57**, 2111 (1968)
6. M. Marshall, T. Sigal, *J. Org. Chem.* **23**, 927 (1958)
7. M. A. El-Gendy, A. A. Abou — Ouf, *Egypt. J. Pharm. Sci.* **14**, 197 (1973)
8. A. M. El-Naggar, A. M. Islam, I. B. Hannout, M. M. Gaafar, *Indian J. Chem.* **13**, 248 (1975)
9. A. M. El-Naggar, M. M. Gaafar, *Acta. Chim Acad. Sci. Hung.* **88**, 287 (1976)
10. A. M. El-Naggar, A. A. El-Saharty, *Pol. J. Chem.* **52**, 2223 (1978)
11. A. M. El-Naggar, S. M. Hamada, *Indian J. Chem.* **20**, 484 (1981)
12. A. M. El-Naggar, M. R. Zaher, A. M. Abd El-Salam, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **28**, 305 (1976)
13. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Pract. Exptl. Biol.* **55**, 162 (1944)
14. J. G. Carlson, *J. Bacteriol.* **55**, 607 (1948)
15. G. W. Irving, *Ibid.* **52**, 10 (1946)
16. A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, M. F. Badie, K. M. Kamel, *Intern. J. Peptide Protein Res.* **22**, 251 (1983)
17. J. W. Cremlyn, *J. Chem. Soc.* **11** (1968).

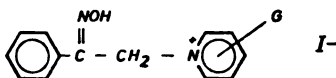
## IN VITRO ANTIDOTAL ACTIVITY OF PHENYLHYDROXYIMINO-ETHYL PYRIDINES

IVO BREGOVEC, ANTE DELJAC, MATEJ MAKSIMOVIĆ\* and ZLATKO BINENFELD

Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb, and \*The Army Technical Institute, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 22 May 1984)

Six phenylhydroxyiminoethylpyridinium compounds were synthesized and their *in vitro* antidotal activity examined:



G = -CO-phenyl, -CO-cyclohexyl, -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH in position 3 or 4

They inhibit human erythrocyte AChE in concns  $0.8 \times 10^{-4}$  to  $12.3 \times 10^{-8}$  mol dm<sup>-3</sup>. None of them was able in conc. of  $2 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> to reactivate *in vitro* human erythrocyte AChE inhibited by sarin, soman, tabun and VX, nor to protect it against inhibition by soman.

In recent years a number of aliphatic, aromatic and heterocyclic oximes has been synthesized and used as antidotes in experimental poisonings with organophosphorus inhibitors of acetylcholinesterase (AChE). The best antidotal activity was obtained with mono and bis-hydroxyiminomethylpyridinium compounds. These compounds reactivate both *in vitro* and *in vivo* AChE inhibited by organophosphorus compounds.

Most of the authors believe that AChE reactivation is the principal mode of action of these compounds, but other mechanisms such as "direct action" should also be taken into consideration.

In the series of pyridinium compounds in which the hydroxyimino group is not bound to the pyridine ring, the first one described in more details was 2-hydroxyimino-2-phenylethylpyridinium chloride (FAOP). It was found that it exerts a complex action on cholinergic and adrenergic nerve systems<sup>1-4</sup>.

FAOP and similar compounds<sup>5-7</sup>, and among them also its 4-hydroxyimino-methyl derivative, are strong inhibitors of AChE and poor reactivators of AChE inhibited by paraoxon.

In the series of bis-pyridinium monooximes the benzoyl, cyclohexylcarbonyl and 2-hydroxyethylaminocarbonyl groups exert a favourable effect on antisoman activity<sup>8,9</sup>. We synthesized six new 2-hydroxyimino-2-phenylethylpyridinium compounds containing aforementioned groups and tested their antidotal activity



to get a better insight into the relationship between chemical constitution and biological activity.

### EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. Elemental analyses varied within  $\pm 0.4\%$  of theoretical values. Infrared spectra (KBr pellets) were recorded on a Perkin-Elmer 167 spectrometer.

For NMR spectra a Varian FT-80A instrument and DMSO- $d_6$  as a solvent were used. Chemical shifts are quoted in  $\delta$  values against tetramethylsilane as internal standard.

*Organophosphorus inhibitors* sarin (isopropyl methylfluorophosphonate), VX (ethyl-S-diisopropylaminoethyl methylthiophosphonate), tabun (ethyl N,N-dimethylaminocyanophosphate) and soman (pinacolyl methylfluorophosphonate) were  $>98\%$  pure.

The enzyme used was native human erythrocyte acetylcholinesterase (AChE E.C. 3.1.1.7).

*Inhibition in vitro* ( $I_{50}$ ), *reactivation in vitro* of human erythrocyte AChE inhibited by sarin, VX, tabun and soman, and *protection in vitro* of human erythrocyte AChE ( $P_{50}$ ) against inhibition by soman were determined according to the procedures described previously <sup>8,10</sup>.

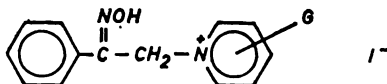
#### Preparation of 2-hydroxyimino-2-phenylethylpyridinium derivatives

To a solution containing 9 mmol of sodium iodide in 10 ml of dry acetone 3 mmol of chloroacetophenone oxime and 3 mmol of pyridine derivative dissolved in 5 ml of acetone was added with stirring at room temperature. The reaction was followed by TLC with BuOH/CH<sub>2</sub>-COOH/H<sub>2</sub>O (4 : 1 : 1) as an eluent.

After four hours of prolonged stirring the resulting orange to red precipitate was filtered off, washed with acetone and recrystallized by adding some acetone to water solution.

General structure and characteristics of prepared compounds are given in Tables I and II.

Table I. STRUCTURE, YIELDS AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF PREPARED COMPOUNDS







Compound	G	Position	Melting point	Yield	Colour
A	CO- 	4	145-7	16 %	yellow
B	CO- 	4	165-6	70 %	yellow
C	CO- 	3	153-5	27 %	orange
D	CO- 	3	172-3	54 %	pale yellow
E	CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	4	173-4	54 %	yellow
F	CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	3	172-4	41 %	pale yellow

TABLE II. Spectroscopic characteristics of prepared compounds

Compound	IR bands (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR spectral data (δ, ppm)
A	3110, 3020, 2780, 1677, 1450, 1287, 1007, 700	5.98 (s, 2H), 7.44—7.86 (m, 10H), 8.41 (d, <i>J</i> =7Hz, 2H), 9.32 (d, <i>J</i> =7Hz, 2H), 11.61 (s, 1H)
B	3190, 2930, 2860, 1693, 1470, 1380, 990, 700	1.00—2.10 (m, 10H), 3.5 (m, 1H), 5.90 (s, 2H), 7.42—7.75 (m, 5H), 8.53 (d, <i>J</i> =7Hz, 2H), 9.25 (d, <i>J</i> =7Hz, 2H), 11.50 (s, 1H)
C	3245, 3040, 1665, 1325, 1297, 963, 707	5.90 (s, 2H), 7.40—7.90 (m, 10H), 8.23, 8.41 (2d, <i>J</i> =8Hz, 1H), 8.87 (split d, <i>J</i> =8Hz, 1H), 9.26 (split d, <i>J</i> =6Hz, 1H), 9.48 (s, 1H), 11.52 (s, 1H)
D	3250, 3010, 2925, 2850, 1695, 1390, 1165, 990, 695	1.00—2.05 (m, 10H), 3.50 (m, 1H), 5.97 (s, 2H), 7.30—7.75 (m, 5H), 8.29, 8.37 (2d, <i>J</i> =8Hz, 1H), 9.08 (split d, 8Hz, 1H), 9.28 (split d, <i>J</i> =6Hz, 1H), 9.66 (s, 1H), 11.47 (s, 1H)
E	3380, 3320, 3200, 3080, 1670, 1050, 900, 683	2.80—3.75 (m, 5H), 4.60—5.00 (m, 1H), 5.92 (s, 1H), 7.30—7.80 (m, 5H), 8.45 (d, <i>J</i> =6Hz, 2H), 9.25 (d, <i>J</i> =6Hz, 2H), 11.55 (s, 1H)
F	3340, 3240, 1640, 1060, 998, 705	3.20—3.70 (m, 5H), 4.77 (t, <i>J</i> =6Hz, 1H), 5.88 (s, 2H), 7.40—7.73 (m, 5H), 8.24, 8.32 (2d, <i>J</i> =8Hz, 1H), 8.90—9.22 (m, 2H), 9.52 (s, 1H), 11.47 (s, 1H)

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of biological experiments are presented in Table III.

TABLE III. Inhibiting, reactivating and protective effects of oximes on human erythrocyte AChE in vitro

Compound	<i>I</i> <sub>50</sub> *	<i>P</i> <sub>50</sub> **	<i>I</i> <sub>50</sub> / <i>P</i> <sub>50</sub>	Reactivation***
A	3.9	52.1	0.07	0
B	10.3	69.1	0.15	0
C	0.8	16	0.05	0
D	10.9	23.9	0.46	0
E	123	>75	<1.76	0
F	18.8	>70	<0.27	0

\*Concentration of oxime (10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) which provokes 50% inhibition of human erythrocyte AChE. \*\*Concentration of oxime (10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) protecting 50% of the AChE activity in the presence of soman (2 × 10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup>) over an interval of 15 min. \*\*\*Per cent of reactivation with oximes (2 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>) of human erythrocyte AChE inhibited by sarin (8.7 × 10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup>); tabun (9.6 × 10<sup>-7</sup> mol dm<sup>-3</sup>) and soman (2.8 × 10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup>); temp. = 37°C, *t*(reactivation) = 30 min.

Newly synthesized 2-phenyl-2-hydroxyiminoethylpyridinium compounds (A—F), with the exception of compound E, are strong inhibitors of human erythrocyte AChE, and all of them were ineffective in reactivating human erythrocyte AChE inhibited by sarin, tabun, soman and VX. In these two aspects these compounds do not differ from other phenylethylpyridinium ketooximes<sup>11</sup>. In comparison with pyridine aldoximes they show an enlarged inhibiting and a lowered reactivating action.

Compounds A—F are not to be considered as *in vivo* antisoman agents because they are ineffective in *in vitro* protecting AChE against inhibition by soman<sup>12</sup>. So it seems that the beneficial effect of the carbonyl group on the antisoman activity of oximes is limited to the hydroxyiminomethyl bispyridinium structure.

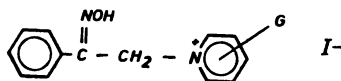
## ИЗВОД

АНТИДОТСКА АКТИВНОСТ ФЕНИЛХИДРОКСИМИНОЕТИЛПИРИДИНА  
IN VITRO

ИВО БРЕГОВЕЦ, АНТЕ ДЕЉАЦ, МАТЕЈ МАКСИМОВИЋ\* и ЗЛАТКО БИНЕНФЕЛД

Завод за органску хемију и биохемију, Природословно-математички факултет Свеучилишта у Загребу, 41000 Загреб и \*Војнотехнички институт, 11000 Београд

Синтетизирано је и испитана је *in vitro* заштитна моћ шест фенилхидроксиминоетилпиридинијских спојева:



G = -CO-фенил, -CO-циклохексил, -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH у положају 3 или 4

Наведени спојеви инхибирају еритроцитну ацетилхолинестеразу људи (AChE) у конц.  $0,8 \times 10^{-4}$ — $12,3 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Ни један од наведених спојева у конц.  $2 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> не може реактивирати еритроцитну AChE људи инхибирану сарином, соманом, табуном и VX-ом, нити је може заштитити од инхибиције соманом.

(Примљено 22. маја 1984)

## REFERENCES

1. L. Chiosa, T. Scirlete, J. Haulica, A. Badescu, V. Dobre, *Stud. Cercet. Fiziol.* **4**, 321 (1959)
2. L. Chiosa, A. Haulica, T. Scirlete, *Ibid.* **4**, 477 (1959)
3. L. Chiosa, J. Haulica, A. Haulica, *Ibid.* **5**, 79 (1960)
4. L. Chiosa, J. Haulica, Z. Covasneanu, M. Anitescu, A. Manolescu, *Ibid.* **5**, 321 (1960)
5. M. Milošević, D. Anđelković, Z. Binenfeld, *Med. Exp.* **10**, 73 (1964)
6. M. Milošević, D. Terzić, D. Anđelković, Z. Binenfeld, *Farmakol. Toksikol.* **229** (1966)
7. Z. Binenfeld, Ž. Gumhalter, B. Bošković, *Nar. zdravlje* **31**, (1—2), 35 (1975)
8. M. Maksimović, B. Bošković, Lj. Radović, V. Tadić, V. Deljac, Z. Binenfeld, *Acta Pharm. Jugosl.* **30**, 151 (1980)
9. Z. Binenfeld, V. Deljac, M. Knežević, Lj. Pavlov, M. Maksimović, V. Markov, Lj. Radović, D. Rakin, *Ibid.* **31**, 5 (1981)
10. I. Bregovec, M. Maksimović, V. Deljac, Z. Binenfeld, *Ibid.* **23**, 177 (1983)
11. A. Granov, M. Maksimović, Z. Binenfeld, *Naučno Tehn. Pregled* **34**, (1984) — in press.
12. Z. Binenfeld, M. Maksimović, V. Deljac, *Acta Pharm. Jugosl.* **32**, 145 (1982).

## SYNTHESIS OF SOME NEW N-MONOSUBSTITUTED PHENYLACETAMIDES\*

SLOBODAN D. PETROVIĆ, NADEŽDA D. STOJANOVIĆ, VLATKA E. VAJS\*\*,  
NESTOR L. KOBILAROV and OSTOJA K. STOJANOVIĆ

*Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and \*\*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 28 May 1984)

Fifteen new N-monosubstituted phenylacetamides were synthesized employing various methods of amide bond formation. The substituent groups were cycloalkyl, alkyl (with straight and branched chains) and differently substituted phenyl. The yields of purified compounds were rather high, from 56 to 84%. In all cases only *trans* isomers were isolated. These substances are of interest because both of their potential pharmacological activity and their structural similarity to the lateral chain of natural benzylpenicillin.

It is known that the amide moiety is an important constituent of many biologically significant compounds<sup>1</sup>. With an intention to understand the structure of proteins, several workers have been investigating N-monosubstituted amides as the simplest molecules containing the peptide bond. N-Monosubstituted phenylacetamides present especially interesting derivatives<sup>2</sup> due to their structural similarity to the lateral chain of natural benzylpenicillin. Moreover, for example, N-cyclohexylphenylacetamide exhibits valuable antiinflammatory activity and actually presents and immunosuppressant and inflammation inhibitor<sup>3</sup>.

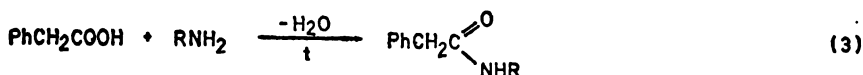
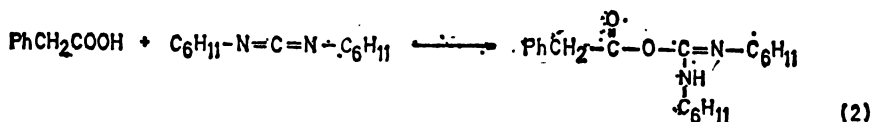
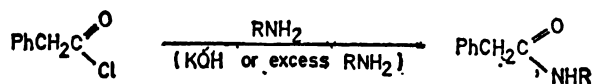
In this paper the results of a study of the preparation of some new N-monosubstituted phenylacetamides in which the substituent group is cycloalkyl, alkyl (with straight and branched chains) and differently substituted phenyl are described. The synthetic procedures for obtaining these phenylacetamides, which can present pharmacologically significant compounds, are the subject of corresponding patent applications<sup>4-6</sup>.

The synthesis of new phenylacetamides may be carried out in several pathways. In this work some of the most common pathways for amide formation were employed: (a) the treatment of a primary amine with an acylating agent, (b) condensation by means of N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), and (c) reaction of an acid with amines (heating benzene-water azeotrope). (Scheme).

The first method (1) is the known Schotten-Baumann reaction of acylation of amines with phenylacetyl chloride. The reactions were carried out in presence of potassium hydroxide or in presence of excess amine.

\* Paper presented at the 26th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, Jan. 1984.

In the second method (2) of phenylacetamide synthesis the reaction of phenylacetic acid with DCC was applied, with subsequent treatment of the reactive intermediary compound with the amines<sup>7</sup>.



The third method (3) consists of synthesizing the phenylacetamides by heating together an equimolar mixture of phenylacetic acid and the amines, and removing the obtained water (benzene — water azeotrope).

N-Monosubstituted phenylacetamides may be obtained using some new procedures for amide bond formation: the reaction of phenylacetic esters with boron tribromide followed by addition of an amine<sup>8</sup>, the use of phosphoric diamide reagents in activating phenylacetic acid for acylation of amines<sup>9</sup>, the treating of of amines with esters in the presence of Al halides<sup>10</sup>, the use of sulphuryl chloride fluoride, convenient reagent for the preparation of amides from carboxylic acids and primary amines under mild conditions<sup>11</sup>, the reductive acylation of nitrobenzene using a phase-transfer catalyst<sup>12</sup> and the use of chlorosulphonyl isocyanate as a dehydrating agent<sup>13</sup>.

As mentioned above, in this work these new procedures were not employed, because the usual preparative procedures have provided good yields of phenylacetamides under relatively mild conditions. Moreover, the advantage of common preparative procedures is in the simplicity of the experiment and easy isolation of the reaction product.

## EXPERIMENTAL

All the chemicals used were of *p. a.* purity grades.

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer infrared spectrophotometer, model 580 in the form of KBr pellets.

NMR spectra were determined for solutions in deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>) with a Varian FT 80A instrument, using tetramethylsilane as internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of  $\delta$  (ppm) values and coupling constants (*J*) in Hz.

Gas chromatography, Varian Aerograph instrument, series 3700 (FID) for analytical purposes equipped with 4% OV-101 adsorbed on Chromosorb W-HP 80/100 mesh, in a glass column 200 cm  $\times$  2 mm i. d. Carrier gas: nitrogen, flow rate 30 ml/min. The temperature was programmed for analytical work, 120—240°C, 10°C/min.

Mass spectra were obtained on a Varian Mat 311 A mass spectrometer, using a direct probe and 70 eV ionizing energy.

Melting points were taken on a Electrothermal melting point apparatus and are not corrected. Purification was carried out by recrystallization to constant melting point data. The purities were determined by gas chromatography.

Cyclobutylamine hydrochloride was synthesized from cyclobutanecarboxylic acid, according to the common Schmidt procedure<sup>14</sup> in a yield of 74%.

#### First method

I a) The reaction was carried out analogously to the synthesis of N-methyl phenylacetamide<sup>15b</sup>. Phenylacetyl chloride (0.05 mol) was dissolved in 25 ml ether and slowly added dropwise into the aqueous solution of amine hydrochloride (0.10 mol) in the temperature range of 5 to 15°, and in the presence of potassium hydroxide (70%, aqueous solution). When the addition was completed, the reaction mixture was maintained at the same conditions and stirred with a magnetic stirrer for two hours. After adding 50 ml water, which is sufficient for dissolving the formed potassium chloride, extraction was carried out twice with ether (each time with 50 ml). Ethereal extracts were combined and the crude product, obtained by removing the ether in a rotary evaporator, was recrystallized twice from corresponding solvents (ethanol, water, benzene, petroleum ether).

I b)<sup>15a</sup> Into a 250 ml three-necked round bottom flask equipped with a thermometer, dropping funnel and reflux condenser, 3.25 ml (0.025 mol) phenylacetyl chloride dissolved in 20 ml anhydrous dioxane, was placed. The mixture was stirred with a magnetic stirrer, kept at the reaction temperature at 10 to 20° and 5.05 g (0.05 mol) 1,2,2-trimethylpropylamine dissolved in 30 ml of anhydrous dioxane was slowly added. Addition was maintained at such rate that the temperature did not exceed 20°. The reaction lasts for 30 min. After that the content of the reaction flask was poured into a glass beaker with 200 ml of distilled ice-cold water with stirring. The pH value of the obtained mixture was adjusted to 3—4 by slowly adding 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl. The white crystals were filtered on a Buchner funnel, washed with cold water and twice recrystallized from water to a constant melting point.

*Second method:* Into a 100-ml three-necked round bottom flask equipped with a thermometer, dropping funnel and reflux condenser, 3.75 g (0.05 mol) of phenylacetic acid and 12.38 g (0.06 mol) of dicyclohexylcarbodiimide in 30 ml anhydrous methylene chloride were added. After stirring for 5 min, 2.85 g (0.05 mol) cyclopropylamine was added dropwise. The reaction was carried out for 4 h at room temperature with constant stirring and then 1 ml acetic acid was added. The insoluble dicyclohexylcarbamide was 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 were obtained.

*Third method*<sup>16</sup>: Into a 250-ml three-necked round bottom flask equipped with a thermometer and Vigreux column and a water condenser attached to the side arm, 3.75 g (0.05 mol) phenylacetic acid and 5.55 g (0.05 mol) of 4-fluoroaniline dissolved in 50 ml benzene were placed. The reaction was carried out for 4 h at boiling temperature. After this time, the water formed in the reaction together with benzene was driven off. The hot liquid was poured in a thin stream into a glass beaker containing 100 ml of cold water, with stirring. The mixture was cooled by stirring, preferably in ice. The crude amide was then collected on a Buchner funnel and washed with cold water. The formed moist amide was recrystallized from ethanol.

## RESULTS AND DISCUSSION

Table I shows the physical data obtained by various experimental methods.

The presented data indicate that the wanted phenylacetamides were obtained in greatest yield by the first method. Moreover, the advantage of this method is the

TABLE I. Some characteristics of various N-monosubstituted phenylacetamides, PhCH<sub>2</sub>CONHR

Compd. No.	R	Purification <sup>b</sup>	Method* / Yield (%)	M.P. (°C)	Purity (GC) (%)	Elemental analysis			
						% C calcd.	% C found	% H calcd.	% H found
1	cyclopropyl	E	Ib/74 II/68	94—96	99.13	75.40	75.38	7.48	7.40
2	cyclobutyl	E	Ia/83	110—111	99.65	76.16	76.08	7.98	7.78
3	cyclopentyl	C	Ib/62 II/71	111—112	98.87	76.81	76.69	8.43	8.31
4	cycloheptyl	C	Ib/65 II/56	131—133	99.22	77.88	77.86	9.15	9.00
5	n-pentyl	E	Ib/76	52—54	99.61	76.06	76.02	9.33	9.34
6	(1,2,2-trimethyl)propyl	W	Ib/75	93—95	99.57	76.67	76.82	9.65	9.51
7	(1-phenyl)ethyl	B	Ib/84 III/38	115—118	99.48	80.30	80.20	7.16	7.20
8	(1-ethyl)propyl	E	Ib/78 II/73	45—47	99.19	76.06	75.92	9.33	9.13
9	(1,2-diphenyl)ethyl	B	Ib/83 III/56	175—177	99.32	83.78	83.58	6.71	6.59
10	4-bromophenyl	E	Ib/77 III/58	177—179	99.72	57.95	57.81	4.17	4.20
11	4-fluorophenyl	E	Ib/71 III/46	126—128	99.33	73.35	73.15	5.28	5.11
12	4-(N,N-diethylamino)phenyl	E	Ib/36	88—90	99.40	76.59	76.51	7.80	7.86
13	4-carbomethoxyphenyl	E	Ib/43	151—153	99.18	71.37	71.30	5.57	5.49
14	4-acetylphenyl	E	Ib/56 III/49	121—123	99.37	75.98	75.82	5.92	5.83
15	4-cyanophenyl	E	Ib/63	155—157	99.49	76.25	76.18	5.12	5.03

a) Method I: Reaction of phenylacetyl chloride with amines (Ia — in presence of KOH, Ib — in presence of excess amines);

Method II: Procedure with DCC; Method III: Reaction of phenylacetic acid with amines (heating benzene — water azeotrope)

b) The letters indicate solvent (E=95% ethanol W=water, B=benzene, C=cyclohexane)

TABLE II. Summary of spectral data of N-monosubstituted phenylacetamides, PhCH<sub>2</sub>CONHR

Compd. No.	R	IR, (cm <sup>-1</sup> )	MS, (m/e)	NMR, (ppm), J, (Hz)
1.	cyclopropyl	3295(NH), 1640(C=O)	175(M <sup>+</sup> , 51%), 91(100%)	0.25-0.9(4H, m), 2.65(1H, m), 5.45(NH, br), 3.52(2H, s), 7.25(5H, m, ArH)
2.	cyclobutyl	3280(NH), 1645(C=O)	189(M <sup>+</sup> , 18%), 92(100%)	1.5-2.5(6H, m), 4.35(1H, sec, J=8), 5.55(NH, br), 3.50(2H, s), 7.25(5H, m, ArH)
3.	cyclopentyl	3270(NH), 1640(C=O)	203(M <sup>+</sup> , 35%), 92(100%)	1.10-2.2(8H, m), 4.15(1H, sec, J=6.5), 5.05(NH, br), 3.50(2H, s), 7.25(5H, m, ArH)
4.	cycloheptyl	3270(NH), 1630(C=O)	231(M <sup>+</sup> , 23%), 91(100%)	0.8-2.2(12H, s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ), 3.5(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 3.8(1H, m, -CH-), 5.4(NH, br), 7.25(5H, m, ArH)
5.	n-pentyl	3280(NH), 1645(C=O)	205(M <sup>+</sup> , 10%), 92(100%)	0.85(3H, def. t.), 1.27(4H, m), 3.2(2H, qv, J=6.5), 3.56(2H, s), 5.40(NH, br), 7.28(5H, m, ArH)
6.	(1,2,2-trimethyl)propyl	3280(NH), 1645(C=O)	219(M <sup>+</sup> , 2%), 44(100%)	0.72(9H, -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , s), 0.95(3H, d, J=6.8), 3.8(1H, m), 5.15(NH, br), 3.55(2H, s), 7.25(5H, m, ArH)
7.	(1-phenyl)ethyl	3310(NH), 1645(C=O)	239(M <sup>+</sup> , 51%), 105(100%)	1.35(3H, d, J=6.7), 5.1(1H, qv, J=6.7), 5.75(NH, br), 3.55(2H, s), 6.90(10H, 2 × Ph, m)
8.	(1-ethyl)propyl	3280(NH), 1640(C=O)	205(M <sup>+</sup> , 10%), 91(100%)	0.75(6H, t, -CH <sub>3</sub> ), 1.45(4H, m, -CH <sub>2</sub> -), 3.65(2H, s, -CH <sub>3</sub> ), 3.75(1H, s, CH), 5.05(NH, br), 7.25(5H, m, ArH)
9.	(1,2-diphenyl)ethyl	3320(NH), 1665(C=O)	315(M <sup>+</sup> , 1.5%), 105(100%)	2.95(2H, m, -CH <sub>2</sub> -), 3.50(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 5.25(1H, br), 7.25(15H, m, ArH)
10.	4-bromophenyl	3260(NH), 1660(C=O)	289(M <sup>+</sup> , 5%), 18(100%)	7.22(4H, m, ArH), 7.30(5H, m, ArH), 3.70(2H, s)
11.	4-fluorophenyl	3260(NH), 1655(C=O)	229(M <sup>+</sup> , 24%), 111(100%)	3.65(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 7.15(4H, m, ArH), 7.30(5H, s, ArH)
12.	4-(N,N-diethylamino)phenyl	3305(NH), 1650(C=O)	282(M <sup>+</sup> , 15%), 18(100%)	1.14(6H, t, -CH <sub>3</sub> -), J=6.7), 3.30(4H, q, -N-CH <sub>2</sub> -), J=6.7), 3.70(2H, s), 6.57(2H, BB'), 7.20(H, AA'), 7.35(5H, m, ArH)
13.	4-carbomethoxyphenyl	3350(NH), 1675(C=O)	269(M <sup>+</sup> , 92%), 91(100%)	3.72(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 3.75(2H, s, -OCH <sub>3</sub> -), 7.30(5H, m, ArH), 7.50(2H, BB'), 7.90(2H, AA')
14.	4-acetylphenyl	3300(NH), 1670(C=O)	155(43%), 60(100%)	2.57(3H, s, -COCH <sub>3</sub> -), 3.80(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 7.40(5H, m, ArH), 7.50(2H, BB'), 7.90(2H, AA')
15.	4-cyanophenyl	3320(NH), 1690(C=O)	236(M <sup>+</sup> , 6.5%), 118(100%)	3.70(2H, s, -CH <sub>2</sub> -), 7.25(4H, m, ArH), 7.50(5H, s, ArH)



simplicity of the experiment. As we expected, the third method, in the past the usual preparative procedure, does not give such good yields. The advantage of the DCC method of amide bond formation is that it is not necessary to isolate the intermediary compound and that both steps take place at room temperature. By employing this procedure very good yields of N-monosubstituted phenylacetamides were also obtained.

All the synthesized compounds have very high purity (GS) and satisfactory elemental C/H-analyses.

Table II shows the summary of spectral data of various N-monosubstituted phenylacetamides. It is known<sup>17</sup> that an important consequence of the partial double bond character in amides is the existence of configurational isomers (*cis* and *trans*) arising from the lack of free rotation about the C(O)-N bond. Spectroscopic and other physical studies (such as, for example, dipole moment measurements) have shown that the *trans* configuration of N-monosubstituted amides predominates over the *cis* configuration<sup>18-23</sup>.

In the normal secondary amides, such as N-methylacetamide, the *trans* configuration predominates to the extent of 95%, but in sterically hindered secondary amides, such as N-*tert.* butyl phenylacetamide, the *cis* configuration is present for 70%<sup>24</sup>. It is known<sup>25-28</sup> that in the open chain secondary amides, the main NH stretching absorption occurs near 3270 cm<sup>-1</sup> in the solid state.

The IR spectra of N-monosubstituted phenylacetamides were measured and found to be in accordance with *trans* structures, as we expected for this type of secondary amides<sup>29</sup>.

By employing the data from NMR studies of amides<sup>30,31</sup> the structures of the final products were also established and the *trans* configuration was found.

The mass spectra of synthesized N-monosubstituted phenylacetamides confirmed the expected structures.

These results are in accordance with our previous investigations of the structures of known N-*n*-alkyl phenylacetamides<sup>32</sup>.

*Acknowledgements* — The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. They also wish to express their thanks to Mr. S. Maletić for the gas chromatographic analysis and Mrs Lj. Jeremić for technical assistance in recording of the mass spectra.

## ИЗВОД

СИНТЕЗА НЕКИХ НОВИХ N-МОНОСУПСТИТУИСАНИХ АМИДА  
ФЕНИЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

СЛОВОДАН Д. ПЕТРОВИЋ<sup>1</sup>, НАДЕЖДА Д. СТОЈАНОВИЋ<sup>1</sup>, ВЛАТКА Е. ВАЈС<sup>2</sup>, НЕСТОР Л. КОБИ-  
ЛАРОВ<sup>1</sup> и ОСТОЈА К. СТОЈАНОВИЋ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Катедра за органску хемију, Технолошко-металурички факултет, Универзитет у Београду,  
й. бр. 494, 11001 Београд и <sup>2</sup>Институт за хемију, технолозију и металургију, Ђеђошева 12,  
11000 Београд

У наставку наших истраживања понашања амидне везе синтетизовали смо неке нове N-моносупституисане амиде фенилсирћетне киселине. За добијање амида су употребљавани уобичајени поступци формирања амидне везе. Приноси прекристалисаних једињења су врло високи и крећу се од 56—84%. За сва нова једињења је добијена задовољавајућа елементарна анализа, а чистоћа амида је одређивана гасно-хроматографски. Структура добијених амида је потврђена проучавањем ИЦ, НМР и МС података. Код свих амида је потврђена само *транс* конфигурација. Све ове супстанце су интересантне због своје могуће фармаколошке активности и због структурне сличности са бочним низом природног бензилпеницилина.

(Примљено 28. маја 1984)

## REFERENCES

1. J. Zabicky, "The Chemistry of Amides", Interscience, London 1970, pp. 601—685, and references therein
2. S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović, N. L. Kobilarov, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 393 (1983)
3. B. Blaszczyk, J. Gieldanowski, *Arch. Immunol. Ther. Exp.*, **24**, 159 (1976) [*C. A.* **84**, 159513 (1976)]
4. S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović, *Yugoslav Patent Application*, No. 18543 P-1481/83, 8.7.1983
5. S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović, *Ibid.* No. 18835, P-1498/83, 12.7.1983
6. S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović, V. E. Vajs, *Ibid.* No. 10706, P-759/84, 27.4.1984
7. N. F. Albertson, *Org. Reactions* **12**, 209 (1962)
8. H. Yazawa, K. Tamaha, K. Kariyone, *Tetrahedron Letters* **46**, 3995 (1974) [*C. A.* **82**, 125013 (1975)]
9. J. M. Diago, L. Fernandez, R. Jose, C. Paloma, L. Antonio, A. B. Zugaza, *Span.* 462,495 (1978) [*C. A.* **90**, 87492 (1979)]
10. N. Yamazaki, F. Higashi, *Japan. Kokai, Tokyo Koho* **79**, 76, 501 (1979) [*C. A.* **92**, 6277 (1980)]
11. A. G. Olag, C. S. Narang, A. Garcia-Luna, *Synthesis* **8**, 661 (1980); [*C. A.* **94**, 65283 (1981)]
12. M. Yamashita, A. Miki, R. Suemitsu, *Sci. Eng. Rev. Doshishy Univ.* **22**, 203 (1982) [*C. A.* **97**, 23379 (1982)]
13. K. S. Keshavamurthy, Y. D. Vankar, D. N. Dhar, *Synthesis* **6**, 506 (1982)
14. *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 273 (1973)
- 15a. „Organikum — Organisch-chemisches Grundpraktikum“ von einem Autoren-Kolektiv, Berlin 1968, p. 396
- 15b. H. J. M. Taverne, *Rec. Trav. Chim.* **16**, 34 (1898)

16. A. I. Vogel, "*Elementary Practical Organic Chemistry*", Longmans, Green and Co., Ltd. London 1958, p. 238
17. W. D. Ollis, D. Barton, "*Comprehensive Organic Chemistry*", Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1979, p. 986
18. S. Mizushima, T. Shimanouchi, S. Nakaguka, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba, O. Fujioka, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3490 (1950)
19. R. A. Russel, H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **8**, 138 (1956)
20. T. Miyazawa, *J. Mol. Spectry* **4**, 155 (1960)
21. T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.* **24**, 408 (1956)
22. I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 540 (1962)
23. E. W. Day, Jr., *Ph. D. Thesis*, Iowa State University of Science and Technology, 1963
24. R. A. Russell, H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **8**, 138 (1956)
25. R. E. Richards, H. F. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1248 (1947)
26. S. E. Darnon, G. B. B. M. Sutherland, *Nature* **164**, 440 (1948)
27. S. Mizushima, T. Shimanouchi, M. Tsuboi, *Ibid.* **166**, 406 (1950)
28. H. Letaw, A. H. Gropp, *J. Chem. Phys.* **21**, 1621 (1953)
29. L. J. Bellamy, "*The Infrared Spectra of Complex Molecules*", Vol. 1, 3rd Ed., Chapman and Hall, London 1975, p. 235, and references therein
30. E. W. Stewart, H. T. Siddall, *Chem. Rev.* **70**, 517 (1970); A. L. La Planche, T. M. Rogers *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 337 (1964)
31. B. H. Robin, A. F. Bovey, H. Basch in "*The Chemistry of Amides*", ed. by J. Zabicky, Interscience Publishers, London 1970, pp. 1—72, and references therein
32. S. D. Petrović, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade 1984; S. D. Petrović, N. D. Stojanović, O. K. Stojanović, N. L. Kobilarov, A. D. Nikolić, *7th Yugoslav Congress on Chemistry and Chemical Technology*, Novi Sad 1983, Abstracts of Papers, I—20

## ÜBER CRAZEVERHALTEN VON POLYCARBONAT-FOLIEN

MILUTIN N. GOVEDARICA

*Institut für Chemie, Technologie und Metallurgie, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrad, Jugoslawien*

(Eingegangen am 1 März 1984)

Diese experimentelle Arbeit befaßt sich mit dem Problem der Crazebildung am Beispiel der Polycarbonat A — Folien. Die Crazebildung wurde unter sehr unterschiedlichen Testbedingungen registriert und untersucht. So wurde unter anderem der Einfluß der Meßtemperatur, der chemischen Zusammensetzung im Kriech-, Relaxations- und Zugversuch auf die Crazebildung bestimmt. Auf Grund der Meßergebnisse wurden die aus der Literatur bekannten Kriterien für die Crazebildung geprüft, bzw. ein neues Kriterium vorgeschlagen. Dieses neue Kriterium ist durch die Nachgiebigkeit  $J$  oder ihren reziproken Wert, den Modul des Stoffes  $E$  im Moment des Crazeauftretens gegeben.

Das Craze-Phänomen als eine wichtige Deformationserscheinung bei den Polymeren hat besonders in den letzten zwei Jahrzehnten großes Interesse heraufgerufen. In diesem Zeitraum sind zahlreiche Veröffentlichungen über das Problem der Crazes erschienen. Eine umfassende Monographie von Kambour<sup>1</sup> wie auch einige neuere Veröffentlichungen<sup>2-4</sup> geben Auskunft über den Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiet. Im folgenden werden nur einige Charakteristika der Crazes kurz besprochen werden.

Werden die amorphen polymeren Stoffe einer Zugbeanspruchung unterworfen, so treten in vielen Fällen senkrecht zur Zugrichtung die Crazes auf. Sie wurden aber auch an den kautschukartigen<sup>1</sup>, an den vernetzten amorphen<sup>5</sup> und an den teilkristallinen<sup>6</sup> polymeren Stoffen gefunden.

Die Struktur und die Eigenschaften der Crazes sind im ausreichenden Maße bekannt<sup>7-9</sup>. Der Mechanismus der Crazebildung bleibt aber weiterhin ungeklärt. Die meisten Vorstellungen<sup>10,11</sup> gehen davon aus daß die Glas-temperatur in kleinen Volumenelementen des Polymeren, das einer Belastung ausgesetzt ist, auf den Wert der Meßtemperatur herabgesetzt wird und dies bedeutet den Übergang vom glasartigen zum gummielastischen Zustand. Als Resultat dieses Vorganges entsteht eine Mikrofließzone, ein Craze. Ein Beispiel für Vorstellungen dieser Art stellt die Arbeit von Gent<sup>12</sup> dar. Da wird angenommen daß die Glas-temperatur von der hydrostatischen Komponente der Spannung  $\sigma$  ( $D = \sigma/3$ ) abhängt. Die Glas-temperatur wird mit steigender Spannung in kleinen Volumenelementen allmählich auf die Meßtemperatur herabgesetzt. Das makroskopische Kriterium für die Crazebildung ist hier also eine kritische Spannung. Rein formal lassen sich auch andere Variablen (z. B. eine kritische Deformation) als Kriterien für die Crazebildung einsetzen.

Das grundsätzliche Problem bei den Crazes liegt in der Schwierigkeit den echten Anfang der Crazebildung vom Crazewachstum zu unterscheiden. Aus

diesem Grund beziehen sich alle angeführten Betrachtungen auf den Zeitpunkt in dem die ersten Crazes unter dem Mikroskop sichtbar werden.

Die verschiedenen aus der Literatur bekannten makroskopischen Kriterien für die Crazebildung lassen sich auf folgende drei Gruppen aufteilen: 1) maximale kritische Deformationsenergie<sup>13</sup>; 2) maximale kritische Deformation<sup>14,15</sup> und 3) maximale kritische Spannung<sup>16,17</sup>.

Wir gehen davon aus daß wir die Crazes als eine Deformationsart betrachten. Jede Deformationsart ist mit einem bestimmten mechanischen Zustand des Stoffes verknüpft; anders ausgedrückt, hat ein Stoff seinen für das Crazeauftreten kritischen Zustand erreicht, so treten die Crazes auf. Es wird folgende Annahme aufgestellt: als Kriterien für das Crazeauftreten kommen in Frage solche Größen die den mechanischen Zustand des Stoffes beschreiben. Eine solche Größe ist der Elastizitätsmodul, bzw. sein reziproker Wert, die Nachgiebigkeit. Der differentielle Elastizitätsmodul (die differentielle Nachgiebigkeit) kann in jedem Augenblick als ein Maß für den mechanischen Zustand eines Stoffes aufgefaßt werden. Wir nehmen an daß gerade die differentielle Nachgiebigkeit das Kriterium für das Crazeauftreten ist. Um diese Hypothese zu prüfen wurde eine ganze Reihe von Messungen unternommen, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt sind.

## EXPERIMENTELLES

Das zu untersuchende Material lag in Form der Follien vor — „Macrolon“ und chemisch modifizierte „Macrolon“ — Folien der Fa. Bayer AG. Die Meßproben wurden mit einem Stanz-eisen aus der Folie ausgestanzt. Beim Ausstanzen wurde nicht besonders auf die Richtung geachtet, da eine Meßreihe überzeugen konnte daß die Richtung keinen Einfluß auf die Meßergebnisse hat. Die Proben waren 20 mm lang, 4 mm breit, die Dicke schwankte um 0,2 mm. Um sicherzustellen daß sich Proben bei allen Versuchen im gleichen Zustand befinden, wurden sie vier Stunden unter Vakuum bei 163°C — also oberhalb der Glas temperatur — getempert, anschließend im Eiswasser abgeschreckt.

Das Auftreten von Crazes wurde optisch an einem Lichtmikroskop registriert.

## MESSERGEBNISSE

### 1) Zugversuche

Bei den Zugversuchen wurden die Proben bei acht konstanten Streckgeschwindigkeiten die zwischen 0,25 und 250 %/min lagen so lange verstreckt bis die ersten Crazes auftraten. Es wurde dabei auf folgende Weise vorgegangen: traten an der verstreckten Probe die Crazes nicht auf, so wurde die nächste Probe mit den gleichen Streckgeschwindigkeit etwas mehr verstreckt und dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis die Crazes auftraten. Für jede von diesen acht Streckgeschwindigkeit wurden dabei die relevanten Größen — die kritische Spannung, die kritische Dehnung und die kritische differentielle Nachgiebigkeit — ermittelt. Es wurde ferner ein Polyäthylenterephthalat mittleren Molekulargewichtes von 25 000 demselben Meßprogramm unterworfen, diesmal bei fünf verschiedenen Streckgeschwindigkeiten. Es sollte auch ein anderes Material zum Vergleichszweck getestet werden.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Abb. 1 zeigt die Beziehung zwischen der kritischen Spannung und der kritischen Deformation für die Crazebildung. In der Abb. 2 ist die kritische differentielle Nachgiebigkeit

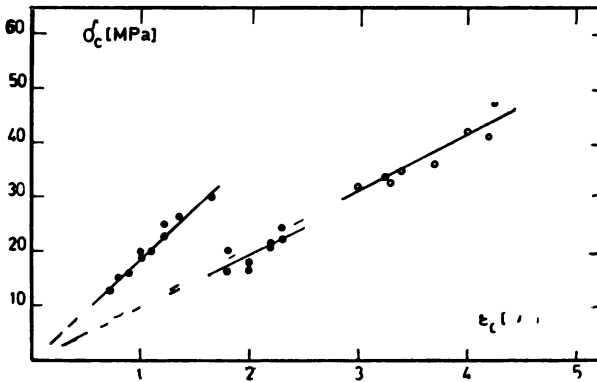


Abb. 1. Crazespannung  $\sigma_c$  und Crazedeformation  $\epsilon_c$  bei Polycarbonat.  
 ● Kriechen, ○ Zug, ◐ Relaxation.

für die Crazebildung bei Polycarbonat und Polyäthylenterephthalat in Abhängigkeit von der Streckgeschwindigkeit aufgetragen. Aus der Abb. 1 geht deutlich hervor daß es bei den Zugversuchen weder eine kritische Dehnung noch eine kritische

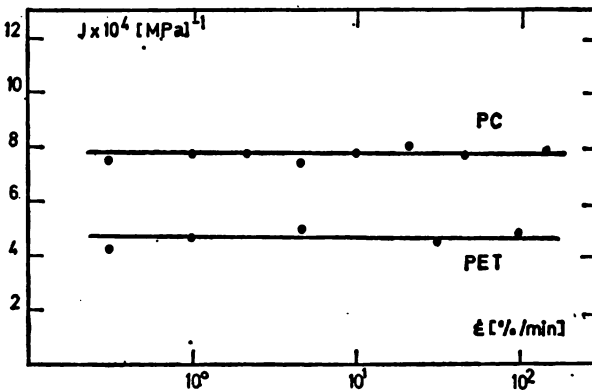


Abb. 2. Differentielle Nachgiebigkeit bei der Crazebildung von PC und PET in Abhängigkeit von der Streckgeschwindigkeit.

Spannung für die Crazebildung gibt. Andererseits spricht der konstante Verlauf der differentiellen Nachgiebigkeit (Abb. 2) für die vorhin aufgestellte Annahme bezüglich der Kriterien für die Crazebildung.

2) *Kriechversuche*

Bei den Kriechversuchen wurden die Proben bei zehn festen Belastungszeiten zwischen sechs Minuten und 100 Stunden gehalten und dann unter dem Mikroskop

untersucht. Traten die crazes nicht auf, so wurde die nächste Probe einer größeren Spannung ausgesetzt, usw., und umgekehrt, beim Auftreten der crazes wurde die Belastung herabgesetzt. So wurde für jede von zehn Belastungszeiten die kritische Spannung und die kritische Deformation für die Crazebildung bestimmt.

Die kritische differentielle Nachgiebigkeit bei den Kriechversuchen wurde folgendermaßen ermittelt: jeweils neue Proben wurden dem Kriechversuch unterworfen und zwar unter den gleichen Bedingungen wie vorhin. Nach Ablauf der vorgegebenen Belastungszeit wurden die Proben mit konstanter Streckgeschwindigkeit von 25 %/min verstreckt und aus der Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurve wurde die kritische Nachgiebigkeit berechnet. In den Abbildungen 1 und 3 sind die Ergebnisse wiedergegeben, in der Abb. 1 für die kritische Spannung bzw. Dehnung und in der Abb. 3 für die kritische differentielle Nachgiebigkeit.

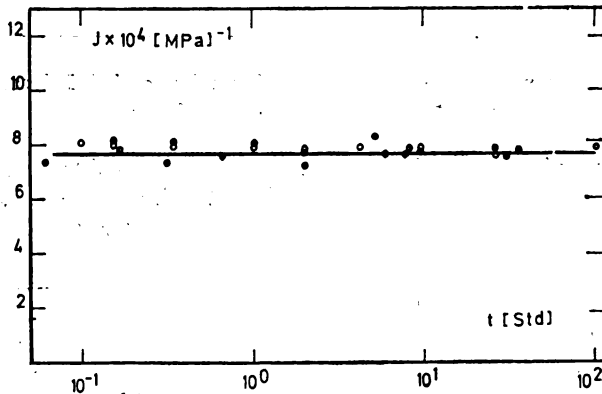


Abb. 3. Differentielle Nachgiebigkeit bei der Crazebildung von Polycarbonat in Abhängigkeit von der Belastungszeit. ● Kriechversuch, ○ Relaxationsversuch, ◐ Zyklischer Versuch  $\dot{\epsilon}=0,25$  %/min, ◑ Zyklischer Versuch  $\dot{\epsilon}=50$  %/min.

### 3) Spannungsrelaxationsversuche

Bei den Spannungsrelaxationsversuchen wurde ähnlich wie bei den Kriechversuchen vorgegangen: die Proben wurden bei neun festen Belastungszeiten unter konstanter Deformation gehalten und anschließend untersucht. Traten die crazes nicht auf, so wurde die nächste Probe einer größeren Deformation unterworfen und wieder die gleiche Zeit unter neuer Deformation gehalten usw. Nach der Bestimmung der kritischen Dehnung und der kritischen Spannung wurde auch die kritische differentielle Nachgiebigkeit nach dem selben Verfahren wie bei den Kriechversuchen ermittelt.

Der Abb. 1 kann man entnehmen daß es wieder weder eine kritische Spannung noch eine kritische Dehnung für die Crazebildung gibt. In der Abb. 3 ist die kritische differentielle Nachgiebigkeit in Abhängigkeit von der Belastungszeit aufgetragen.

4) *Zyklische Zugversuche*

Im weiteren wurden die Proben dem zyklischen Zugversuch am „Instron“-Prüfgerät unterworfen. Ein Zyklus bestand aus dem Verstreckvorgang bis zu einer vorgegebenen Deformation mit konstanter Streckgeschwindigkeit; der Entlastungsschritt erfolgte mit derselben Streckgeschwindigkeit auf Deformation  $\epsilon=0$ . Es wurde bei zwei verschiedenen Streckgeschwindigkeiten verstreckt; sie lagen bei 0,25 und 50 %/min. Die obere Deformationsgrenze wurde zwischen 1,5 und 4% variiert, die untere Deformationsgrenze lag wie bereits erwähnt, bei 0%. In der Tabelle I sind die kritische Deformation, die kritische Zeit und die Anzahl der Zyklen bis zur Crazebildung dargestellt.

TABELLE I. Kritische Größen bei den zyklischen Versuchen

Streckgeschwindigkeit (%/min)	Kritische Deformation %	Kritische Zeit min	Kritische Anzahl der Zyklen
0.25	2,75	396	18
	2,50	340	17
	2,25	486	27
	2,00	1760	110
	1,75	6300	450
50	4,00	3,7	23
	3,00	10	85
	2,50	18	180
	2,25	42	470
	2,00	120	1500
	1,75	455	6500
	1,50	2100	35000

Die kritische differentielle Nachgiebigkeit wurde nach dem gleichen Verfahren wie bei den Kriech-, bzw. Spannungsrelaxationsversuchen bestimmt. Die Abbildung 3 zeigt das Ergebnis, die kritische differentielle Nachgiebigkeit in Abhängigkeit von der Belastungszeit.

5) *Einfluß der Meßtemperatur*

Der Einfluß der Meßtemperatur auf die kritischen Größen für die Crazebildung wurde anhand von Messungen im Zugversuch mit 0,5 %/min bei einigen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Einfriertemperatur untersucht. In der Tabelle II sind die Ergebnisse wiedergegeben.

TABELLE II. Kritische Größen in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Meßtemperatur °C	Kritische Deformation %	Kritische Spannung MPa	Kritische Nachgiebigkeit MPa <sup>-1</sup>
Raumtemperatur	3,15	32,1	7,35
50	2,90	25,2	6,55
80	2,60	22,4	7,10
110	1,90	12,7	6,85



6) *Versuche an modifizierten Polycarbonat-Folien*

Es wurden ein Copolymerisat mit folgender Zusammensetzung: 30% Polycarbonat (PC) und 70% Tetrachlorbutylpolycarbonat (TCIBhPC) und ferner antiweichmacherhaltige und getemperte Polycarbonatproben untersucht.

Copolymerisat PC-TCIBhPC

Das Copolymerisat ist durch seinen hohen Modulwert von 4300 MPa und sehr hohe Glastemperatur von ca. 200° gekennzeichnet. Es wurde nach dem üblichen Verfahren im Zugversuch getestet und die kritische Nachgiebigkeit für die Crazebildung ermittelt (Abb. 4).

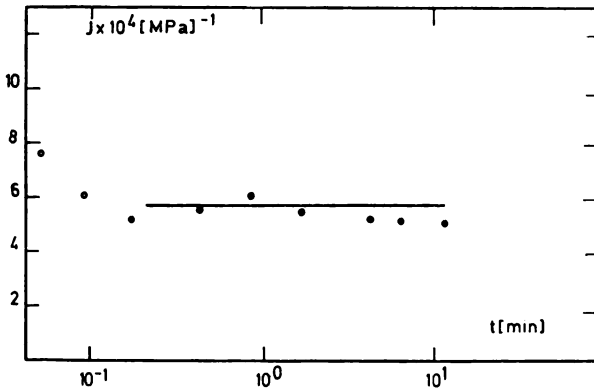


Abb. 4. Differentielle Nachgiebigkeit bei der Crazebildung von PC-Copolymerisat in Abhängigkeit von der Belastungszeit.

Antiweichmachermodifizierte PC-Proben

Die Polycarbonat-Folie wurde durch Zugabe von 2,2'-dinitrobiphenyl (DNBP) modifiziert. Die modifizierte Folie weist im Vergleich zur Ausgangssubstanz ein anderes Eigenschaftsbild auf<sup>18</sup>. Die modifizierten Proben wurden für jede von

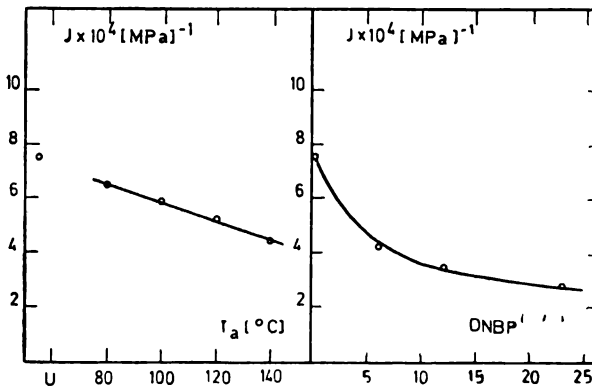


Abb. 5. Differentielle Nachgiebigkeit bei der Crazebildung von Polycarbonat in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der DNBP-Konzentration.

drei DNBP-Konzentrationen (5,8, 11,7 und 23,2%) im Zugversuch bei unterschiedlichen Streckgeschwindigkeiten getestet und die kritische Nachgiebigkeit für die Crazebildung berechnet (Abb. 5).

#### Getemperte PC-Proben

Der Temperprozeß hat bekanntlich bestimmte Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften von polymeren Stoffen, von Polycarbonat auch<sup>18</sup>. Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von  $T_g$  (bei 80, 100, 120 und 140°) getempert und im Zugversuch bei verschiedenen Streckgeschwindigkeiten untersucht. Die kritische Nachgiebigkeit für die Crazebildung ist in der Abb. 5 dargestellt.

#### DISKUSSION

Es wurde eingangs die Frage gestellt, welches von den vorgeschlagenen Kriterien für die Crazebildung das richtige ist. Die makroskopisch meßbaren Größen auf die wir unser Interesse eingeschränkt haben sind die kritische Dehnung, die kritische Spannung und die kritische Nachgiebigkeit. Die ersten zwei Größen, die kritische Dehnung und die kritische Spannung können aufgrund der Meßergebnisse als Kriterien für die Crazebildung ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen deutlich daß weder die kritische Dehnung noch die kritische Spannung einen konstanten Zahlenwert beim Crazeauftreten einnehmen. Die Ergebnisse zeigen auch daß die kritische Nachgiebigkeit eher ein solches Kriterium für die Crazebildung sein könnte, denn sie hatte einen, im Rahmen der normalen Streuung der Meßpunkte, konstanten Wert unabhängig von den Meßbedingungen. Außerdem hatte die kritische Nachgiebigkeit einen konstanten Zahlenwert unabhängig von der Belastungsart. Das Gesagte trifft nicht für die modifizierten PC-Proben zu. Der Grund hierfür liegt darin daß die Modifizierung, sowohl chemische als auch physikalische, eine Strukturänderung mit sich bringt und so ist es verständlich daß modifizierte Proben mit geänderter Struktur auch modifizierte mechanische Eigenschaften aufweisen. Es ist wesentlich daß die kritische Nachgiebigkeit für eine bestimmte Stoffstruktur einen konstanten Wert hat.

Dieser Befund wurde von Eiden<sup>19</sup> bestätigt. Es wurden PC-Proben — in verschiedenen organischen Medien (Äthanol, *n*-Hexan, Benzylalkohol, Propionsäure) verquollen — im Zug- und im Kriechversuch getestet und die Ergebnisse zeigten dasselbe Verhalten hinsichtlich der Crazebildung: einen konstanten Wert der kritischen Nachgiebigkeit für die Crazebildung unabhängig von den Testbedingungen, aber unterschiedlichen numerischen Wert für einzelne Quellungsmittel. Die Erklärung liegt wieder in der Tatsache daß gequollene Polymere ihre Struktur geändert haben.

Es soll im folgenden auf den Zusammenhang zwischen der kritischen Nachgiebigkeit und der physikalischen Ursache für die Crazebildung hingewiesen werden. Es wird angenommen daß die Deformations- bzw. die Spannungsfluktuationen die physikalische Ursache für die Crazebildung sind. Nach dieser Hypothese soll der Mechanismus der Crazebildung folgendermaßen aussehen: da das Polymere auf der Mikroebene nicht homogen ist so sind auch die Spannung und die Dehnung in kleinen Volumenelementen unterschiedlich groß. Wird das Polymere einer äußeren Belastung ausgesetzt, fluktuiert in kleinen Volumenelementen

die Spannung bzw. die Dehnung; dabei ist der räumliche Mittelwert der fluktuierenden Größen gleich der makroskopisch meßbaren Spannung bzw. Dehnung. Überschreitet die Abweichung vom Mittelwert eine kritische Grenze, kommt es zu einer Deformationserscheinung, zu einem Craze.

Im weiteren soll der qualitative Zusammenhang zwischen der fluktuierenden und der makroskopisch meßbaren Größe am Beispiel der Dehnung gezeigt werden. In der allgemeinen Theorie der Fluktuationen wird für den Gleichgewichtszustand folgende Formel zur Untersuchung von Fluktuationen angewendet:

$$w(x) dx = \text{const exp } [S(x)/k] dx$$

$w(x) dx$  — Wahrscheinlichkeit mit der die fluktuierende Größe  $x$  einen Wert im Intervall zwischen  $x$  und  $x+dx$  annimmt.

$S(x)$  — Entropie die formal als Funktion des exakten Wertes von  $x$  betrachtet wird und

$k$  — Boltzmannsche Konstante

Davon ausgehend kann man zeigen<sup>20</sup> daß die mittlere quadratische Fluktuation gegeben ist als:

$$\overline{x^2} = k/\beta$$

wobei  $\beta = (\partial^2 S / \partial x^2)_{T, x_0}$  eine positive Konstante ist. In diese Formel soll nun die Deformation  $\epsilon$  als fluktuierende Größe eingesetzt werden:

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{k}{(\partial^2 S / \partial \epsilon^2)_{T, \epsilon = \bar{\epsilon}}}$$

Unter Voraussetzung daß neben der Temperatur auch das Volumen konstant ist, und das ist nur näherungsweise richtig, gilt:

$$S = F/T \text{ und } \overline{\epsilon^2} = \frac{-kT}{(\partial^2 F / \partial \epsilon^2)_{T, v, \epsilon = \bar{\epsilon}}}$$

Im Glaszustand weisen Polymere mit sinkender Temperatur immer mehr rein elastisches Verhalten auf, so gilt näherungsweise:

$$(\partial F / \partial \epsilon)_{T, v} = -\sigma/v$$

Daraus folgt:

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{kTV}{(\partial \sigma / \partial \epsilon)_{T, v, \epsilon = \bar{\epsilon}}} \quad \text{bzw.} \quad \overline{\epsilon^2} = kTV (\partial \epsilon / \partial \sigma)_{T, v, \epsilon = \bar{\epsilon}}$$

Es ist also:

$$\overline{\epsilon^2} \sim \partial \epsilon / \partial \sigma$$

Aus der letzten Gleichung ist der Zusammenhang zwischen der Deformationsfluktuation und der Nachgiebigkeit klar zu ersehen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Fassen wir zusammen: Experimente zeigen daß im Augenblick des Craze-auftretens die Nachgiebigkeit des Stoffes einen konstanten Wert hat, unabhängig von den Meßbedingungen. Dieses Meßergebnis läßt die Schlußfolgerung zu daß die Nachgiebigkeit als ein makroskopisch meßbares Kriterium für das Craze-auftreten betrachtet werden kann. Anschließend wurde versucht in sehr vereinfachter Weise zu zeigen daß die Erklärung und die Ursache für dieses experimentell gefundene Verhalten in den Deformationsfluktuationen zu suchen ist. Es wurde nämlich gezeigt daß die mittlere quadratische Deformationsfluktuation und die Nachgiebigkeit in direkter Beziehung zueinander stehen.

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

## О ПОЈАВИ ЗОНА ТЕЧЕЊА (CRAZING) КОД ПОЛИКАРБОНАТНИХ ФОЛИЈА

МИЛУТИН Н. ГОВЕДАРИЦА

*ИХТМ, ООУР ЦТЕ, Сектор за полимерне материјале, Добрињска 11, 11000 Београд*

Приказани су експериментални резултати испитивања појаве зона течења на примеру поликарбонатних фолија. Тако је испитан под различитим условима — на пример у огледима истезања, пузања и релаксације — утицај већег броја параметара као на пример температуре и хемијског састава на феномен зона течења. Добијени резултати су искоришћени за тестирање из литературе познатих критеријума за настанак овог типа деформације. Пошто се показало да ни један од постојећих критеријума не описује на задовољавајући начин стварно понашање материјала, то је предложен и један нови критеријум за настанак зона течења. Тај нови критеријум дат је модулом еластичности, односно попустљивошћу (реципрочна вредност модула) материјала у тренутку настанка зона течења. Поређење са резултатима експеримената је показало да овај критеријум боље од осталих описује збивања у полимеру, односно настанак зона течења.

(Примљено 1. марта 1984)

## LITERATURVERZEICHNIS

1. R. P. Kambour, *Macromol. Reviews* **7**, 1 (1973)
2. M. Ishikawa, I. Narisawa, H. Ogawa, *J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed.*, **15**, 1791 (1977)
3. M. Kawagoe, M. Kitagawa, *Ibid.* **19**, 1423 (1981)
4. A. M. Donald, E. J. Kramer, *Ibid.* **20**, 1129 (1982)
5. E. H. Andrews, P. E. Reed in "Deformation and Fracture of High Polymers" herausgegeben von H. H. Kausch, J. A. Hassel und R. I. Jaffee, Plenum Press, New York—London, 1973 S. 259
6. H. G. Olf, A. Peterlin, *J. Pol. Sci., Pol. Phys. Ed.* **12**, 2209 (1974)

7. R. P. Kambour, *J. Pol. Sci., Part A* **2**, 4159 (1964)
8. R. P. Kambour, *Appl. Pol. Symposia* **7**, 215 (1968)
9. D. G. Le Grand, *J. Appl. Pol. Sci.* **10**, 1367 (1972)
10. S. M. Aharoni, *Ibid.* **10**, 3275 (1972)
11. H. D. Andrews, *Polymer Preprints* **10**, 1110 (1969)
12. A. N. Gent, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B8**, 597 (1973)
13. O. K. Spurr, W. D. Niegisch, *J. Appl. Pol. Sci.* **6**, 585 (1962)
14. B. Maxwell, L. F. Rahm, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1988 (1949)
15. G. Menges, *Kunststoffe* **63**, 95 (1973)
16. S. S. Sternstein, L. Ongchin, *Pol. Preprints* **10**, 1117 (1969)
17. S. S. Sternstein, F. A. Myers, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B8**, (3—4), 539 (1973)
18. M. Govedarica, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 29 (1983)
19. G. Eiden, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1977
20. L. Landau, E. M. Lifschitz, „*Lehrbuch der theoretischen Physik*“, Band V, „*Statistische Physik*“, S. 194, Akademie-Verlag, Berlin 1971.

УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ  
КАРБИДОМ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИЕЙ В СИСТЕМЕ  
АЛМАЗ — ТИТАН — НИКЕЛЬ\*

ИРИНА П. КУШТАЛОВА, ЛЮБОМИР Ф. СТАСЮК

*Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев, СССР*

ДРАГАН П. УСКОКОВИЧ, СТАМЕНКА М. РАДИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

*Институт технических наук Сербской академии наук и искусства, Белград, Югославия*

(Поступило в редакцию 5 июня 1984)

В работе рассмотрен вопрос реакций в твердой фазе в системах алмаз — титан — никель, дан анализ образования и свойств карбида титана. Подробно изучено упрочнение металлической матрицы карбидом титана.

Карбиды переходных металлов являются объектом постоянного внимания и подробного исследования материаловедов, физиков, химиков и кристаллохимиков, и не только в связи с их практическим значением, но и потому, что они являются модель-материалами, при помощи которых можно получить важную информацию об электронном строении, химической связи, природе механических характеристик, изменении физических и других свойств в области гомогенности<sup>1</sup>.

Тугоплавкие карбиды, характеризующиеся высокими температурами плавления и многими другими важными физическими и физико-химическими свойствами представляют собой весьма перспективные материалы современной техники. В рамках этого, карбид титана является весьма ценным материалом, который применяется в технике резания, точения и шлифования; его часто используют в качестве компонента композиционных материалов в данной области техники.

Свойства композиционных материалов во многом зависят от их структуры. Правильный выбор компонентов и их содержания, равномерное распределение составляющих и хорошее сцепление на межфазной границе, подбор соответствующего технологического режима изготовления являются необходимыми условиями получения композиционных материалов с заданным уровнем свойств.

Разработка композиционных поликристаллических материалов на основе сверхтвердых веществ имеет ряд трудностей, связанных с их максимально высокими среди известных материалов модулями упругости<sup>2</sup>. При нормальных

\* Работа проведена в рамках сотрудничества между АН СССР и САНИ.

условиях зерна алмаза являются упругими, несжимаемыми телами и для их формоизменения необходимо приложение высоких давлений и температур.

Одним из способов снижения и повышения прочностных свойств алмазных поликристаллических материалов является введение в них переходных металлов и их карбидов. Целью настоящей работы явилось исследование формирования структуры композиционных алмазосодержащих материалов с металлической матрицей, состоящей из сплава титан — никель.

## КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ АЛМАЗ — ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Установлено, что реакция карбидообразования в системах алмаз — переходный металл обеспечивает образование переходного слоя карбида между алмазом и металлами<sup>3</sup>. Химическое взаимодействие на межфазной границе приводит к образованию прочной связи в паре алмаз — карбид, обусловленной образованием ковалентных связей между атомами углерода и атомами металла. С другой стороны, между кристаллическими решетками металла и карбида, образующегося при перестройке решетки металла, также существует прочная когерентная связь, осуществляемая атомами металла и углерода.

В качестве возможных матриц рассматривали Ni—Ti, содержащие в структуре минимальное количество интерметаллидов, приводящих к охрупчиванию, и имеющих температуру плавления не выше 1300°C, что делает возможным проводить жидкофазное спекание в области стабильности алмаза<sup>4</sup>.

### КАРБИД ТИТАНА И ЕГО СВОЙСТВА

Как показывает рис. 1 образование карбидов характерно для переходных металлов. Металлы первого переходного периода образуют, по крайней мере,

III	IV	V	VI	VII	VIII		
Sc <sub>2</sub> C ScC <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	TiC	V <sub>2</sub> C VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	Mn <sub>10</sub> C <sub>6</sub> Mn <sub>3</sub> C Mn <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> C	Co <sub>3</sub> C Co <sub>4</sub> C	Ni <sub>3</sub> C
Y <sub>2</sub> C Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub> YC <sub>2</sub>	ZrC	Nb <sub>2</sub> C NbC	Mo <sub>2</sub> C Mo <sub>4</sub> C <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	FeC	Ru	Rh	Pd
LaC <sub>2</sub>	HfC	Ta <sub>2</sub> C TaC	W <sub>2</sub> C W <sub>3</sub> C <sub>2</sub> WC	ReC	OsC	Ir	Pt

☒ Элементы, не образующие карбиды.

Рис. 1. Карбиды переходных металлов.

один карбид. Среди металлов второго и третьего периодов карбиды образуют главным образом элементы III—IV групп периодической системы. Карбиды Mn, Fe, Co и Ni являются важными компонентами сталей.

В системе Ti—C (рис. 2) существует лишь монокарбид титана с кубической гранцентрированной решеткой и широкой областью гомогенности. При этом показано<sup>5</sup> существование ближнего порядка в области C/Ti от  $\approx 0,5$  до  $\approx 0,64$  и сверхструктурной области с дальним порядком в расположении атомов углерода<sup>6</sup> при температурах ниже  $900^\circ$ .

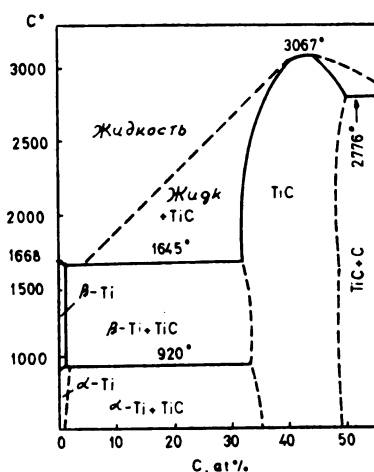


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ti—C.

Систематическое исследование растворимости и твердофазного взаимодействия тугоплавких карбидов с никелем проведено в работе 7. По данным микрорентгеноспектрального и металлографического атомов, для никеля наименьшая ширина диффузионной зоны наблюдается при взаимодействии его с карбидом и металлов IV группы (в том смысле с TiC), а наибольшая — с карбидами металлов VI группы.

Для карбидов переходных металлов характерны высокие значения микротвердости. Модель конфигурационной локализации валентных электронов удовлетворительно описывает природу изменения микротвердости как простых, так и сложных тугоплавких карбидов<sup>8</sup>. В TiC, где относительно невелик СВАСК  $d^5$ , за счет стабилизации нелокализованными электронами металла  $sp^3(s^2p^3)$  — конфигурации атомов углерода, последние приобретают наиболее высокий статистический вес. Это означает усиление жесткости и направленности связей, а следовательно, и существенное повышение барьеров Пайерса-Набарго, препятствующих движению дислокаций. При этом твердость карбида титана оказывается максимальной среди простых карбидов<sup>9</sup>.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для изучения упрочнения металлической матрицы системы карбидом титана использовали для получения образцов порошки алмаза и титана.



С целью активирования процесса взаимодействия и структурообразования кроме порошка сплава Ni—Ti использовали мелкозернистые порошки никеля. Образцы получали методами порошковой металлургии.

Для металлографического анализа применяли микроскоп „Неофот-2”. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Состав переходной зоны исследовали на микрозонде ARL с энергетическим дисперсионным спектром типа TN 2000. Микрофотографии снимались на сканирующем электронном микроскопе, входящем в комплект прибора.

Структура композитов с Ni—Ti и Ti—Ni матрицами представляет собой равномерно расположенные в металлической связке алмазные зерна. Наличие значительного количества разрушенных алмазных зерен связано, по-видимому, с низкой прочностью высокого статистического давления при спекании. Структура границы раздела алмаз-матрица, снятая при большем увеличении показывает плотное прилегание связки к зернам алмаза, переходной зоны на границе алмаз-металл не наблюдается.

Следует отметить, что твердость чистых металлов равна 1,54 и 1,76 ГПа для Ti и Ni соответственно<sup>10</sup>, и значительное повышение твердости матрицы при спекании под давлением может быть связано, как с образованием твердых растворов и интерметаллидов, так и с упрочнением при пластическом деформировании и закалкой структур при быстром охлаждении под давлением. Низкопрочные металлические матрицы обладают невысокой стойкостью против абразивного износа.

Для уменьшения абразивного износа связки в качестве твердого наполнителя использовали карбид титана.

Металлографический, микродюрметрический и микрорентгеноспектральный методы исследований не обнаруживают зерен TiC в чистом виде в матрице после прессования под давлением, тогда как общая твердость матрицы повышается до 9—9,5 ГПа, что приводит к снижению абразивного износа связки. Повышение твердости матрицы, по-видимому, связано с образованием эвтектики Ni—Ti, температура плавления которой равна 1280° и совпадает с температурами плавления сплавов, и кристаллизацией ее в мелкозернистой структуре, что подтверждается микрорентгеноспектральным анализом. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что использование в качестве твердого наполнителя порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к увеличению твердости матрицы.

Увеличение содержания TiC ведет к увеличению твердости матрицы до 10 ГПа, охрупчиванию связки и, соответственно, к увеличению износа за счет хрупкого выкрашивания и выпадения алмазных зерен.

Более высокий абразивный износ композита на Ni—Ti матрице, как показал микрорентгеноспектральный анализ (рис. 3) объясняется тем, что в контакте с алмазом по большей части находится никель или твердый раствор Ni(Ti). Появление при спекании жидкой фазы Ni(Ti) с ее низкой текучестью под давлением, не может обеспечить перераспределение компонентов связки и наличия достаточного количества титана для образования слоя TiC и осуществления алмазоудержания по всей поверхности алмазных зерен. Это приводит к слабому алмазоудержанию, расшатыванию и выпадению зерен алмаза из связки.

На границе раздела алмаз-связка в Ti—Ni матрице методом микро-рентгеноспектрального анализа обнаружены зоны обедненной титаном твер-

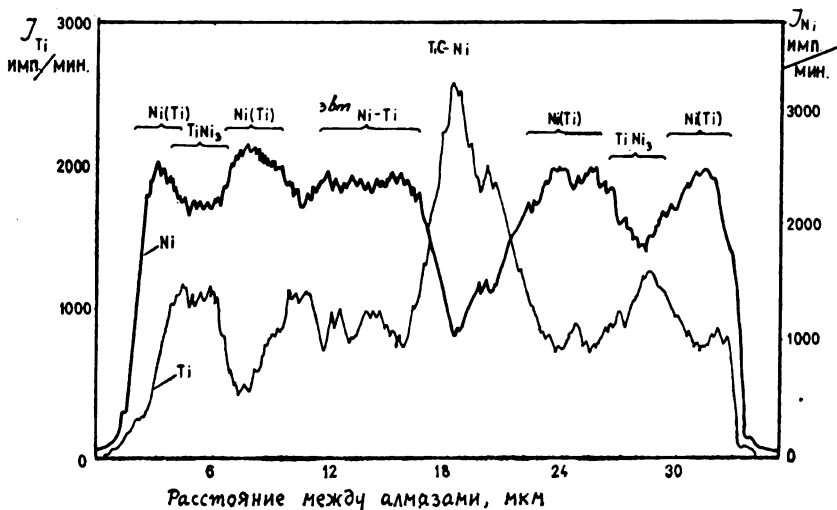


Рис. 3. Распределение элементов в Ni—Ti матрице.

дого раствора Ti(Ni) и эвтектики Ti<sub>2</sub>Ni (рис. 4). При этом слой карбида титана на границе раздела фаз не обнаруживается, хотя его образование подтверждается методом рентгенофазового анализа. Это свидетельствует о малой

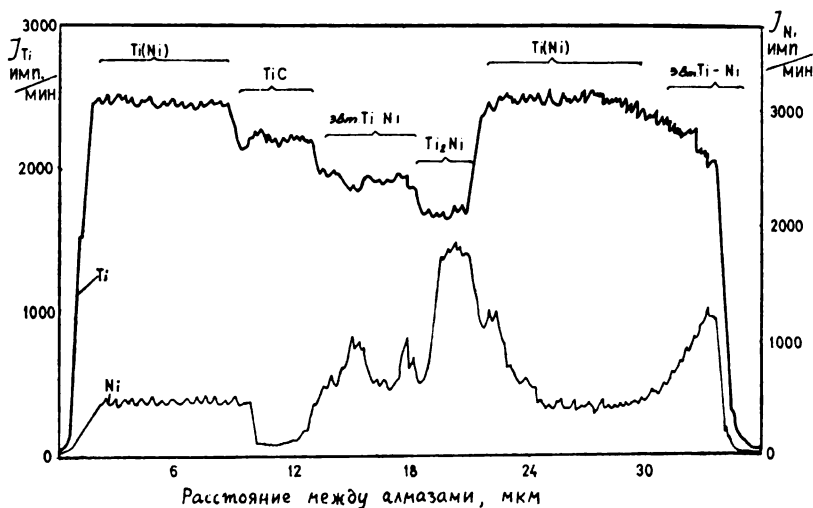


Рис. 4. Распределение элементов в Ti—Ni матрице.

толщине слоя TiC, что хорошо коррелирует с приводимой в работе 11 оптимальной шириной переходной зоны 100—500 мкм, не приводящей к уменьшению контакта.

Исследование абразивного износа композита, спеченного при различных температурах, показывает, что существует лишь очень узкая температурная зона спекания, обеспечивающая хорошее сцепление алмаза с матрицей. А именно, зона жидкофазного спекания. Спеканием при более высоких температурах приводит к сильному взаимодействию матрицы с алмазом и графитом связки. Спекание в твердой фазе не обеспечивает прочного сцепления на межфазной границе. Твердость матрицы при температурах твердофазного спекания уменьшается до 8 ГПа. Исследование образцов при увеличении 1000 обнаруживает проникновение связки в объем алмазного зерна и залечивание его дефектов (каверн, трещин), что обуславливает упрочнение зерен. Микрорентгеноспектральный и дюрOMETрический анализы включений в алмазных зернах позволили идентифицировать их состав и структуру, полностью совпадающие с составом матрицы — твердый раствор  $Ti(Ni)$  интерметаллид  $Ti_2Ni$ . Дальнейшее увеличение времени спекания приводит к снижению абразивного износа поликристаллов, что, очевидно, связано с образованием пленки  $TiC$  значительных размеров. Широкий слой  $TiC$  содержит значительное количество дефектов, снижающих его прочность и ухудшающих алмазоудержание. Кроме того, увеличение выдержки при спекании приводит к охрупчиванию связки за счет образования интерметаллидов.

Обобщая результаты экспериментальных исследований формирования структуры алмазосодержащих композиционных материалов, следует отметить, что основными условиями работоспособности указанных материалов являются образование тончайшего переходного слоя карбида титана на границе алмаз-матрица для осуществления алмазоудержания и достаточно высокая прочность и пластичность матрицы для получения минимального абразивного износа и предохранения зерен алмаза от выпрашивания.

## ВЫВОДЫ

Исследована проблема упрочнения металлической матрицы карбидом титана, благодаря реакции алмаз-титан, осуществляющейся в системе алмаз — титан — никель. Увеличение содержания  $TiC$  ведет к увеличению твердости матрицы до 10 ГПа, охрупчиванию связки и, соответственно, к увеличению износа за счет крупного выпрашивания и выпадения алмазных зерен. На границе алмаз-связка в  $Ti-Ni$  матрице методом микрорентгеноспектрального анализа обнаружены зоны обедненной титаном твердого раствора  $Ti(Ni)$  и эвтектики  $Ti_2Ni$ . При этом получается малая толщина слоя  $TiC$ , которая не приводит к уменьшению прочности контакта. Благодаря высокому статистическому весу  $sp^3$  — конфигураций в  $TiC$  его наличие в металлической матрице приводит к увеличению твердости исследуемого композиционного материала.

## SUMMARY

## HARDENING OF A METAL MATRIX BY TITANIUM CARBIDE OBTAINED BY REACTION IN THE DIAMOND — TITANIUM — NICKEL SYSTEM

IRINA P. KUSHTALOVA, LYUBOMIR F. STASYUK

*Institute of Superhard Materials of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, USSR*

DRAGAN P. USKOKOVIĆ, STAMENKA M. RADIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

The problem of hardening of a metal matrix by titanium carbide, due to the diamond-titanium reaction taking place in the diamond-titanium-nickel system was investigated. The growth of the TiC content causes an increase in hardness of the matrix up to 10 GPa, as well as an increase both in its brittleness and wear because of the escape of diamond grains from the matrix. Micro X-ray spectral analysis shows grains consisting of the Ti(Ni) solid solution and of the Ti<sub>2</sub>Ni eutectic along the diamond-matrix boundary in the Ti—Ni matrix. At this, a TiC layer of a small thickness causing no reduction of the contact strength is obtained. Owing to the large statistical weight of the sp<sup>3</sup> configuration in TiC, its existence in the metal matrix contributes to the increase in hardness of the investigated composite material.

(Received 5 June 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Г. С. Упадья, В. С. Нешпор, „Физическое материаловедение карбидов”, Наукова думка, Киев 1974
2. П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, „Спекание тугоплавких соединений”, Наукова думка, Киев 1980
3. Ю. В. Найдич, „Контактные явления в металлических расплавах”, Наукова думка, Киев 1972
4. М. Хансен, К. Андерко, „Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, Москва 1962
5. J. Billingham, P. Bell, M. Lewis, *Acta Cryst.* **A28**, 602 (1972)
6. P. Bell, M. Lewis, *Phil. Mag.* **24**, 1247 (1971)
7. Г. В. Самсонов, „Смачиваемость и поверхностные свойства твердых тел”, Наукова думка, Киев 1972
8. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, „Электронная локализация в твердом теле”, Наука, Москва 1976
9. В. Н. Еременко, Э. И. Толмачева, *Порошковая мет.*, Акад. Наук У ССР. No. 2, 30 (1961)
10. „Физико-химические свойства элементов”, Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова, Наукова думка, Киев 1965, с. 808
11. „Композиционные материалы с металлической матрицей”. Под ред. К. Крейдера, Машиностроение, Москва 1978, с. 503.



РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ В СИСТЕМЕ  
АЛМАЗ — КАРБИД ТИТАНА — ХРОМ ПОД ВЫСОКИМ  
ДАВЛЕНИЕМ\*

ЛЮБОМИР Ф. СТАСЮК, ИРИНА П. КУШТАЛОВА

*Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев, СССР*

ДРАГАН П. УСКОКОВИЧ, ИЛИЯ КРСТАНОВИЧ, СТАМЕНКА М. РАДИЧ  
и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

*Институт технических наук Сербской акад емии наук и искусств, Белград, Югославия*

(Поступило в редакцию 5 июня 1984)

В работе проведено исследование спекания системы алмаз — карбид титана — хром под давлением 4,3—7 ГПа, при температурах 600—1800°C. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при этом происходит образование карбида  $Cr_3C_2$  через стадии образования низших карбидов  $Cr_{23}C_4$  и  $Cr_7C_3$ .

Разработка композиционных материалов на основе сверхтвердых веществ представляет ряд трудностей, связанных с их максимально высокими среди известных веществ модулями упругости. При нормальных условиях зерна алмаза являются упругими, несжимаемыми телами. Для их формоизменения и получения прочных связей между зернами необходимо приложить очень высокие давления (до 10 ГПа) и температур (до 2000°C).

Одним из способов закрепления алмазных зерен в композиционном материале является использование химических сил связи. Протекание реакции карбидообразования в системах алмаз - переходный металл обеспечивает образование прочных связей на границах алмаз-карбид и карбид-металл, обусловленных образованием ковалентных связей между атомами углерода в алмазе и карбиде и ковалентно-ионных связей между атомами углерода и атомами металла<sup>1</sup>. Наличие прочных связей на границах алмаз-карбид и карбид-металл дает возможность создавать материалы с металло-карбидной матрицей, удерживающей зерна алмаза, что в свою очередь позволяет снизить технологические параметры спекания алмазных композиционных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию в течение процесса спекания взаимодействия алмаза с одним из наиболее активных карбидообразующих металлов — хромом при высоких давлениях и температурах. Для установления влияния жидкой фазы на процесс карбидообразования использовалась наиболее легкоплавкая в системах переходный металл - тугоплавкий карбид — эвтектика карбид титана - хром.

\* Работа проведена в рамках сотрудничества между АН СССР и САНИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Образцы получали спеканием в камере типа „тороид“ при давлениях 4,3 и 7 ГПа и температурах 600—1800° (с интервалом 100°). Исследования проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре „ДРОН-3“ в  $\text{CuK}\alpha$  излучении при скорости счетчика 2°/минуту. Использовались микропорошки алмаза марки АСМ 3/2, обладающие значительной удельной поверхностью.

На рентгенограммах, снятых от шлифов спеченных образцов, пики уширены и размыты, поэтому съемку проводили на порошках после дробления образцов в ступке. Идентифицирование образующихся фаз проводили, используя в качестве эталонов исходные компоненты и соответствующие карбиды, обработанные при тех же давлениях и температурах.

Содержание металла выбирали для заполнения объема прессовки, исходя из предпосылки укладки зерен алмаза под давлением в плотной упаковке, что отвечает 30 об. % пор. Порошок хрома (марки ПХСМ, содержание  $\text{Cr}$ —96,5%) отмучивали в дистиллированной воде до размеров зерен порядка нескольких микрон. Карбид титана, полученный методом псевдоплавания, разделяли на центрифугах на фракции и использовали зерна размером 2 мкм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В системе алмаз-хром под давлением 4,3 ГПа взаимодействие начинается при температуре 800°. На рентгенограмме появляются линии отражения плоскостей (420), (422), (531), (440), (644), карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и линии (311), (401), (202), (800) и (10.0.0) карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (рис. 1). Наиболее интенсивная линия карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (333) совпадает с линией алмаза (111), а линия  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  — (422) накладывается на наиболее сильную линию карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  — (202), что не дает возможности оценить относительное содержание этих карбидов в образце. Интенсивность линий хрома уменьшается незначительно, что говорит о малом количестве образовавшихся карбидов.

При температуре 900° начинается образование карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  на рентгенограмме (рис. 1) появляются линии отражения плоскостей (112) и (301). Количество карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  практически не изменяется, содержание хрома уменьшается незначительно. По-видимому,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  образуется при насыщении углеродом низших карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Интенсивный рост карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в процессе спекания начинается с температуры 1000°; содержание хрома при этом значительно уменьшается. Линии низшего по содержанию углерода карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  на рентгенограмме при этой температуре полностью исчезают. Повышение температуры спекания до 1100° приводит к интенсификации реакции карбидообразования. На рентгенограмме наблюдаются все линии  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , а линии хрома на больших углах отражения почти исчезают. При температуре спекания 1200° карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  существует еще в смеси с низшим карбидом  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Однако уже при 1300° наблюдается только однофазный карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , а хром рентгенографически не обнаруживается. Протекание процесса образования  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  под давлением через стадии образования низших карбидов хорошо согласуется с данными работы 2, где стадийный рост карбида наблюдается при атмосферном давлении и температурах 950—1050°.

Согласно диаграмме состояния углерода<sup>3</sup> температура 1300° при давлении 4,3 ГПа лежит в области стабильности графита, однако графитизации

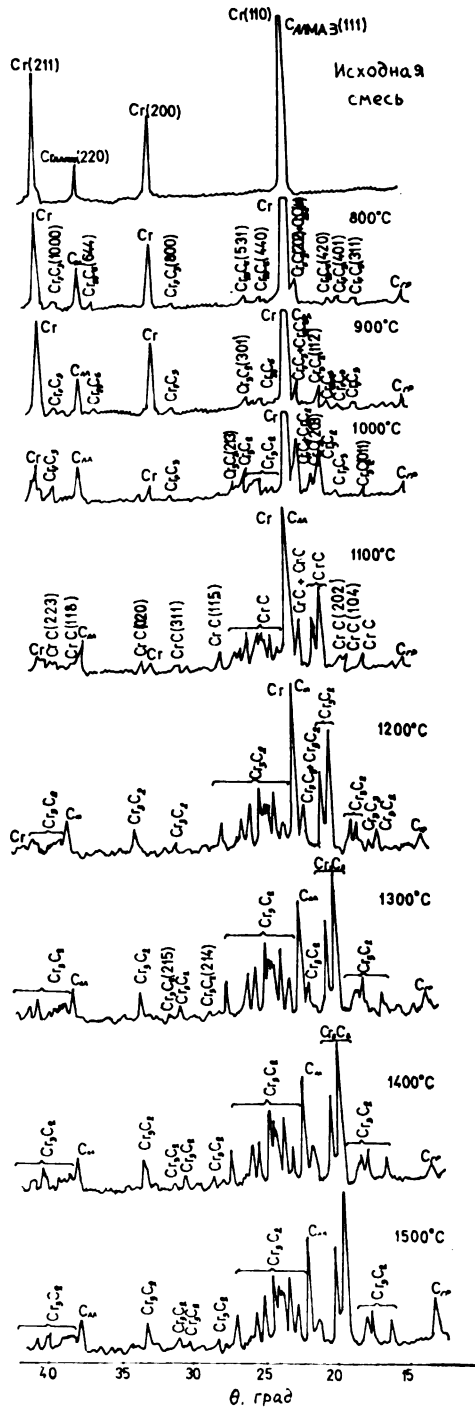


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов реакции в системе алмаз-хром при давлении 4,3 ГПа и времени 2 мин.



алмаза не наблюдается. Это объясняется тем, что процесс обратного превращения алмаза является диффузионным<sup>4</sup> и времени выдержки 2 мин недостаточно для образования значительного количества графита. Процесс графитизации и как его следствие уменьшение интенсивности пиков алмаза наблюдается при температуре спекания 1500° (рис. 1). Увеличение давления до 7 ГПа при этой температуре подавляет графитизацию алмаза и несколько снижает интенсивность пиков карбида, что объясняется замедлением диффузионных процессов с ростом давления<sup>5</sup>. При температуре спекания 1600° под давлением 7 ГПа реакция карбидообразования практически заканчивается и дальнейшее повышение температуры вплоть до 1800° не приводит к изменению вида рентгенограмм.

Протекание реакции карбидообразования в течение процесса спекания во времени характеризуется интенсивным взаимодействием в первые минуты процесса и дальнейшим его затуханием, что объясняется быстрым образованием карбида на межфазной границе и уменьшением скорости реакции при диффузии компонентов через промежуточный слой. Образование  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  идет одновременно с образованием низших карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Влияние жидкой фазы на процесс взаимодействия исследовали используя эвтектику карбид титана-хром (плавящуюся при 1100° при аморфном давлении) при равном соотношении компонентов. При температурах спекания ниже плавления эвтектики взаимодействие протекает также как в системе алмаз-хром. Реакция начинается при 800° и идет через стадию образования низших карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (рис. 2). Карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  начинает появляться при 900° и значительное количество его наблюдается уже при 1000°. При температуре появления эвтектики — 1100° (при атмосферном давлении) взаимодействие активизируется, однако незначительно, что объясняется повышением температуры плавления веществ под давлением.

Значительное активирование процесса спекания из-за реакции карбидообразования наблюдается при температуре 1200° с появлением жидкой фазы. На рентгенограмме присутствуют только линии однофазного карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и содержание его достигает максимума (рис. 2). Ускорение процесса карбидообразования объясняется повышением скорости диффузии в жидкости, наблюдавшемся под давлением также и в системе графит-титан<sup>4</sup>.

Повышение температуры спекания до 1300° при давлении 4,3 ГПа не приводит к увеличению содержания  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , однако ведет к графитизации алмаза (рис. 2). При таких же давлениях и временах выдержки в твердофазной системе алмаз-хром графитизация алмаза наблюдается при 1500°. Такое значительное снижение температуры графитизации связано, по-видимому, с каталитическим влиянием расплавов карбидообразующих металлов на процесс графитизации алмаза<sup>6</sup>.

Период решетки карбида титана несколько уменьшается уже при температурах начала взаимодействия (табл. I), что обусловлено остаточными сжимающими деформациями и совпадает с изменением периода решетки карбида титана при спекании под давлением. Начиная с 1200° период решетки  $\text{TiC}$  значительно уменьшается, что связано с образованием твердого раствора карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в карбиде титана<sup>7</sup>. При температуре спекания 1300°, согласно работе 7, содержание  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  достигает 4 мас %, а уменьшение период решетки  $\text{TiC}$  составляет 0,001 нм.

ТАБЛИЦА I. Изменение периода решетки карбида титана в процессе спекания в системе алмаз — карбид титана — хром (давление 4,3 ГПа, время 2 мин).

a	Исходн. 20°C, 0,1 МПа	°C					
		800	900	1000	1100	1200	1300
нм	0,4326	0,64323	0,4323	0,4321	0,4320	0,4316	0,4308

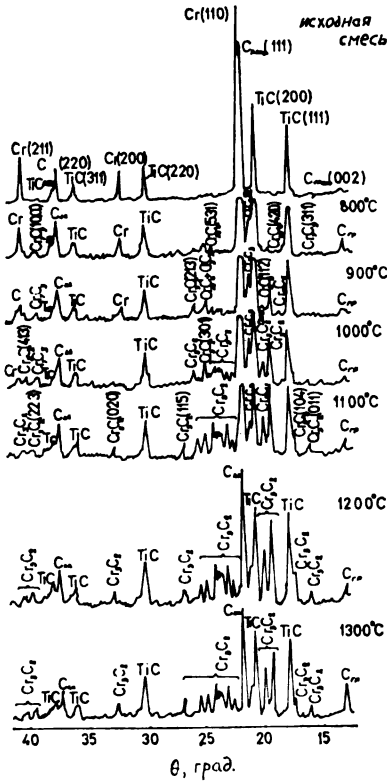


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов реакции в системе алмаз-карбид титана-хром при давлении 4,3 ГПа и времени 2 мин.

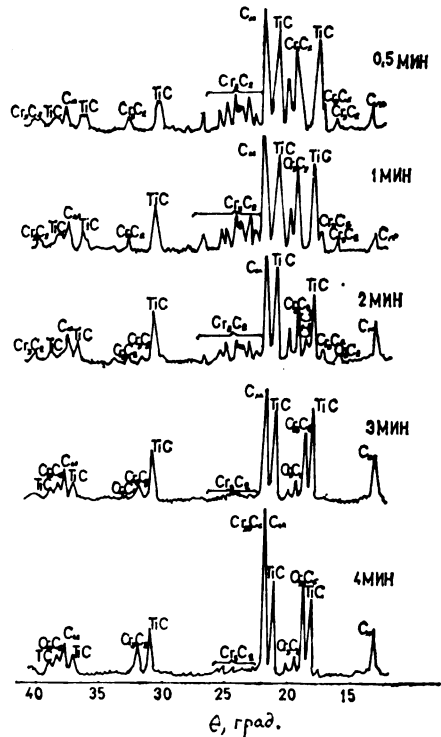


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов реакции в системе алмаз-карбид титана-хром при давлении 7 ГПа и температуре 1500°C.

Реакция образования карбида  $Cr_3C_2$  при температуре спекания 1500° и давлении 7 ГПа завершается практически за пол-минуты нагрева и увеличение длительности нагрева до 1 мин не изменяет содержания  $Cr_3C_2$  (рис. 3). Образование карбида хрома из расплава в течение 1 мин находится в хорошем согласии с результатами работы 8, где карбид титана образовался при пропитке алмазных порошков меднотитановыми сплавами за 1 мин. В работе 9 кубический карбид кремния образуется при нагреве смеси алмазов и кремния в интервале температур 450—1500° (что выше температуры плавления кремния) и давлении 6 ГПа в течение 1 мин, и увеличение времени незначительно повышает количество карбида.

Однако при более длительных изотермических выдержках ( $>2$  мин) наблюдается уменьшение интенсивности пиков карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , появление карбидов  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и увеличение содержания графита при постоянном количестве алмаза (рис. 3). Это по-видимому связано с процессом перитектического плавления образовавшегося карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . При метастабильной кристаллизации расплава, обусловленной высокой скоростью охлаждения под давлением, кристаллизуются низшие карбиды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Относительное содержание карбидов в образце однако трудно установить, так как наиболее сильная линия  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  — (202) накладывается на сдвигающуюся в сторону меньших углов дифракции линию (200) карбида титана. В то же время линия (333) карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  накладывается на линию (111) алмаза.

Одновременно с процессом растворения карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и кристаллизацией его в виде низших карбидов наблюдается растворение  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в карбиде титана, о чем свидетельствует уменьшение периода решетки  $\text{TiC}$  (табл. II). Согласно данным работы 7 предельная растворимость  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в карбиде титана при температурах 1400 и 1500° составляет 8 и 18 мас %, соответственно, период решетки  $\text{TiC}$  при этом равен 0,4283 и 0,4260 нм, что хорошо коррелирует с результатами настоящей работы.

ТАБЛИЦА II. Изменение периода решетки титана (нм) с увеличением времени спекания в системе алмаз — карбид титана — хром (давление 7 ГПа).

°C	мин				
	0,5	1	2	3	4
1400	0,4320	0,4318	0,4312	0,4291	0,4273
1500	0,4315	0,4301	0,4261	0,4248	0,4246

Таким образом, в результате проведенных исследований спекания установлено, что в системе алмаз-хром под давлением 4,3 ГПа взаимодействие начинается при 800°. Образование карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  идет через стадии образования низших карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Появление жидкой фазы в системе алмаз - карбид титана - хром значительно активизирует реакцию карбидообразования. Реакция карбидообразования идет с большой скоростью в первые минуты нагрева, а затем замедляется за счет диффузии углерода через образовавшийся слой карбида. При высоких температурах жидкая фаза обуславливает растворение  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и кристаллизацию его в виде низших карбидов хрома. Результаты настоящего исследования могут быть использованы при разработке инструментальных композиционных материалов.

## ВЫВОДЫ

Исследовано твердофазное взаимодействие алмаза с одним из наиболее активных карбидообразующих металлов — хромом, а также жидкофазного спекания в системе алмаз - карбид титана - хром. Образцы получали в камере типа „тороид” при давлениях 4,3—7 ГПа, при температурах 600—1800°C. Исследования проводили методом рентгенофазового анализа. Установлено,

что образование  $Cr_3C_2$  идет через стадии образования низших карбидов  $Cr_{23}C_8$  и  $Cr_7C_3$ ; появление жидкой фазы значительно активизирует реакцию карбидообразования. Реакция карбидообразования идет с большой скоростью в первые минуты нагрева, а затем замедляется за счет диффузии углерода через образовавшийся слой карбида.

## SUMMARY

## REACTIVE SINTERING IN THE DIAMOND — TITANIUM — CHROMIUM SYSTEM UNDER HIGH PRESSURE

LYUBOMIR F. STASYUK, IRINA P. KUSHTALOVA

*Institute of Superhard Materials of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, USSR*

DRAGAN P. USKOKOVIĆ, ILIJA KRSTANOVIĆ, STAMENKA M. RADIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

The solid-state interaction of diamonds with one of the most active carbide-forming metal, chromium, was investigated. Attention was also paid to the study of sintering in the presence of a liquid phase in the diamond — titanium carbide — chromium system. The samples were obtained in a Toroid type chamber at pressures from 4.3 to 7 GPa at temperatures 600—1800°C. The analysis was performed by X-ray diffraction. It was established that the formation of  $Cr_3C_2$  is preceded by stages of formation of lower carbides such as  $Cr_{23}C_8$  and  $Cr_7C_3$ . It was noticed that the occurrence of a liquid phase considerably accelerates the formation of carbides. This reaction is very rapid at the beginning of heat treatment and slows down afterwards due to diffusion of carbon through the formed carbide layer.

(Received 5 June 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. P. Kushtalova, M. M. Ristić, in "Sintering and Related Phenomena", ed. by G. C. Kuczynski, Plenum Press, New York 1984
2. Т. Я. Косолапова, „Карбиды”, Металлургия, Москва 1968
3. F. P. Bandy, *J. Chem. Phys.* **38**, 631 (1963)
4. А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич, „Фазовые превращения в углероде и нитриде бора”, Наукова думка, Киев 1979
5. Л. Ф. Стасюк, П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, В. Н. Ткач, О. Н. Кайдаш, *Физ. Техн. Высоких Давлений* No. 11, 13 (1983)
6. А. В. Ножкина, Взаимодействие алмаза с металлами при изготовлении и эксплуатации алмазного инструмента, Тезисы докладов международного семинара „Сверхтвердые материалы”, т. I, Наукова думка, Киев 1971, с. 221
7. A. Carter, *J. Inst. Met.* **83**, 481 (1955)
8. А. А. Семерчан, Ж. Г. Маликова, В. П. Моденов, С. Г. Нуждина, *ДАН СССР* **220**, 78 (1975)
9. Г. Б. Бокий, А. И. Волков, В. М. Зубков, *Ibid.* **181**, 1100 (1968).



## LOCALIZATION AND MICROKINETIC MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF SODIUM BICARBONATE

VESELINKA M. GALOGAŽA

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade,  
Yugoslavia*

(Received 24 April 1984)

By observing of partially reacted crystals of sodium bicarbonate, after a selective leaching of the reaction product, it was established that the thermal degradation homothetically advances from the surface to the particle centre. By electron microscopy it was found that the start of the surface reaction consists of an appearance of pits of very regular radii and distances between centres of them, which is different from the final structure of sodium carbonate. Two assumptions on the possible mechanism of this reaction are presented.

When investigating the topochemical mechanism of the thermal decomposition of solid substances, the basic approach consists of determining the kinetic law for the rate of these reactions. But, as it is known, the formal kinetic law does not provide a guarantee that the reaction truly takes place according to the mechanism that was supposed while deriving the given equation. Sometimes it is not certain, even on the basis of the applicability of some kinetic equations upon the given data, that one might conclude that the reaction of thermal dissociation is really of a topochemical character. It may occur that the reaction takes place in the whole mass of substance, similarly to homogeneous reactions, which may be the consequence of the forming of molten mass during certain degradation steps, although the degradation in its total course may be presented by equations which are valid for topochemical processes. On the other hand, in some cases it was confirmed that the reaction was of a topochemical character, but that it might be described by various laws which are valid for homogeneous reactions. That is why during the past years, in the course of investigating this type of reaction, efforts were being directed towards following the true changes in crystals during the course of reaction. These changes were followed by optical and physical methods that enable direct insight on the localization of the reaction and the way of spreading and growth of the reaction zones, with efforts to connect these occurrences to the form of the obtained kinetic expressions.

The purpose of this work consisted in determining the real topochemical character of the thermal decomposition of sodium bicarbonate. For the reaction of sodium bicarbonate particles of various sizes in vacuum, it was found<sup>1</sup> that the following kinetic law holds

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt$$

where:  $x$  — degree of conversion,  $k$  — rate constant and  $t$  — time corresponding to the homothetic shift of the narrow front which moves into the solid particle at a constant linear rate. As part of the denoted investigations, efforts were made to present the initial reaction period on the outer surface and also an attempt to explain the microkinetic mechanism of the reaction from the obtained results was made.

## PROCEDURE AND RESULTS

The thermal decomposition of the particles of sodium bicarbonate was carried out at constant temperature, at a pressure of 2 kPa, in such a way that the sample was in a small basket hung on a quartz spiral in an evacuated column that was placed into a thermostat. The course of the reaction, and also the final degree of conversion were determined by reading the position of the end of the spiral.

By this method the crystals of sodium bicarbonate reacted to a different extent at a temperature of 105.2°C, after which their structure was identified by optical and electron microscopy.

The first thing noted by optical microscopy is the steady dimming of all the crystal planes of the same degree of conversion. Totally transparent crystals of sodium bicarbonate become, even at a small degree of conversion, evenly dimmed by the solid reaction product, which is seen under the microscope as a light yellow colouring of the crystal planes. As the reaction proceeds the colouring becomes more intensive until brown, which corresponds approximately to a degree of conversion of 0.50.

The mechanically crushed crystal, previously reacted to a conversion degree of 0.29, was examined under a microscope. Various parts of such a crystal retain the initial degree of opacity, while certain ones represent totally transparent small particles, which is proof that the interior of the crystal before crushing is completely unreacted and presents pure sodium bicarbonate.

In Figure 1 it may be seen that larger particles present an aggregate of more regular, fused crystals, and that the reaction occurs on the surface of particular crystals of the aggregate, and not only on the outer surface of the whole particle, which is also expressed in the found kinetic behaviour of particles of various size<sup>1</sup>.

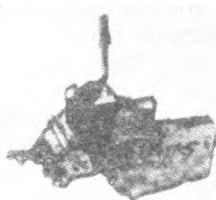


Fig. 1. View of a partially reacted  $\text{NaHCO}_3$  particle

Parallel to this observation, a selective leaching of partially reacted sodium bicarbonate particles was carried out. The crystals of sodium bicarbonate which

reacted during the reaction in vacuum over various periods, were exposed to a gradual humidifying process by exposing to air for a few days. During the course of this process the following changes occurred. By adsorbing moisture, the sodium carbonate present in these samples slowly changes to higher hydrates, and then to a saturated solution which, under the influence of the surface tension on the interface solution - solid sodium bicarbonate and solution-air, shrinks into drops at various places on the crystal and crystallizes gradually as a stable sodium carbonate monohydrate. These places, that represent aggregates of small, rhombic crystals of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , under the microscope are distinctly darker than the surface of sodium bicarbonate. The surface of the crystals of sodium bicarbonate of various degrees of conversion, after leaching the present sodium carbonate, is presented in Fig. 2. The larger or smaller aggregates of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystal, depending on the degree of conversion, and transparent unreacted particle cores can clearly be seen.

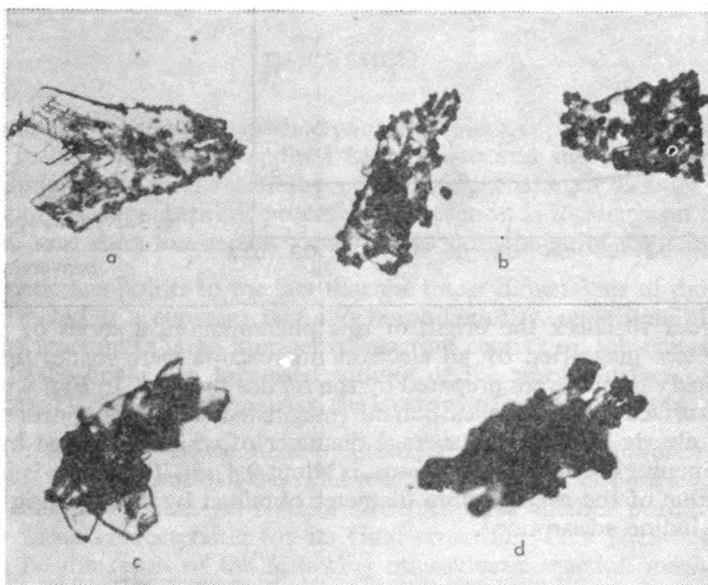


Fig. 2. View of  $\text{NaHCO}_3$  particles of various degrees of conversion after selective leaching. a)  $x=0.07$  b)  $x=0.14$  c)  $x=0.29$  d)  $x=0.46$

This experiment of "baring" the unreacted core by selective leaching of the solid reaction product represents the next proof of the localization of the reaction on the surface and gradual advancement of the narrow front which moves into the solid particle.

Determinations of the specific surface of sodium carbonate formed during the course of the thermal decomposition of sodium bicarbonate of various degrees of conversion, were carried out by a modified method by iodine adsorption from solution<sup>2</sup>. Results have shown a peculiar phenomenon of very large sodium carbonate specific surface at the start of the reaction. As an illustration in Fig. 3 a graphical representation of the dependence of the sodium carbonate specific surface upon the degree of conversion is given, as is an enlarged diagram for the initial



reaction period. It was noted that this surface area suddenly diminishes with an increase in the degree of conversion and then tends to a constant value.

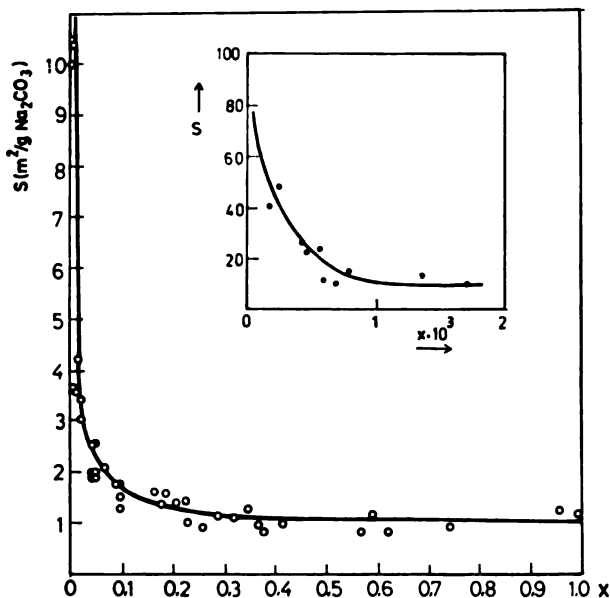


Fig. 3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  specific surface as a function of the degree of conversion.

In order to check the origin of this phenomenon, a series of photographs of the surfaces magnified by an electron microscope were made, for which the photographed samples were prepared by the replica method. In Fig. 4 which represents the surface of sodium carbonate (magnified 47000 $\times$ ), pores of irregular shapes can clearly be seen, the average diameter of which, obtained by measuring the noted openings in various directions, is about  $0.4 \mu\text{m}$ . This value is in agreement with the value of the average pore diameter obtained by determining the specific surface by iodine adsorption<sup>2</sup>.



Fig. 4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  surface (magnified 47000 $\times$ )

In Fig. 5 (magnified 47000 $\times$ ), representing a photograph of a part of the surface of sodium bicarbonate of a very small degree of conversion, distinct circular pore openings of quite small diameters ( $9.7 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ) may be seen. Besides,

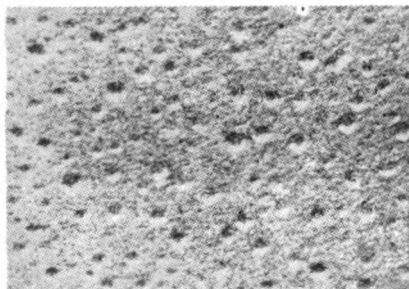


Fig. 5.  $\text{NaHCO}_3$  surface at the beginning of the reaction (magnified 47000  $\times$ ).

the distribution of these openings on the crystal surface is very regular; the average distance between the pore centres is about 0.3  $\mu\text{m}$ .

### DISCUSSION

The results obtained by the method of optical microscopy: by direct observation of partially reacted crystals of sodium bicarbonate and the same crystals after selective leaching of the solid reaction product, present without a doubt a proof of the character of the topochemical process. The reaction is localized on the surface of the crystal, and then the narrow front moves into the solid particle.

The kinetic law points to the fact that the linear dimensions of the unreacted core are contracted at a constant rate and homothetically, regardless of the cause of this way of reacting (a large number of reaction centres on the surface, the fast growth of surface nuclei, an increased activity of the whole surface of the solid reactant in regard to the rest of the mass, the isotropy of conducting heat, etc.).

Photographs of the surface made by means of an electron microscope indicate the fact that the final structure of the solid reaction product is not formed immediately on the reaction surface. At first, a structure with smaller pore openings is formed than those characteristic for its final structure. This phenomenon may, theoretically, be the result of the following microkinetic reaction mechanisms on the reaction surface.

a) Particular places on the crystal surface, the locations of which are a result of the regular distribution of surface energy, have totally reacted to sodium carbonate. In this process pores are formed which correspond to the formed mass of sodium carbonate (the theoretical ratio of pore surface to sodium carbonate surface is 0.91). This mass of sodium carbonate would be distributed around the pore centres as it is shown in the scheme (Fig. 6a). With advancement of the reaction in the surface layer these openings become larger, and when the neighbouring masses of formed sodium carbonate during the course of the reaction begin to touch, under mass and gas pressure unordered of sodium carbonate are formed, with the fusion of existing pore openings and the formation of larger ones.

This representation may be quantitatively illustrated taking into consideration the distances read off the photographs in the following way. When the surface layer belonging to one pore opening ( $0.09 \mu\text{m}^2$ ) reacts, the pore diameter in this

instant would be  $0.234 \mu\text{m}$ . However, there would be contact sooner between neighbouring layers of the reaction product encircling each corresponding pore, in the moment when the diameter of the opening becomes  $0.207 \mu\text{m}$ , so that further reaction must bring about an accumulation and redistribution of the sodium carbonate mass with fusion of particular openings into one pore. It can be calculated

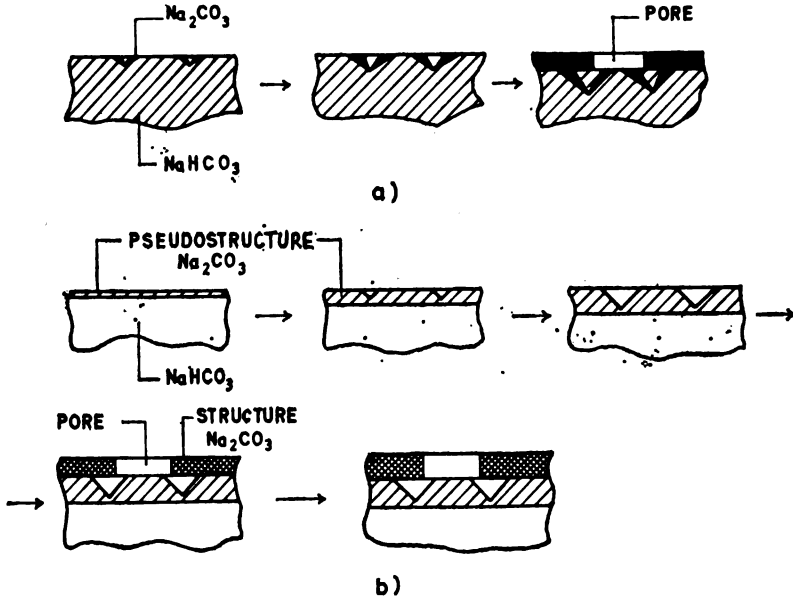


Fig. 6. Schematic representation of the start of the reaction of the thermal degradation of  $\text{NaHCO}_3$ . a) Model of the final structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . b) Model of the pseudostructure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

that by the fusion of three pores of the average diameters of  $0.234 \mu\text{m}$ , corresponding to the maximum degree of conversion on the surface, one pore of the diameter  $0.405 \mu\text{m}$  which corresponds to the real average pore diameter of the real structure of sodium carbonate would be formed.

b) The total structure at the beginning of the reaction represents the pseudostructure of the reaction product of lesser density ( $1.388 \text{ g/cm}^3$ ) than the normal sodium carbonate density ( $2.533 \text{ g/cm}^3$ ). The initial formation of micropores, depressions in the pseudostructure, is a result of inner tensions which appear during the transformation of sodium bicarbonate to sodium carbonate and cause the regular distribution of dislocations and later of pores, at distances corresponding to the most stable energy distribution. Thus, as the reaction advances, a gradual transformation of the pseudostructure to the real structure occurs with an increase in its density, followed by pore formation and an increase in their diameters. The layer with the pseudostructure will, during the course of the reaction, constantly move deeper into the interior of the crystal, leaving behind the final structure of sodium carbonate.

This way of reacting is presented schematically in Fig. 6b. Regarding the denser distribution of openings on the surface, in other words the lesser distances

between pore centres than those in the final product, a fusion of several pores into an opening would occur.

In the course of the advancement of the reaction, the layer with smaller pores, corresponding to a larger specific surface of sodium carbonate, is smaller and smaller in regard to the layer with final pores of larger diameter, which is reflected on the smaller and smaller found average specific surfaces of sodium carbonate, to almost constant values.

### ИЗВОД

## ЛОКАЛИЗАЦИЈА И МИКРОКИНЕТИЧКИ МЕХАНИЗАМ ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА НАТРИЈУМ-БИКАРБОНАТА

ВЕСЕЛИНКА М. ГАЛОГАЖА

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд*

Посматрањем делимично прореагованих кристала натријум-бикарбоната директно под микроскопом као и кристала после селективног лужења производа реакције, утврђено је да термичка разградња хомотетично напредује од површине ка центру честице. Помоћу електронског микроскопа је нађено да се отпочињање реакције на површини састоји у стварању отвора веома правилног пречника и растојања центара, за разлику од коначне структуре натријум-карбоната, на основу чега су изнете две претпоставке о могућем микрокинетичком механизму ове реакције.

(Примљено 24. априла 1984)

### REFERENCES

1. V. M. Galogaža, M. V. Mitrović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 211 (1979)
2. V. M. Galogaža, M. V. Mitrović, *Hem. Ind.* **33**, 364 (1979).



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

Le Bulletin de la Société chimique Beograd public 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 ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглишком, немечком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следуюћем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллара США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска 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. ČANIĆ, 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. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIJOČ, 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 I. VEJIČKOVIĆ

## САДРЖАЈ

<i>И. Д. Холцлајтнер-Антићковић</i> : Транспорт масе и густина честица у термичкој плазми (Преглед) . . . . .	499
* <i>И. Гујман, А. В. Теодоровић и Ж. Бујарчић</i> : О неким тополошким формулама за укупну $\pi$ -електронску енергију бензенондних молекула . . . . .	521
* <i>А. М. Ел-Наџар, И. М. Исмаил, М. Р. Захер и М. Х. Ел-Хаким</i> : Синтеза нових деривата 5-хлоро- и 5-бромосалицилне киселине са сулфониламинокиселинама и њихова антимикробна активност . . . . .	527
* <i>И. Брејовец, А. Делџац, М. Максимовић и З. Биненфелд</i> : Антидотска активност фенолихидроксииминоетилпиридина <i>in vitro</i> . . . . .	533
* <i>С. Д. Петровић, Н. Д. Стојановић, В. Е. Вајс, Н. Л. Кобиларов и О. К. Стојановић</i> : Синтеза неких нових N-моносупституисаних амида фенолсирћетне киселине <i>М. Н. Говедарица</i> : О појави зона течења (crazing) код поликарбонатних фолија . . . . .	537 545
* <i>И. П. Кушићалова, Л. Ф. Сијасјук, Д. П. Ускоковић, С. М. Радић и М. М. Ристић</i> : Очвршћавање металне матрице карбидом титана, насталог у систему дијамант — титан — никал . . . . .	555
* <i>Л. Ф. Сијасјук, И. П. Кушићалова, Д. П. Ускоковић, И. Крстићковић, С. М. Радић и М. М. Ристић</i> : Реакционо синтеровање у систему дијамант — титан-карбид — хром под високим притиском . . . . .	563
* <i>В. М. Галогоџа</i> : Локализација и микрокинетички механизам термичког разлагања натријум-бикарбоната . . . . .	571

\* На страном језику

## CONTENTS

* <i>I. D. Holclajtner-Antunović</i> : Mass transport and particle density in thermal plasma (Review) . . . . .	499
<i>I. Gutman, A. V. Teodorović and Ž. Bugarić</i> : On some topological formulas for total $\pi$ -electron energy of benzenoid molecules . . . . .	521
<i>A. M. El-Naggar, I. M. Ismail, M. R. Zaher and M. H. El-Hakim</i> : Synthesis of some new 5-chloro- and 5-bromosalicylic acid — sulphonylamino acid derivatives and their antimicrobial activity . . . . .	527
<i>I. Bregovec, A. Deljac, M. Maksimović and Z. Binenfeld</i> : <i>In vitro</i> antidotal activity of phenylhydroxyiminoethyl pyridines . . . . .	533
<i>S. D. Petrović, N. D. Stojanović, V. E. Vajs, N. L. Kobilarov and O. K. Stojanović</i> : Synthesis of some new N-monosubstituted phenylacetamides . . . . .	537
** <i>M. N. Govedarica</i> : On the craze behaviour of polycarbonate foils . . . . .	545
*** <i>I. P. Kushićalova, L. F. Stasyuk, D. P. Uskoković, S. M. Radić and M. M. Ristić</i> : Hardening of a metal matrix by titanium carbide obtained by reaction in the diamond — titanium — nickel system . . . . .	555
*** <i>L. F. Stasyuk, I. P. Kushićalova, D. P. Uskoković, I. Krstanić, S. M. Radić and M. M. Ristić</i> : Reactive sintering in the diamond — titanium — chromium system under high pressure . . . . .	563
<i>V. M. Galogaza</i> : Localization and microkinetic mechanism of thermal decomposition of sodium bicarbonate . . . . .	571

\* In Serbo-Croatian, \*\* In German, \*\*\* In Russian

mys. se.

Srpsko hemisko drustvo.

QD  
1  
577

UDC 54:66

GHDBAX 49 (10) 579-654 (1984)

YU-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 10 NO



PHYSICAL SCIENCE

APR 27 1985

LIBRARY



БЕОГРАД

1984



*Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва, Хемијског 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 широкова штампана часописа покренут је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине*

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 350, за пензионере 200 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 2.000 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. 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. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШЕЋИПАНОВИЋ

### ОБАВЕШТЕНЈЕ AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, **svi članci treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

## РАВНОТЕЖА ПАРА — ТЕЧНОСТ АСОСОВАНИХ СИСТЕМА

ЈЕЛЕНКА В. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ и  
БОЈАН Д. БОРЂЕВИЋ

*Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494,  
11001 Београд*

(Примљено 10. јула 1984)

### Увод

Теорије идеалних асосованих раствора

Моделу фазне и хемијске равнотеже у парној и течној фази

Корелисање равнотежних података асосованих система

Закључак

### УВОД

Савремена истраживања теорије течног стања су усмерена и на одређивање особина неидеалних смеша, полазећи од особина њихових конституената. Истраживања у овој области се састоје у развијању термодинамички конзистентних модела који су погодни како за генерисање тако и за интерполацију или екстраполацију равнотежних података. У новије време развија се термодинамика равнотеже фаза пара — течност која узима у обзир фазну и хемијску равнотежу. Преглед објављених радова указује да у овој области постоје значајни проблеми који још увек нису решени. Нарочито су недовољно проучени системи са реакцијом асоцијације у обе фазе.

Класични радови из теорије течног стања се углавном односе на растворе са конституентима чији су молекули неполарни и сферични<sup>1-13</sup>.

Већина теорија идеалних раствора претпоставља потпуну мешљивост молекула. Код јако неидеалне смеше, оваква претпоставка доводи до озбиљних грешака. Теорија непотпуне мешљивости доводи до концепта локалних састава код смеша.

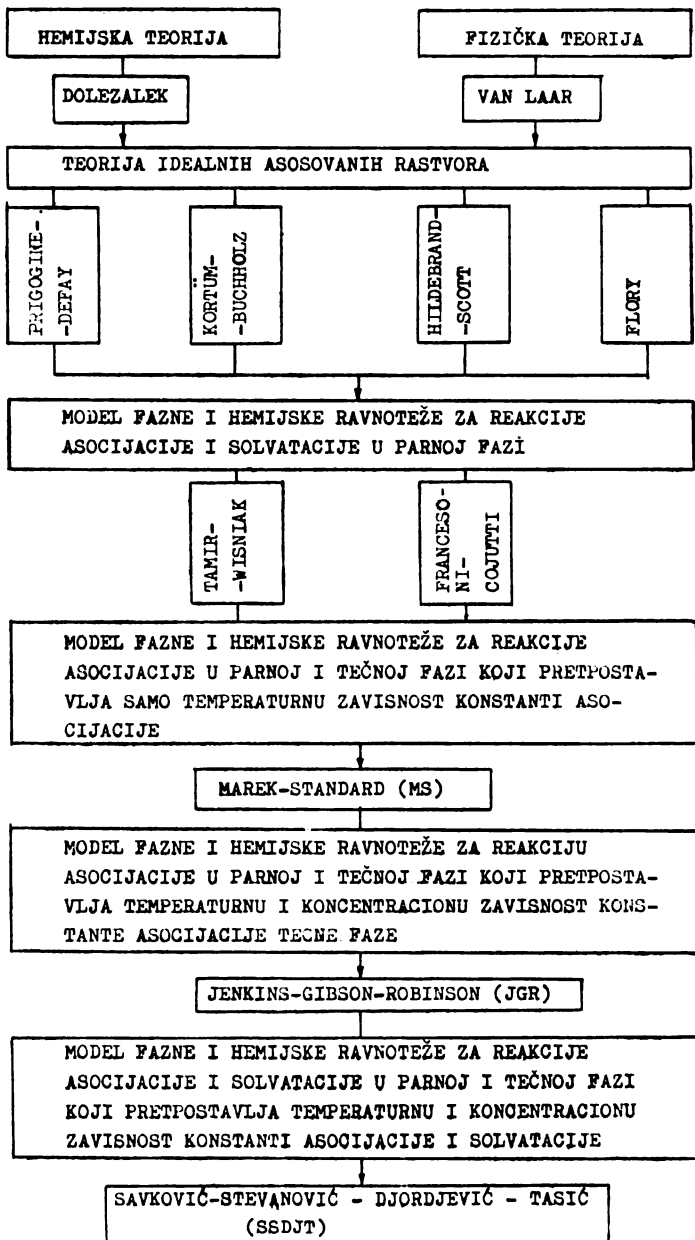
Физичка теорија раствора van Laar-а претпоставља да нема хемијских реакција у растворима и да сва одступања од идеалног понашања потичу од међумолекуларних сила<sup>14</sup>. Хемијска теорија раствора Dolezalek-а<sup>15</sup> постулира да сва одступања од идеалног понашања раствора потичу од формација и деструкција хемијских врста, претпостављајући равнотежу асоцијације и дисолвације.

Опште узевши и физичке и хемијске силе се морају узети у обзир при савременом проучавању термодинамичких особина раствора са сложеним интеракцијама.

С обзиром на то, овај рад даје критички преглед праваца развоја теорија асосованих система, које разматрају ефекте и физичких и хемијских сила.

## ТЕОРИЈЕ ИДЕАЛНИХ АСОСОВАНИХ РАСТВОРА

Развој теорије идеалних асосованих раствора (види слику 1), према којој се ефекти комплекса различитих величина и облика занемарују дали



Сл. 1. Развој теорија и модела асосованих система

су Kortüm, Prigogine и Flory<sup>16-21</sup> и Hildebrand и Scott<sup>22</sup>. Kehiaian и коаутори<sup>23-27</sup> проучавали су детаљно смеше типа  $A+B+AB$ ,  $A+A_1+B$  и Mecke-Kempfer-ове типове асоцијације  $A+A_2+A_3+\dots+A_r+B$ . Такође је важно поменути радове Sarolea-Mathot<sup>28</sup> на типу асоцијације  $A+B+AB$  и McGlashan-Rastogi<sup>29</sup> и Rastogi-Girdhar<sup>30</sup> на типу асоцијације  $A+AB+AB_2$ . Значајна испитивања бинарних раствора, који садрже два типа комплекса, извели су McGlashan и Rastogi, испитујући термодинамичке особине система  $p$ -диоксан — хлороформ<sup>29</sup>.

Постоје бројна теоријска и експериментална испитивања термодинамичких величина које се односе на бинарне система са алкохолима<sup>31-45</sup>. Многи истраживачи су третирали водоничну везу алкохола као велике линеарне полимерне комплексе. Овде треба истаћи радове које су дали Goggeshall и Sair<sup>39</sup>, Gineed<sup>40</sup>, Kretshmer и Wiebe<sup>41</sup>, Sarolea<sup>28</sup>, Tobolsky и Thach<sup>44</sup>, Wiehe<sup>45</sup> и Nagata<sup>46</sup>.

Једна од карактеристика већине теорија идеалних асосованих раствора је да користе више равнотежних константи за водоничне везе. Статистичка теорија асосованих раствора, узима у обзир два главна ефекта асоцијације развијену топлоту и смањење броја могућих оријентација асосованих молекула<sup>28</sup>. Sarolea-Mathot<sup>28</sup> је проучавао термодинамичке и спектроскопске особине асосованих раствора. Узео је у обзир ентропије мешања комплекса користећи једначину Guggenheim-а<sup>47</sup>. На основу релација које је извео Sarolea-Mathot<sup>28</sup>, Kehiaian и Sosnokowska-Kehiaian<sup>24</sup> су проучавали термодинамичке допунске функције једначина идеалних смеша типа  $A+B+AB$ . Kehiaian је извео једначине реакционих линија за асосоване системе типа  $A+B+A_1B_1$ <sup>25</sup>.

Релације које је извео Kehiaian за прорачун константе асоцијације из допунских функција, H. Wolff са коауторима је применио на системе метил-етил- $n$ -пропил- и диметиламин —  $n$ -хексан и метанол —  $n$ -хексан<sup>48,49</sup>.

Термодинамичке особине раствора алкохола у засићеним угљоводонцима су описали Wiehe и Bagley<sup>34</sup> помоћу двопараметарске Flory-Huggins-ове једначине<sup>12,13</sup>. Wiehe и др.<sup>45</sup> је проширио модел Wiehe и Bagley на тернерне смеше алкохола са неасосованом компонентом. Nagata<sup>46</sup> је проширио теорију Wiehe и Bagley на широк опсег смеша алкохола са неасосованим компонентама.

#### МОДЕЛИ ФАЗНЕ И ХЕМИЈСКЕ РАВНОТЕЖЕ У ПАРНОЈ И ТЕЧНОЈ ФАЗИ

Marek и Standart<sup>50,51</sup> су развили релације фазне и хемијске равнотеже за асоцијацију у обе фазе, парној и течној, док већина аутора<sup>52-59</sup> при овим разматрањима игнорише асоцијацију течне фазе. Тако на пример Francesoni-Trevisoi-Cojutti<sup>52,53</sup> и радови Tamir-Wisniak<sup>54,56</sup> разматрају реакцију асоцијације само у парној фази. Marek и Standart су у поменутиим радовима развили фазну и хемијску равнотежу за реакцију асоцијације у парној и течној фази. За константе асоцијације у парној и течној фази претпоставили су да су једнаке константама асоцијације чисте асосоване супстанце и самим тим да су функције само од температуре.

$$K = K_T(T) \quad \text{и} \quad k = k_{T,x}(T)$$

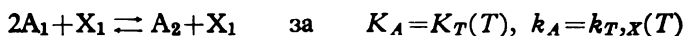
Међутим, у течној фази спектроскопска мерења показују да је константа асоцијације функција и састава<sup>64</sup>.

Jenkins и Gibson-Robinson (JGR) су модификовали модел течне фазе Marek-а и Standart-а претпостављајући да је константа асоцијације у течној фази функција температуре и састава асоцијата у смеси<sup>64-66</sup>. За константу асоцијације у парној фази претпоставили су да је једнака константи асоцијације чисте асосоване компоненте.

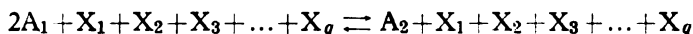
$$K = K_T(T) \quad \text{и} \quad k = k_{T,X}(T, X)$$

Jenkins и Gibson-Robinson су обрађивали бинарне системе сирћетне киселине са толуолом, водом и алкохолима, где сирћетна киселина асосује у обе фазе. Они су разматрали равнотежу реакције димеризације до почетка естерификације. При томе су занемарили димеризацију и полимеризацију алкохола у раствору као и солватационе ефекте воде.

Савковић-Стевановић, Тасић и Ђорђевић су JGR модел применили на бинарне системе сирћетна киселина — ароматични угљоводоници<sup>67-71,79</sup> у којима егзистира следећа реакција асоцијације:

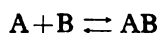
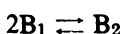
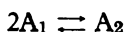


У радовима<sup>72-74</sup> изведено је проширење JGR модела на вишекомпонентне системе у којима једна компонента асосује у обе фазе, дефинишући систем реакције асоцијације



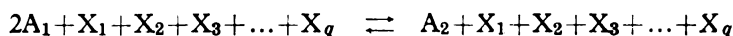
за  $K_A = K_T(T)$  и  $k_A = k_{T,X}(X, T)$ .

Савковић-Стевановић, Ђорђевић и Тасић (SSDJT) су развили нов модел за обраду равнотежних података за системе који садрже хомогене асоцијате и комплексе, односно у којима се одиграва реакција асоцијације и солватације<sup>75-78</sup>:



за  $K_{A,B,AB} = K_T(T)$  и  $k_{A,B,AB} = k_{T,X}(X, T)$ .

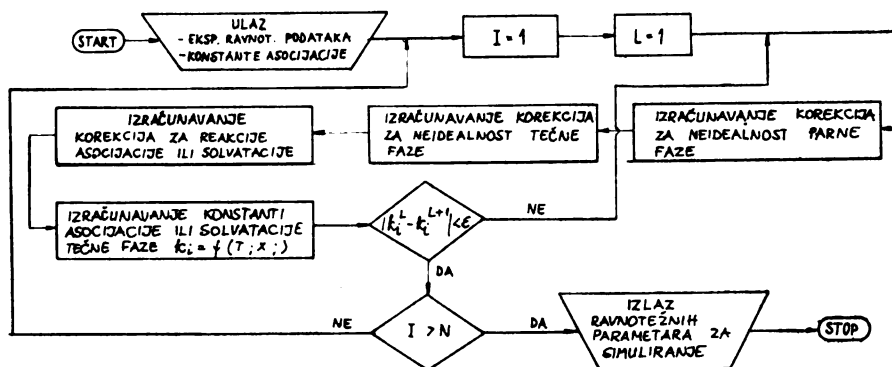
Модел SSDJT је проширен на вишекомпонентне системе<sup>75,76,78</sup> за реакције асоцијације:



за  $K = K_T(T)$  и  $k_{A,B,AB} = k_{T,X}(X, T)$ .

Алгоритам за обраду равнотежних података развијен је за бинарне<sup>75-77</sup> и вишекомпонентне системе<sup>75,76,78</sup> у којима две компоненте асосују у обе фазе, при чему се одвијају реакције асоцијације и солватације. Имајући у виду сложеност наведених модела, на слици 2 је дата општа логичка веза свих

физичких и хемијских феномена које треба узети у обзир при успостављању модела асосованих система.



Сл. 2. Блок шема алгоритма за кибернетско проучавање асосованих система

Показани кибернетски алгоритам указује и на могућности даљег проширења и развоја модела асосованих система. Универзалност кибернетског алгоритма се огледа у томе што се са различитим спецификацијама њиме могу обухватити сви једноставнији напред разматрани модели.

### КОРЕЛИСАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ПОДАТАКА АСОСОВАНИХ СИСТЕМА

Коефицијенти активности у асосованим системима који се израчунавају на бази модела фазне и хемијске равнотеже, како је то дато у претходном одељку, се екстремно тешко корелишу. Тешкоће при корелисању условљене су сложености понашања асосованих система и бројем компонената у смешама, што је довело до потребе за применом већег броја корелационих модела: као што су општи облици Wohl-a<sup>80</sup>, van Laar<sup>14,81</sup>, Margules<sup>82</sup> и Schatcher-Hamer<sup>83</sup>, Wilson-a<sup>86</sup>, NRTL<sup>87</sup> и UNIQUAC<sup>88</sup>. Orye и Prausnitz<sup>84</sup> су показали да се Wilson-ова једначина може употребити за корелисање равнотежних података пара-течност различитих раствора укључујући растворе алкохола са алифатичним угљоводонцима.

Wiehe и др. су успешно предсказали тернерну равнотежу пара-течност из одговарајућих бинарних комбинација<sup>45</sup> помоћу NRTL једначине<sup>87</sup> и Wilson-ове једначине<sup>86</sup> за системе алкохола са неасосованим растварачем.

Nagata и Kawamura<sup>88,89</sup> су користили UNIQUAC једначине Abrams-а и Prausnitz-a<sup>90</sup> и показали да оне добро репрезентују особине асосованих раствора алкохола у засићеним угљоводонцима<sup>88</sup> и растворе алкохола са неасосованом активном компонентом<sup>89</sup>.

Sowistowski и Pilavakis<sup>91</sup> су помоћу Margules-ове једначине предсказивали особине четворокомпонентног система сирћетна киселина — метанол — метилацетат — вода.

Jenkins и Gibson-Robinson<sup>64</sup> су са успехом користили Wilson-ову, NRTL и UNIQUAC једначине за корелисање изотермских података система толуол-сирћетна киселина. У радовима<sup>85,66</sup> Jenkins и Gibson-Robinson за корелисање

бинарних система сирћетна киселина — вода и сирћетна киселина — алкохоли користе Wilson-ову и NRTL једначину.

Савковић-Стевановић, Тасић и Ђорђевић су користили корелационе једначине Margules-a, van Laar-a, Scatchard-Hamer, Wilson-a и NRTL за корелисање смеше сирћетне киселине са ароматичним угљоводоникима<sup>67-74</sup>. При томе су се NRTL једначине показала као најпогодније, за испитивање системе.

NRTL корелационе једначине су се показале успешним и за корелисање система сирћетне киселине са водом и пропионском киселином<sup>75-79</sup>.

### ЗАКЉУЧАК

Резултати овога рада приказују досадашње путеве развоја теорије асосованих система и указују на нове трендове развоја.

Даљи развој теорије асосованих система вероватно ће ићи у правцу развоја ригорознијих модела који узимају у обзир фазну и хемијску равнотежу у обе (парној и течној) фази. Што се тиче врсте асосованих система који ће се испитивати, будући тренд ће с једне стране више водити рачуна о сложености реакције које обухватају ефекте асоцијације или солватације, а с друге стране ће зависити и од примене оваквих система као на пример у екстрактивној и азеотропној дестилацији.

### ОЗНАКЕ

- $A_1$  — мономер прве асосоване компоненте
- $A_2$  — димер прве асосоване компоненте
- $X_1, X_2, \dots, X_q$  - неасосована компонента
- $B_1$  — мономер друге асосоване компоненте
- $B_2$  — димер друге асосоване компоненте
- $K$  — константа асоцијације парне фазе
- $k$  — константа асоцијације течне фазе
- $x$  — састав течне фазе, молски удели
- $T$  — температура К

\*

Аутори се захваљују Заједници науке Србије и Технолошко-металуршком факултету из Београда на делимичном финансирању овог рада.

### ИЗВОД

Приказан је развој термодинамичких теорија и модела асосованих система. Дат је преглед термодинамичких конзистентних једначина за корелисање равнотежних података пара-течност асосованих смеша. С обзиром на сложеност асосованих система, развијен је кибернетски алгоритам за симулирање њиховог реалног понашања. Рад указује и на нове трендове у изучавању асосованих раствора.

## S U M M A R Y

## VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF ASSOCIATED SYSTEMS

J. B. SAVKOVIĆ-STEVANOVIĆ, A. Ž. TASIĆ and B. Đ. ĐORĐEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494,  
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The development of thermodynamic theories and models of associated systems is presented. The review of thermodynamic consistent equations for vapour-liquid equilibrium data of associated mixtures reduction is given. Having in view the complexity of associated systems, a cybernetic algorithm is developed for simulation of their real behaviour. The paper also points to new trends in the study of associated solutions.

(Received 10 July 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 66 (1929)
2. R. L. Scott, *J. Phys. Chem.* **62**, 136 (1958)
3. R. L. Scott, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **5**, 43 (1956)
4. M. L. McGlashan, *Chem. Soc. (London) Ann. Rep.* **59**, 73 (1962)
5. K. C. Shao, G. D. Seider, *A. I. Ch. E. J.* **7**, 598 (1961)
6. E. A. Guggenheim, „*Mixtures*”, Oxford University Press 1952
7. E. A. Guggenheim, „*Applications of Statistical Mechanics*”, Oxford University Press, 1966
8. C. A. Eckert, *Dissertation*, University of California, Berkeley 1964
9. N. Thorp, R. L. Scott, *J. Phys. Chem.* **60**, 670 1441 (1956)
10. I. M. Croll, R. L. Scott, *Ibid.* **62**, 954 (1958)
11. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942)
12. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **9**, 440 (1941); *Ann. N. D. Acad. Sci.* **43**, 1 (1942)
13. P. J. Flory, „*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, 1953
14. J. J. van Laar, *Z. Phys. Chem.* **72**, 723 (1910)
15. F. Z. Dolezalek, *Phys. Chem.* **64**, 727 (1908)
16. G. Kortüm, H. Buchholz — Meisheimer, „*Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten*”, Chap. 3, Springer Verlag, Berlin 1952
17. I. Prigogine, R. Defay, „*Chemical Thermodynamics*”, chap. 26, Longmans, Green and Co. London 1954
18. I. Prigogine, V. Mathot, A. Desmyter, *Bull. Soc. Chim. Belges* **58**, 547 (1949)
19. I. Prigogine, A. Desmyter, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1137 (1951)
20. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **12**, 425 (1944)
21. I. Prigogine, R. Defay, „*Chemical Thermodynamics*”, John Wiley and Sons, New York 1965
22. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, „*The Solubility of Nonelectrolytes*”, 3rd ed., Dover Publications New York 1964
23. H. Kehiaian, *Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim.* **11**, 153 (1963)
24. H. Kehiaian, K. Sosnokowska-Kehiaian, *Ibid.* **11**, 549 (1963)
25. H. Kehiaian, *Ibid.* **12**, 323 (1964)
26. H. Kehiaian, *Ibid.* **13**, 425 (1965)
27. H. Kehiaian, A. Treszczanowicz, *Bull. Soc. Chim. France* 1561 (1969)
28. L. Saroléa-Mothot, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 8 (1953)



29. M. L. McGlashan, R. P. Rastogi, *Ibid.* **54**, 496 (1958)
30. R. P. Rastogi, H. L. Girdhar, *Proc. Nat. Inst. Sci., India* **28**, 470 (1962)
31. J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **20**, 1526 (1952)
32. J. A. Barker, F. Smith, *Ibid.* **22**, 375 (1954)
33. H. Renon, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* **22**, 299 (1967)
34. I. A. Wiehe E. B. Bagley, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **6**, 209 (1967)
35. И. Немеш, Н. Н. Угарова, О. Добиш, *Ж. физ. хим.* **41**, 1050 (1967)
36. R. W. Haskell, H. B. Hollinger, H. C. Van Ness, *J. Phys. Chem.* **72**, 4534 (1968)
37. E. Hala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, „*Vapour-Liquid Equilibrium*” 2nd ed., Pergamon Press, Oxford 1967
38. E. Hala, I. Wicheterle, J. Polak, T. Boublik, „*Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressure*”, Pergamon Press, Oxford 1968
39. N. D. Coggeshall, E. L. Saier, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5414 (1951)
40. R. Ginell, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **60**, 521 (1955)
41. C. B. Kretshmer, R. Wiebe, *J. Chem. Phys.* **22**, 1697 (1954)
42. E. W. Lassettre, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1383 (1937)
43. R. Mecke, *Z. Elektrochem.* **52**, 107 (1948)
44. A. V. Tobolsky, R. E. Thach, *J. Colloid Sci.* **51**, 2660 (1929)
45. I. A. Wiehe, S. Dorai, C. G. Rader, A. Candrasekhar, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 901 (1971)
46. I. Nagata, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **107**, 39 (1977)
47. E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. London A* **183**, 203 (1944)
48. H. Wolff, H. E. Höppel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 710 (1968)
49. H. Wolff, E. Wolff, *Ibid.* **72**, 98 (1968)
50. J. Marek, *Collection C zech. Chem. Commun.* **20**, 1074 (1954)
51. J. Marek, G. Standart, *Ibid.* **20**, 1490 (1955)
52. R. Francesoni, C. Trevisoi, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1331 (1971)
53. R. Francesoni, A. Cojutti, *Ibid.* **26**, 1341 (1971)
54. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **30**, 335 (1975)
55. A. Tamir, J. Wisniak, *Ibid.* **31**, 625 (1976)
56. J. Wisniak, A. Tamir, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 253 (1977)
57. H. L. Ritter, H. J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 757 (1945)
58. K. H. Nothangel, D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process. Design Develop.* **12**, 25 (1973)
59. E. W. Johnson, I. K. Nash, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 547 (1950)
60. C. Tsonopoulos, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. J.* **1**, 273 (1970)
61. I. Nagata, S. Yasuda, *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 399 (1975)
62. J. R. Barton, C. C. Hsu, *J. Chem. Eng. Data* **14**, 184 (1969)
63. R. Carta, S. Pernini, R. De Santis, *Ibid.* **24**, 101 (1979)
64. J. D. Jenkins, i M. Gibson-Robinson, *Chem. Eng. Sci.* **32**, 931 (1977)
65. J. D. Jenkins, M. Gibson-Robinson, *CHISA'78, Paper, El. 4. Prague, August, 1978*
66. J. D. Jenkins, i M. Gibson-Robinson, „*Distillation 79*” Vol. 1., 1.1/17 3rd Int. Symp. London, April, 1979
67. J. Савковић-Стевановић, *Докторска дисертација*, ТМФ, Београд, (1981)
68. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, *VI Sastanak kemičara Hrvatske, Zagreb* 1979
69. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, *Chem. Eng. Sci.* **32**, 1491 (1982)
70. J. Savković-Stevanović, B. Đorđević, A. Tasić, *CHISA'81, paper E. 3. 6, Prague* 1981
71. J. Савковић-Стевановић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 439 (1983)
72. J. Савковић-Стевановић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, *XXIV Савешовање хемичара СР Србије*, Београд 1982, *Гласник Хем. друштва Београд* **47**, С 126 (1982).

73. J. Savković-Stevanović, A. Tasić, B. Đorđević, *3rd Austrian-Italian-Yugoslav CEC*, Graz, Austria, 1982, Vol. I, p. 239,
74. J. Савковић-Стевановић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, 447 (1983)
75. J. Савковић-Стевановић, Б. Ђорђевић, А. Тасић, *XXV Савезно вање хемичара СР Србије*, Београд 1983, *Гласник Хем. друштва Београд* **48**, С (1983)
76. J. Савковић-Стевановић, Б. Ђорђевић, А. Тасић, *VII Југословенски Конгрес за хемичку технологију и хемију*, VI—49, Нови Сад 1983
77. J. Savković-Stevanović, B. Đorđević, A. Tasić, *CHISA'84*, paper Y 6.22, No. 742, Prague, 1984
78. J. Савковић-Стевановић, Б. Ђорђевић, А. Тасић, у припреми за штампу
79. J. Савковић-Стевановић, Б. Ђорђевић, А. Тасић, у припреми за штампу
80. K. Wohl. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42**, 215 (1946)
81. J. J. van Laar, *Z. Phys. Chem.* **83**, 599 (1913)
82. M. Margules, *Sitzber, Akad. Wiss. Wien, Math-Nat.* **104**, 1243 (1895)
83. G. Scatchar, W. J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1805 (1935)
84. R. V. Orye, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.* **57**, 18 (1965)
85. J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, J. P. O'Connel, „*Computer Calculation of Multi-component Vapour-Liquid Equilibria*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1967
86. G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964)
87. H. Renon, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.* **8**, 413 (1969)
88. D. Abrams, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 116 (1975)
89. I Nagata, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **107**, 39 (1977)
90. I. Nagata, Y. Kawamura, *Chem. Eng. Sci.* **34**, 601 (1979)
91. H. Sawistowski, P., P. Pilavakis, *J. Chem. Eng. Data* **27**, 64 (1982)
92. J. M. Prausnitz, T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, J. P. O'Connel, „*Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*”, Prentice — Hall 1980.



WHOLLY AROMATIC POLYAMIDE-HYDRAZIDES. III.  
 THERMAL STABILITY AND DEGRADATION BEHAVIOUR OF  
 POLY[4-(TEREPHTHALOYLAMINO)BENZOIC ACID HYDRAZIDE]

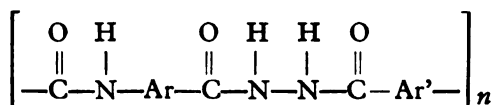
PETAR R. DVORNIĆ

Department of Polymeric Materials, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Dobrinjska  
 11, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 14 June 1984)

Thermal stability and degradation behaviour of poly[4-(terephthaloylamino) benzoic acid hydrazide] (PTABH) samples of different molecular weights ( $\bar{M}_w$  of 5000, 9000 and 26,500, respectively) was investigated in helium, nitrogen and air by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. With exception of the 150—280°C temperature range, where two lower molecular weight samples showed significant weight losses which were most probably due to hydrogen bonded N,N-dimethylacetamide, all of the investigated samples behaved similarly regardless of their respective molecular weights. This finding seems to indicate that structural building blocks responsible for high temperature polymer properties are their characteristic atomic groups, such as aromatic nuclei and amide linking bonds in the case of PTABH, and 1,3,4-oxadiazolyl rings, aromatic nuclei and amide groups in the case of poly(amide-1,3,4-oxadiazoles), rather than longer chain segments. The results obtained for high molecular weight sample were further compared with those previously published in the literature. It could be observed that unusually large differences existed between the values reported for cyclodehydration reaction of polymer hydrazine bonds in different reports, so that certain characteristic temperatures differed between them by as much as 70—80°C. Analysis of the respective works led to conclusion that the observed differences could very probably arise from different hydrazine bond conformations which could have been present in the respective samples and that, in accordance to some earlier results reported for the polyhydrazide family, these could have originated from different histories of the investigated samples.

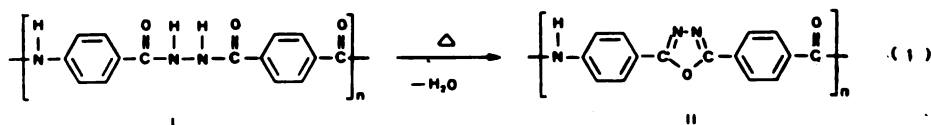
One of the important and potentially very useful properties of the entire class of wholly aromatic polyamide-hydrazides is certainly their characteristic behaviour at elevated temperatures which leads to materials of pronounced thermal stability in inert as well as in oxidative atmospheres<sup>1</sup>. A general structural formula of these polymers could be written as follows:



where: Ar and Ar' most often stand for *p*-phenylene or *m*-phenylene aromatic nuclei.

First investigations in this field were performed by Culbertson and Murphy<sup>2</sup> and later by Preston, Black and Hofferbert<sup>3</sup>, who described the thermal stability

and degradation behaviour of a number of different polyamide-hydrazides and among them particularly those of the parent polymer of the series: poly[(4-terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide] PTABH (I). Their results, which were obtained by use of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), showed that at temperatures between 240° and 350°C these polymers underwent a thermo-chemical transformation, into the corresponding poly(amide-1,3,4-oxadiazoles), PAODZ (II), as shown in Reaction 1, and also that the PAODZ products, which on further heating remained stable until about 470°, could be rightfully classified among the highly thermally stable linear polymers.



The reasons responsible for such stability of these polymers are expected to originate primarily from their chemical structure, which, as can be seen from II, is composed of building units generally known to be highly resistant towards increased temperatures, such as: amide groups and aromatic and 1,3,4-oxadiazolyl rings<sup>4</sup>. In addition to this, their high temperature stability is also expected to be further enhanced by their considerable crystallinity<sup>1,5</sup>, which should be promoted by establishment of strong hydrogen bonding between the amide groups of the neighbouring chain segments.

Consequently, it follows from the preceding, that the PAODZ repeating units may be considered as very desirable chemical structures especially in the field of materials of which increased resistance towards high temperatures is required. With respect to this, and since it was indicated by the previous workers in this field<sup>2,3</sup>, that the cyclodehydration reaction of polyamide-hydrazides occurred on controlled heating with practically quantitative yields of PAODZ products, it followed that such thermal treatment could become a very useful route to preparation of these highly thermally stable polymers<sup>5</sup>, or perhaps to syntheses of their lower molecular weight oligomers which could possibly be further used as suitable building blocks for incorporation in other macromolecular structures.

Controlled preparation and properties of the wholly aromatic polyamide-hydrazides have for some time been a subject of extensive investigations in this author's laboratories<sup>6-8</sup>. Among these, particular attention was devoted to the lower molecular weight PTABH homologues, which in the form of  $\alpha,\omega$ -diamines could represent very useful difunctional „monomers” for synthetic purposes in condensation polymerization reactions<sup>8</sup>. Consequently, a point of interest within these investigations was the thermal stability and degradation behaviour of the lower molecular weight amide-hydrazide oligomers, and among these especially those of the products with  $\bar{M}_w$  in the vicinity of 7000, which was earlier determined to correspond to the chain length critical for the onset of entanglement coupling in these materials<sup>7</sup>. For that reason, TGA and DSC studies were performed in air as well as in helium on PTABH samples with  $\bar{M}_w$  of 5000 and 9000, respectively. This paper describes the results thus obtained and compares them with those corresponding to what could be referred to as high molecular weight PTABH polymer with  $\bar{M}_w$  of 26500.

## EXPERIMENTAL

*p*-Aminobenzhydrazide (ABH). Commercially available product (Cambrian Chemicals, Gt. Britain) was recrystallized from boiling ethanol, and its purity was determined by elemental analysis <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and melting point. Elemental analysis: Calcd. for C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O: C, 55.62%; H, 6.00%; N, 27.80%. Found: C, 55.28%; H, 5.92%; N, 25.08%. <sup>1</sup>H NMR in DMSO-d<sub>6</sub>, δ: -NH<sub>2</sub>, 5.59 ppm (s); =N-NH<sub>2</sub>, 4.43 ppm (s); -CON-H, 10.12 ppm (s); aromatic, 6.67 ppm (d) (J, 8 cps) and 7.70 ppm (d) (J, 8 cps). M.P., 220–221°C.

*Therephthaloyl chloride* (TCl). Commercially available product (Fluka, Switzerland) was recrystallized prior to use from *n*-hexane which had previously been dried and distilled from CaH<sub>2</sub>. Elemental analysis: Calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 47.33%; H, 1.99%; Cl, 34.92%. Found: C, 48.05%; H, 2.11%; Cl, 35.30%. <sup>1</sup>H NMR in acetone-d<sub>6</sub>, δ: 7.60 ppm (s). M.P., 82–83°C.

*N,N*-dimethylacetamide (DMA). Technical grade solvent was dried for 48 h over BaO, followed by two hour reflux and distillation under reduced pressure. The fraction which boiled at 58–59°/1.5 kPa was collected and stored over molecular sieves before use.

*Preparation of PTABH samples.* The procedure used for this preparation was essentially based upon the earlier described viscometrical monitoring method for controlling the course of polycondensation reactions<sup>6</sup>. To a 150 ml one-necked, round bottomed flask, to which a capillary glass viscometer (*R* = 0.1 cm; *l* = 8.6 cm) was connected, equipped with a Teflon coated stirring bar and placed into a crushed ice-water cooling bath, 1.631 g (10.8 mmol) of ABH and 120 ml of dry DMA were added. Stirring was started and ABH was allowed to completely dissolve. When the solution was cooled to between 0 and 4°, 1.08 g (5.32 mmol) of solid TCl was added and allowed to react for about 0.5 h. After this period, first measurement of the reaction mixture's viscosity was performed to yield capillary flow time of 14.3 s for the achieved molar ratio of the two reacting monomers *r* = 0.493 (where: *r* = mmol TCl/mmol ABH). This monitoring procedure was carried on throughout the entire polycondensation reaction, at the end of which *r* was equal to 1.04 and the reaction mixture capillary flow time reached 2116 s and ceased to increase any further. At that point, the obtained highly viscous solution was poured, with constant stirring, into a ten times larger volume of methanol, and the white polymer (sample A), which precipitated immediately, was isolated by filtration through a sintered glass funnel. The product was dried, to constant weight, for 24 h in a vacuum oven heated to 78°. The two low molecular weight samples (C and B) were isolated during the course of this reaction when the reaction mixture capillary flow times were 65 and 135.3 s, respectively, and were further precipitated filtered off and dried in the same way. After precipitation in methanol, filtration and drying\*, intrinsic viscosities of these samples, as determined in DMA at 20 ± 0.5°, were: 0.660, 1.081 and 2.677 dl/g, for C, B and A, respectively, which according to the equation:  $[\eta] = 5.16 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.84}$ <sup>6</sup>, corresponded to the weight average molecular weights of 5000, 9000 and 26500. Consequently, since it was already shown that the PTABH chain length critical for the onset of entangled behaviour in DMA solution, corresponded to  $\bar{M}_w$  of about 7000<sup>7</sup>, it followed that the molecular weights of the low molecular weight samples were just as desired: slightly below (sample C) and somewhat above (sample B) that critical value. On the other hand,  $\bar{M}_w$  of the highest molecular weight sample A (26500) seemed just high enough to assure that this sample would exhibit properties of a true PTABH polymer and thus successfully serve for comparison with those of the above mentioned lower molecular weight oligomers, and also with the literature data published by the earlier investigators.

*Thermogravimetric analysis.* All samples were subjected to thermal degradation in air and in helium. A Du Pont 950 Thermogravimetric Analyzer in line with a Du Pont 900 Thermal Analyzer was used. The sample weights ranged from 5 to 15 mg and they were heated at constant rate of 20°/min within the range of 40 to 750°. Gas flow rates were in all experiments the same and equaled 25 ± 2 ml/min.

*Differential scanning calorimetry.* A Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter, Model DSC-2, was used. The temperature interval between 30 and 525° was investigated, using the constant heating rate of 20°/min. The samples analysed ranged from 6 to 10 mg in all cases, and the experimental sensitivity was 42 mJ/s.

\* Because of the TGA results, which are described in the following section of this paper, the samples for intrinsic viscosity determinations were dried by heating to 300° in a strong stream of helium purge.

**Infrared spectroscopy.** A Perkin-Elmer infrared spectrophotometer, Model 283, was used. The samples were films and the spectral range from 800 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  was covered in all cases at 25°. **Intrinsic viscosity.** Intrinsic viscosities were determined for all samples in DMA solvent at  $20 \pm 0.5^\circ$ . Solutions were prepared at room temperature in all cases. Their concentrations ranged from 0.49 to 0.52 g/dl. Flow times were determined at five different concentrations using Cannon viscometers which were selected to give solvent flow times in excess of 100 s. All flow times encountered were sufficiently long to justify neglect of kinetic energy corrections, and the lack of shear-rate dependence was verified. Intrinsic viscosities were determined by the usual double extrapolation of  $\eta_{sp}/c$  and  $(\ln \eta_{rel})/c$  to zero concentration. The plots obtained were linear in all cases. Weight average molecular weights were calculated using the earlier reported equation:  $[\eta] = 5.16 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.84}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Thermogravimetric Analysis

The degradation behaviour of the described PTABH samples was determined by TGA measurements which were performed at 20°/min heating rate, under the constant streams of prepurified helium and of air (the flow rate of which were in all cases 20 ml/min) and the results obtained are shown in Figs 1 and 2, respectively.

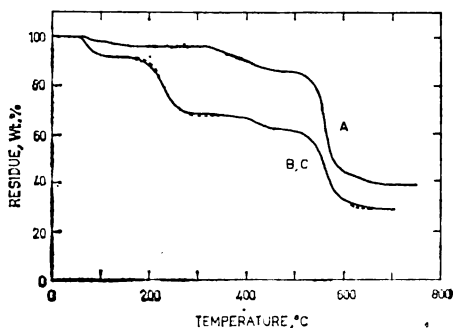


Fig. 1. TGA thermogram in helium of the PTABH samples. A:  $\bar{M}_w = 26,500$ ; B:  $\bar{M}_w = 9,000$ ; C:  $\bar{M}_w = 5,000$ .

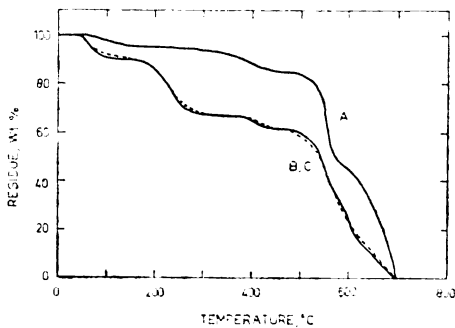


Fig. 2. TGA thermogram in air of the PTABH samples. A:  $\bar{M}_w = 26,500$ ; B:  $\bar{M}_w = 9,000$ ; C:  $\bar{M}_w = 5,000$ .

Previous investigators in this field<sup>2,3</sup> already showed that when subjected to thermogravimetric analysis in air as well as in nitrogen high molecular weight PTABH samples ( $\bar{M}_w$  of about 40,000—50,000) exhibited characteristic degradation patterns which consisted of three distinctive steps in which appreciable weight losses were observed. These could be summarized as follows:

- 1st step: 3—5% weight loss; at 70—150°; in  $\text{N}_2$  as well as in air;
- 2nd step: 7—8% weight loss; at 240—350°; in  $\text{N}_2$  as well as in air;
- 3rd step: 52—53.5% weight loss; at 470—710° in  $\text{N}_2$ ; but 100% weight loss; at 470—720° in air.

All of the losses given above were relative to the sample weights at the beginning of each step.

The same general TGA pattern was also observed in this work for the molecular weight PTABH sample ( $\bar{M}_w = 26,500$ ), as shown by curves A in Figs 1 and 2, although helium was used as inert gas instead of nitrogen. This finding seems to indicate that the mechanism by which this polymer degrades in inert environments is not affected by the particular inert gas used.

During the first weight-loss step, which occurred in both investigated atmospheres between 70 and 150°, all of the samples exhibited relatively small losses of only about 3–5% of their original weights, as shown in Figs 1 and 2 and also in Tables I and II. These weight losses were clearly attributable to evaporation

TABLE I. TGA of poly[4-(terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide] in helium

		Sample designation <sup>a</sup>		
		A	B	C
Evaporation of absorbed moisture	Temperature region, °C	70–160	60–130	60–130
	Total weight loss <sup>b</sup> , wt. %	4	8	8
Liberation of DMA	Temperature region, °C	—	155–285	160–290
	Total weight loss <sup>c</sup> , wt. %	—	23.6	24.4
Cyclodehydration	Temperature region, °C	310–460	310–460	320–460
	Total weight loss <sup>d</sup> , wt. %	8	7	6.27
PAODZ degradation	Temperature region, °C	490–675	490–660	490–650
	Total weight loss <sup>e</sup> , wt. %	53.4	51.5	52.0

a) A :  $\bar{M}_w = 26,500$ ; B :  $\bar{M}_w = 9000$ ; C :  $\bar{M}_w = 5000$ . b) Relative to sample weight at ambient temperature. c) Relative to sample weight at 150°. d) Relative to sample weight at 300°. e) Relative to sample weight at 480°.

TABLE II. TGA of poly[4-(terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide] in air

		Sample designation <sup>a</sup>		
		A	B	C
Evaporation of absorbed moisture	Temperature region, °C	70–150	60–105	50–150
	Total weight loss <sup>b</sup> , wt. %	4	9.5	8.2
Liberation of DMA	Temperature region, °C	—	160–300	165–300
	Total weight loss <sup>c</sup> , wt. %	—	22.8	23.2
Cyclodehydration	Temperature region, °C	300–440	320–440	320–440
	Total weight loss <sup>d</sup> , wt. %	7	5.6	5.8
PAODZ degradation	Temperature region, °C	490–700	485–695	475–695
	Inflection point, °C	580	570	570
	Total weight loss <sup>e</sup> , wt. %	100	100	100

a) A :  $\bar{M}_w = 26,500$ ; B :  $\bar{M}_w = 9000$ ; C :  $\bar{M}_w = 5000$ . b) Relative to sample weight at ambient temperature. c) Relative to sample weight at 150°. d) Relative to sample weight at 300°. e) Relative to sample weight at 480°.

of absorbed moisture, because of the following observations. Firstly, the elemental analysis of the high molecular weight sample A which had been heated to 160° was in excellent agreement with the values calculated for pure PTABH, while the results obtained for the same sample before this heating treatment had shown considerable differences, as shown in Table III. Secondly, while the infrared spectra of all the samples which had been heated to 160° and also those which had not been heated at all showed strong absorption bands at 3270  $\text{cm}^{-1}$  (N—H stretching<sup>2</sup>) and at 1670  $\text{cm}^{-1}$  (amide I<sup>2</sup>), they significantly differed in the 3700  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber region in which the latter exhibited characteristic bands which disappeared upon heating. Such behaviour was observed in all experiments performed



in this work, regardless of the molecular weights of the samples. Finally, when the investigated samples were first heated to above 150°, then cooled back to ambient temperature under the strong purge-gas stream and then reheated again,

TABLE III. Elemental compositions of poly[4-(terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide] samples, their degradation products and calculated values for the predicted structures<sup>a</sup>

	% C	% H	% N
Calcd. for PTIPH	64.06	3.91	14.95
Sample A	58.93	5.23	11.77
Sample B	55.50	5.05	14.36
Sample A after heating to 160°	64.47	4.09	14.51
Sample B after heating to 160°	55.65	5.04	14.39
Sample B after heating to 320°	61.85	3.78	14.63
Calcd. for PAODZ	68.44	3.41	15.96
Sample A after heating to 480°	68.16	3.38	15.34
Sample B after heating to 480°	67.32	3.42	15.47
Sample A after heating to 700°	80.93	2.62	11.18
Sample B after heating to 700°	72.60	1.95	12.36

a) For degradation in helium at heating rate of 20°/min.

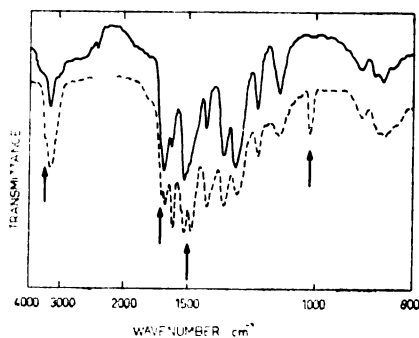


Fig. 3. Infrared spectra of PTABH (—) and PAODZ (---) as thin films. Arrows indicate major differences as described in the text.

no weight loss could be observed between 70 and 150° in the second heating cycle, as shown by curves b in Figs 4 and 5, indicating that if once liberated moisture was taken away by the purge-gas stream, so that it could not condense again on the sample surface, completely dry PTABH (the structure of which was confirmed by IR and elemental analyses of the heated samples, as mentioned above) was consequently obtained.

The second step in which all of the investigated samples showed considerable losses, occurred between 240 and 460° in air, and between 250 and 470° in helium. This step reflected the occurrence of the cyclodehydration reaction by which 1,3,4-oxadiazole rings were formed from the hydrazine linkages, and during which H<sub>2</sub>O was formed and lost, as shown in Equ 1.

This reaction was discovered in 1903 by Stolle<sup>9</sup> and later extensively studied on aromatic polyhydrazides by Frazer *et al.*<sup>5,10,11</sup> who observed its onset in vacuum

at temperatures above 240°. Culbertson and Murphy<sup>2</sup> were the first to report its occurrence on heating of the aromatic polyamide-hydrazides<sup>2,12</sup> as shown before by Equ 1 and their studies were further extended by Preston *et al.*<sup>3</sup>. The analyses performed in this work clearly confirmed all these observations.

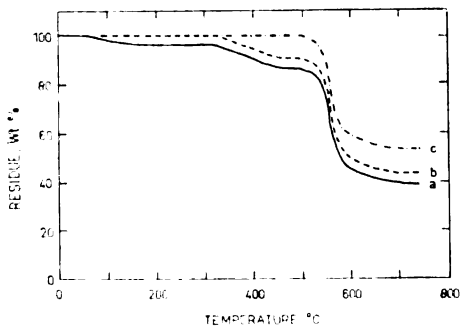


Fig. 4. TGA degradation behaviour of PTABH sample A ( $\bar{M}_w = 26,500$ ) in helium: a: as prepared; b: after heating to 160°; c: after heating to 470°.

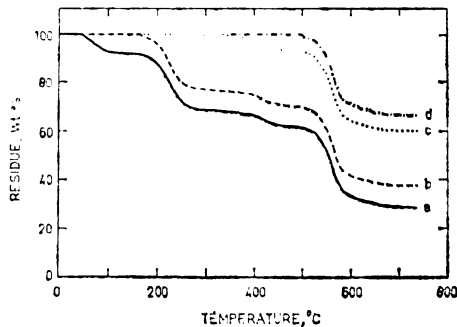


Fig. 5. TGA degradation behaviour of PTABH samples B and C ( $\bar{M}_w = 9000$  and 5000) in helium: a: as prepared; b: after heating to 160°; c: after heating to 300°; d: after heating to 470°.

Firstly, the amount of water which forms in this reaction should theoretically equal 6.4% of the weight of the sample which enters the cyclodehydration reaction, and although the values experimentally determined in this work were somewhat larger (7.8–8.4%), they seem to be in good agreement with the calculated one. Secondly, the results obtained by elemental analyses of the sample residues at 460° agreed very well with the composition of the poly(amide-1,3,4-oxadiazole), II, in Equ. 1, as shown in Table III. Finally, the IR spectra of these residues clearly showed appearance of the characteristic absorption bands at  $1620\text{ cm}^{-1}$  (1,3,4-oxadiazolyl moiety<sup>2,12</sup>) and at  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{O}$  stretching<sup>2,5,12</sup>), as well as disappearance or reduction of intensity of the bands at  $3270$  and  $1670\text{ cm}^{-1}$ , and the position of NH stretching and amide I absorption bands at  $3400$  and  $1675\text{ cm}^{-1}$ , as shown in Fig. 3.

Finally, true degradation of the PAODZ main chain backbone occurred in both investigated atmospheres at temperatures above 480°. However, while in helium all investigated amide-1,3,4-oxadiazole samples degraded in a single step, to leave about 53% of the material which entered this stage above 700°, the same was clearly a two-step process in air. Regardless of the molecular weights, it started at about 480°, exhibited inflections on the TGA curves at about 570° and led to complete annihilation of the samples above 710–720°. Although the onset temperatures of this final degradation step were the same in both investigated atmospheres, that was the only similarity between these two processes and at higher temperatures the air degradation was obviously more complex and much more effective.

Major differences between the TGA behaviour of the investigated PTABH samples were observed between 150 and 280°, and they repeated in both degradation atmospheres. As it can be seen from Figs 1 and 2, while within that temperature

range PTABH oligomers (samples B and C) lost about 23—24% of their weights which remained after evaporation of the absorbed moisture at 150°, no such weight loss could be detected for the high molecular weight polymer (sample A). In an attempt to identify the nature of the product given off by samples B and C under these heating conditions, elemental analyses of their residues left over after 150° and after 300° were compared (see Table III), and the gases released between these temperatures were trapped in a collector, which was cooled to liquid nitrogen temperature, and later analysed by gas chromatography. It can be seen from Table III that in contrast to almost perfect agreement between the experimentally obtained elemental composition of the polymer residue at 150° (sample A) and that calculated for  $C_{15}H_{11}N_3O_3$ , no significant changes from the original (not heated) sample composition could be detected for the oligomer residue at 150° (sample B). As a matter of fact, good agreement with the calculated composition was obtained only after further heating to 300°. This indicated that volatiles given off by the PTABH oligomers between 150 and 300° could not be products of their true degradation, but rather some compounds which had been bonded to them by some secondary association forces probably stronger than simple adsorption forces but at the same time weaker than the covalent bonds. This line of thoughts led to the assumption that the volatile product could have been DMA, the polymerization solvent left in the samples even after their vacuum drying to constant weight, because of possible formation of hydrogen-bonded associates with their polar amino, imino and carbonyl groups. It seemed acceptable that the energy needed to break down such associates and liberate the DMA molecules (boiling point of which is 175° at atmospheric pressure and 58—59° at 1.5 kPa), could be higher than that applied during the drying procedure (78° at about 0.67 kPa), and at least comparable, if not also higher than that required to boil the solvent. In order to verify this assumption, volatilized products which were trapped during the heating of samples B and C in He between 150 and 300° were analysed by gas chromatography. The results obtained correlated well with the DMA standard, so that this could be taken as acceptable GC identification. It is, however, not completely clear why such a large quantity (23—25%) of DMA remained associated only with the lower molecular weight PTABH samples (B and C) and not with the high molecular weight polymer (A), although the same drying treatment was utilized for all of these samples prior to their TGA investigations.

#### *Differential scanning calorimetry*

Typical DSC thermograms obtained for the investigated PTABH samples are shown in Figs 6 and 7. It can be seen that broad and very intensive endotherms, which represented evaporation of moisture from the sample surfaces, were observed in all cases between 75 and 150° (curves a), and in accordance with the already described TGA experiments they disappeared when the samples were heated to about 160°, then cooled back to ambient temperature, and scanned again (compare curves b and c in Figs 6 and 7). Cyclodehydration reaction manifested itself by another very distinctive endotherm between 300 and 460°, and for the investigated samples the beginnings, maxima and the ends of these agreed very well with the corresponding TGA values. In addition to this, and also in agreement with the previously described TGA observations, as it could be seen from the curves c and d in Fig. 6 and d and e in Fig. 7, these cyclodehydration endotherms disappeared when the samples were first heated to 460° so that the corresponding amide-1,3,4-

-oxidiazoles were formed, then quickly cooled back to room temperature and reheated again.

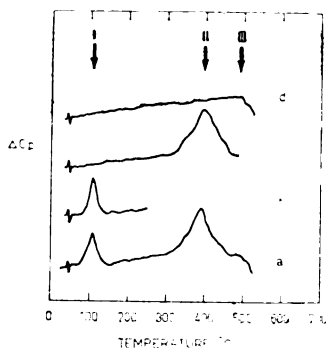


Fig. 6. DSC thermograms of PTABH sample A ( $M_w = 26,500$ ) in nitrogen. *a*: full scan; *b*: heating to 250°; *c*: heating to 480° after preheating to 250° (trace *b*); *d*: heating to 525° after preheating to 480° (trace *c*); I: evaporation of absorbed moisture; II: cyclodehydration reaction; III: onset of PAODZ degradation.

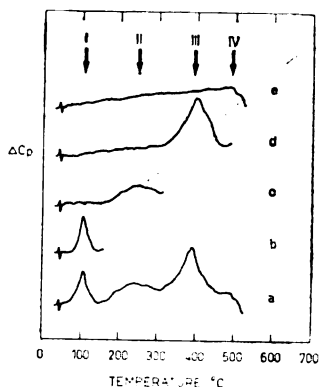


Fig. 7. DSC thermogram of PTABH sample B ( $M_w = 9000$ ) in nitrogen. *a*: full scan; *b*: heating to 160°; *c*: heating to 320° after preheating to 160° (trace *b*); *d*: heating to 480° after preheating to 320° (trace *c*); *e*: heating to 525° after preheating to 480° (trace *d*); I: evaporation of absorbed moisture; II: liberation of DMA; III: cyclodehydration reaction; IV: onset of PAODZ degradation.

The above described behaviour was characteristic for all of the investigated samples, except that, as it could have been expected after the TGA results, the lower molecular weight oligomers (samples B and C) showed again their additional endotherms between 160 and 300° which closely corresponded to what had already been observed in their TGA thermograms. As in the case of water evaporation, these endotherms also disappeared if the samples were heated to 300°, then cooled back to ambient temperature and rescanned again (compare traces *c* and *d* in Fig. 7).

Finally, it should be noted that in these experiments it was not possible to observe any melting transitions, although  $T_m = 495^\circ$  was reported earlier for the PAODZ polymer<sup>3</sup>.

#### Comparison of the obtained results with other reported data

It was pointed out in the introductory section that the results obtained in this work by no means represented the only informations which could be found on thermal degradation of wholly aromatic polyamide-hydrazides in general, and especially on PTABH in particular. Earlier reports on this subject exist from two other groups of authors, specifically from Culbertson and Murphy<sup>2</sup> and Preston *et al.*<sup>3</sup>, who investigated the thermal stability and degradation behaviour of PTABH and other closely related polymers. Because of this, it was perhaps inevitable to compare the results obtained by these three independent sources, and on their more detailed consideration it was possible to notice that considerable differences clearly existed between some of the characteristic TGA values. In addition to this,

while some of these differences could have been accepted as probably originating from different experimental precisions or even from different experimental con-

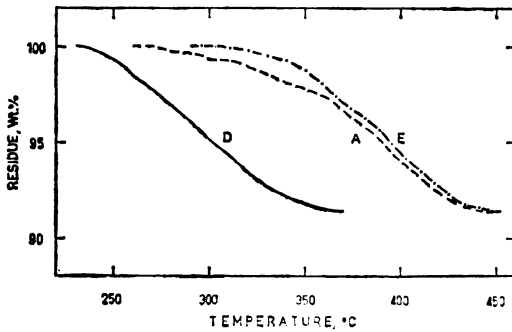
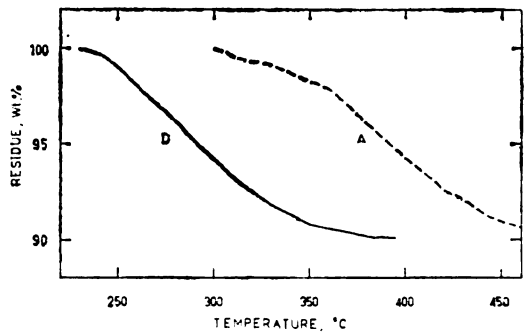


Fig. 8. TGA thermograms for PTABH hydrazine cyclodehydration reaction in inert atmospheres: (D) from Ref. 2; (A) from present work and (E) from Ref. 3.

Fig. 9. TGA thermograms for PTABH hydrazine cyclodehydration reaction in air: (D) from Ref. 2 and (A) from present work.



ditions used during the respective measurements (such as: different heating rates — which were reported as  $15^{\circ}$  and  $20^{\circ}$  /min<sup>2</sup>; different thermal pretreatment of the examined samples; possibly different carrier gas flow rates, etc.), there yet remained certain characteristic TGA values which differed between the reported results that much that their differences did not seem easily explainable on the bases of these arguments only. Of the latter, the most distinguished ones were those corresponding to cyclodehydration which could be represented by the following basic reaction:

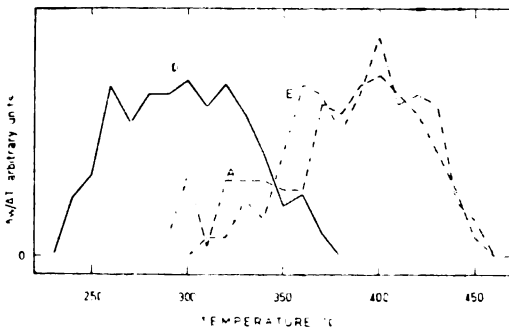
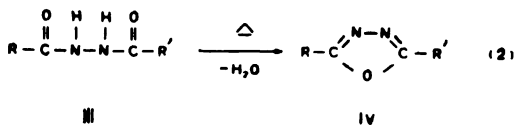


Fig. 10. Rates of PTABH hydrazine cyclodehydration reaction in inert atmospheres as calculated from results of Fig. 8.



For the case of PTABH, the available TGA data on this reaction are collected and shown in Figs 8 and 9. In these figures and to the end of this paper A, D and E will correspond to PTABH samples and their thermograms reported in present work and references 2 and 3, respectively. In all cases shown in Figs 8 and 10 TGA measurements were performed in inert atmospheres, while the traces presented

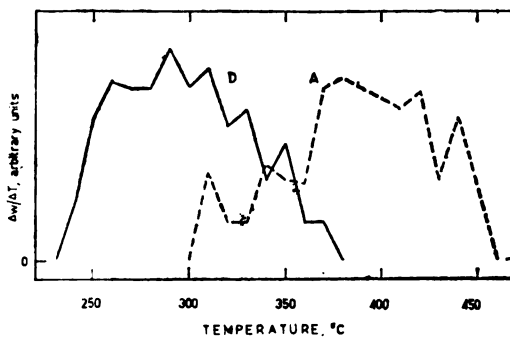
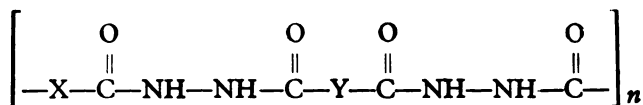


Fig. 11. Rates of PTABH hydrazine cyclodehydration reaction in air as calculated from results of Fig. 9.

in Figs 9 and 11 were obtained when the same was done in air. Traces E are missing from Figs 9 and 11 because a TGA thermogram for degradation in air was not given in Preston's report<sup>3</sup>.

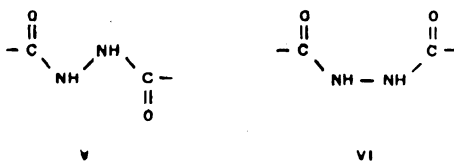
#### *Influence of hydrazine group conformation on cyclodehydration of polyhydrazides*

Frazer and Sarasohn reported their results obtained during investigation of thermal behaviour of a series of different polyhydrazides<sup>13</sup>. These polymers may be represented by the following general formula:



and among the others the investigated samples included those which were wholly aromatic in character i. e.: those in which X and Y were phenylene moieties. The results obtained by TGA and DSC measurements showed all of the previously mentioned features characteristic for thermal behaviour of hydrazine containing polymers, such as: occurrence of thermally induced cyclodehydration reaction and degradation of thereby formed 1,3,4-oxadiazole rings, but, in addition to these, the authors were also able to observe an unexpected phenomenon that the rates by which different samples of one polymer underwent cyclodehydration reaction depended very much on their physical forms. Namely, they noticed that „conversion of oriented fibres” prepared from polymers which contained either 1,3- or 1,4-phenylene rings in the main chain (groups X and Y above) „required much longer heating times than those necessary for the conversion” of the same polymers „as powders, or unoriented films. In fact, the unoriented structures (powders or

unoriented films) were converted 14 to 15 times as fast as the oriented fibres". In an attempt to explain these differences the authors postulated that they were „due to the difference in polymer chain configuration"\* in these two physical forms. Thus, they proposed that in oriented samples, i. e.: in fibres, a greater percentage of hydrazine groups (V) could be ascribed, whereas in the unoriented samples, i. e.: in the powders and/or unoriented films, the situation was reversed and a relatively greater fraction of hydrazine groups was in the folded or unextended form (VI).



In addition to this, the authors further suggested that „the preferred conformation for cyclization is the folded or unextended form" (VI) so that it followed that this conformation could also be expected to more easily and thus also faster undergo the considered thermochemical cyclodehydration reaction. Consequently, such understanding of the reaction route by which this transformation occurs, led to explanation of the reasons which caused the experimentally observed differences in rates (by which polyhydrazides of same chemical structure but of different physical forms underwent cyclodehydration) but it also implied that for any given polymer containing hydrazine groups in its main chains thermal stability to cyclodehydration reaction would be strongly influenced by the physical form in which it was processed after preparation by appropriate polymerization reaction. Since this form is in turn caused by the nature of forces to which the material was exposed during its solidification from the reaction mixture solution, it would further seem to follow that it is that nature of forces which ought to be considered if one wishes to predict the level of resistivity of any particular sample of hydrazine-containing polymers to transformation into corresponding polyoxadiazole by heating to appropriately elevated temperatures.

*Possible structure-property relationship which might determine thermal behaviour of PTABH during the cyclodehydration reaction and analysis of the reported experimental data*

In the light of such understanding of structure-property relationships in these and other closely related polymers, TGA data reported for PTABH by the previous workers could now be reconsidered and correlated with the processing history of the respective samples. By comparing the respective results it could clearly be noticed that these three different groups of authors isolated their samples from reaction mixtures (in which their polymer products had been synthesized) by different procedures, which in turn were most probably capable of producing samples with different chain conformations. Namely, while Culbertson and Murphy prepared their „tough fibrous material"<sup>2</sup> (traces D in Figs 8—11) by quenching PTABH polymerization product in vigorously stirred water; this author utilized

\* In their paper Frazer and Sarasohn inadequately use „configuration" to describe entirely conformational differences.

for polymer isolation precipitation in methanol during which the resulting PTABH fibres (traces A in Figs 8—11) were simultaneously wound up about the stirring shaft of an electrically driven high-speed mechanical stirrer; and Preston *et al.*<sup>3</sup>, in contrast to both of the above, processed their ultra-high modulus<sup>3</sup> fibres (traces E in Figs 8—11) by hot-drawing from N,N-dimethylacetamide and/or dimethyl sulphoxide solutions. Comparing these procedures now, it seems reasonable to expect that different pulling forces to which these samples were exposed during the respective fibre-forming operations were capable of inducing different degrees of axial orientation within the obtained fibres and thus to also impose different degrees of hydrazine conformational order within their macromolecular chains. This is based upon the known semi-flexibility of the PTABH macromolecules<sup>7</sup> which had been shown<sup>14</sup> to originate from the possibility of relatively unhindered rotation about their hydrazine bonds. Accepting this, it seems logical to expect that different samples thus obtained by different authors contained different amounts of extended hydrazine conformations (V) and consequently also different ratios of extended and unextended conformations (V/VI) so that this ratio was higher in fibres which were exposed to stronger pulling forces during their formation. It would then follow that the ratio of conformations V and VI would have increased in the PTABH fibres considered herein in the following order:

$$(V/VI) \text{ in samples E (Preston } et al.^3) > (V/VI) \text{ in samples A (present work) } > (V/VI) \text{ in samples D (Culbertson and Murphy}^2)$$

Relating such understanding of the possible structural, i. e. conformational, differences which could have existed between those PTABH samples to the previously described results obtained by Frazer and Sarasohn<sup>13</sup>, one would be led to expect that the rates by which these samples could have undergone cyclodehydration reaction should have decreased in the following order:  $(dc/dt)_E > (dc/dt)_A > (dc/dt)_D$  yielding  $k_E > k_A > k_D$ , where each  $k$  represents the appropriate rate constant for hydrazine cyclodehydration reaction into 1,3,4-oxadiazole ring. From this it would further follow that at any particular constant reaction temperature, cyclodehydration would have more rapidly occurred in PTABH sample which contained a comparably larger amount of folded hydrazine groups (VI) but also that any such sample would have required a somewhat lower reaction temperature to undergo this reaction at the same reaction rate as that by which some other sample with smaller amount of folded structures (VI) but at the same time larger amount of extended hydrazine conformations (V) transformed at higher temperatures. As a consequence, this would then indicate that the hydrazine cyclodehydration reaction would have started at lower reaction temperatures in the polymer samples which contained larger amounts of folded hydrazine conformations as compared to those temperatures required for corresponding samples with lower amounts of these conformations.

Finally, based upon such understanding of this thermochemical reaction and the role which hydrazine conformation might play in the course of its occurrence, it would seem to follow that in a series of polymer samples in which the only structural variable would be conformation of hydrazine groups, one could expect that the reaction temperature at which cyclodehydration starts would increase with increasing V/VI ratio or, in other words, with increasing fraction of extended hydrazine conformation. For the PTABH samples considered herein this could then be represented by the following row of relations:  $(T_0)_E > (T_0)_A > (T_0)_D$  where  $T_0$  is the cyclodehydration onset temperature which is experimentally de-



tectable by some suitable method, such as TGA or DSC, for example. In order to evaluate the proposed hypothesis the following analysis of the reported experimental data was undertaken.

It can be seen from Figs 8 and 9 that in all three respective works considered herein, general shapes of cyclodehydration thermograms were very similar regardless of the nature of respective samples or of the surrounding atmospheres. Such situation seems to indicate that the mechanism of this reaction was not affected by changes in sample environments even when these were as dramatic as replacement of inert gas (nitrogen and/or helium) by an oxidizing atmosphere such as air.

It can also be seen from these figures that on going from Culbertson and Murphy's fibrous samples (D) to those which were hot-drawn (E) the respective TGA thermograms shifted to higher reaction temperatures. Thus, although experimental data are missing for the behaviour of hot-drawn fibers (E) in air, it can clearly be seen that in both reaction atmospheres PTABH fibres obtained by winding up around the stirring shaft during the precipitation in vigorously stirred methanol (A) underwent the cyclodehydration reaction at higher temperatures than the fibrous ones (D), while in inert atmosphere the hot drawn fibres (E) did the same at still higher temperatures. Such situation seems to support the proposition that the assumed increasing amount of extended hydrazine conformation (V) in the investigated fibres induced the observed increase of their thermal stability because, on the bases of Frazer's data<sup>13</sup>, this conformation would be expected to show pronounced resistivity towards this thermochemical transformation. If such was the case, it would appear acceptable that PTABH samples with larger percentage of V would require somewhat more energy to start cyclodehydration because their extended hydrazine bonds would firstly need to use up some of that extra energy in order to transform into the corresponding folded structures and thus to attain favourable sterical conformation for further successful closure of 1,3,4-oxadiazole rings within the polymer chains with simultaneous elimination of water by-product

In Figs 10 and 11 the rates by which the described samples were losing weights during the TGA experiments are shown as a function of reaction temperature. These curves were calculated by differentiation of the appropriate thermograms of Figs 8 and 9. Finally, characteristic parameters which seemed significant for the present discussion are collected in Table IV. It can be seen from Figs 10.

TABLE IV. Characteristic TGA parameters as determined for PTABH cyclodehydration reaction<sup>a</sup>

Sample	Reaction atmosphere	Onset temperature, °C	Maximum reaction rate temperature, °C	Second maximum reaction rate	End temperature, °C	Reference
D	nitrogen	230	260 to 320	none	380	2
A	helium	270	280 to 350	370 to 420	460	present study
E	nitrogen	300	310 to 360	360 to 430	460	3
D	air	230	260 to 320	none	380	2
A	air	300	310 to 360	370 to 420	460	present study

a) No data were available for the behaviour of samples E in air.

and 11 that in both atmospheres, i. e. in inert as well as in air, Culbertson and Murphy's fibrous samples (D) behaved similarly: their transformations started at 230° and ended at about 380°. Within this temperature interval, the rates by which they were losing weights first increased rapidly until about 260°, then they seemed

to remain high but constant until about 320° and then they decreased to zero at about 380°. The situation appeared somewhat different with the samples investigated in this author's laboratories (A) and also with the hot-drawn fibres prepared by Preston *et al.* (E) which, however behaved very similarly between themselves. In inert atmospheres, their respective transformations started at about 270° in the case of the former and at about 300° in the case of the latter. They reached constant rates of losing weight at about 280 and 310°, respectively, and they remained at these constant rates until about 350—360° in both cases. After this temperature, another increase in rates followed so that the second maximum was reached at about 400° after which both rates finally slowed down and decreased quickly to zero at 460°. In air, however, the results were available for samples A only. For that case, as it can be seen from Fig. 11, the reaction started at about 300°, reached the first rate maximum at 310°, remained at it until about 360°, increased in rate again until 370° and then, in contrast to the situation in helium, it apparently stabilized at that second rate maximum, to stay there until about 420° and then finally decreased to zero at 460° just like in inert atmosphere.

The important points to notice from these figures seem to be the following. Firstly, particular samples exhibited similar behavioural patterns in both types of reaction atmospheres, so that all of the characteristic temperatures were the same, with the only exception being that of the reaction onset for samples A. Secondly, in contrast to the behaviour of samples D, samples A and E seemed to behave very similarly between themselves, indicating that if it were their extended vs. folded hydrazine fraction ratios which governed their thermal behaviours then these might have been very similar. Thirdly, it appears from the data on reaction rates, that there might have been two different steps of cyclodehydration reaction which occurred within the overall process, particularly in the cases of samples A and E. The first of these steps seems to occur at somewhat lower reaction temperatures (between 280 and 360°), while the second appears to start at about 360—370° in both cases. Having, however no other concrete proof for this, it just seems possible that these two steps corresponded to cyclodehydration of those polymer segments which contained predominantly folded hydrazine groups (at lower reaction temperatures) and to those which contained mostly extended hydrazine conformations (at higher reaction temperatures), respectively. Namely, as it has already been mentioned before, since the folded hydrazine groups are expected to be sterically closer to the transition state through which the cyclodehydration should occur, it may also seem logical to expect that these groups will undergo their transformation at lower reaction temperatures which may correspond to the lower temperature plateau in the rate curves. If this is so, then only when the temperature was further increased to reach the value at which sufficient energy for rotation of the extended hydrazine groups into their folded conformation was supplied to the sample (which corresponded to about 360—370° in all cases) another cyclodehydration could have started, in which that fraction of the hydrazine groups which were originally in the extended form would undergo the same thermochemical transformation (between 360° and 430°). Furthermore, if the preceding was true, then this order of events should occur in any PTABH sample containing both types of hydrazine groups so that it would seem possible that samples A and E did contain both of these types of conformations within their chains while, in contrast to this, Culbertson and Murphy's samples (D) were composed almost exclusively of the folded hydrazine units perhaps because the pulling force to which they were exposed during their formation in water was too low.

## CONCLUSIONS

It has been shown that the results obtained in this work clearly support the observations which had previously been reported for the degradation behaviour of poly[4-(terephthalamino)benzoic acid hydrazide]<sup>2,3</sup>. In addition to this, it has also been shown herein, that this behaviour apparently did not change when helium was used as inert gas instead of nitrogen. The major difference between the degradation behaviour under the purely thermal and under the thermo-oxidative conditions was observed at high temperatures. While, above 490° PAODZ degraded by a single-step mechanism in helium, this was clearly a two-step process in air. In addition to this, the latter seemed much more destructive, so that it led to complete annihilation of the investigated samples at about 700°, as compared to the residues of 51—53%, relative to the sample weights at 480°, which remained at the same temperature when helium atmosphere was used.

No significant differences could be observed in this work between the degradation behaviour of the low molecular weight PTABH oligomers ( $\bar{M}_w$  : 5000 — 9000) and the corresponding high molecular weight polymer ( $\bar{M}_w$  = 26,500) at temperatures above 300° in helium as well as in air. However, differences existed in both atmospheres at lower temperatures. Thus, while all of the investigated samples clearly showed a visible tendency towards absorption of moisture, which was, during TGA experiments, being liberated between 70 and 150°, only the lower molecular weight samples ( $\bar{M}_w$  : 5000—9000) exhibited yet another pronounced weight loss (about 23—24% wt., relative to the weight before its onset) at temperatures between 155 and 300°. It seems at present that this second weight losing step, in the case of lower molecular weight PTABH samples, could possibly be associated with liberation of DMA, the polymerization solvent used in their preparation. This judgement was based upon the elemental analyses and IR spectra of the sample residues, taken before and after its occurrence, as well as on the GC analyses of the trapped volatiles. However, the reasons for such behaviour of the lower molecular weight PTABH samples, which to a significant extent differs from that of the corresponding higher molecular weight homologue, do not seem clear on the bases of these results only.

With exception of this difference, however, the important point which follows from these investigations seems to be that even below the molecular weight critical for the onset of entangled behaviour ( $\bar{M}_w \approx 7000^?$ ), or in other words, even in what might be called the low molecular weight oligomeric state, PTABH homologues behave just as their higher molecular weight polymers. This finding seems to confirm once again that high temperature stability is not a polymer property which would depend upon the length of its macromolecular chains, but rather upon its chemical structure in which all and every atomic group contribute by its own thermal stability to the macroscopic property of the whole.

Finally, it has also been attempted to compare available literature data on thermally induced cyclodehydration reaction of different PTABH samples because, on initial inspection, these seemed to reveal more than just usual scattering of experimental results. Before any further comments, however, it must be noted that in doing this a serious risk was consciously accepted. It consisted of comparing the results which were obtained by investigating polymer samples from different sources and of different chemical and thermal histories. However, in spite of

this, it was felt that above mentioned differences could not clearly and completely account for such distinctive differences in the values obtained for particular characteristic parameters corresponding to the hydrazine cyclodehydration reaction by different authors and that because of this it seemed worth-while to perform a more detailed analysis of these data in order to try to get better understanding of the situation which might hopefully lead to at least intuitive clues for further considerations. Consequently, this part of the paper should be taken only as an attempt to indicate some possible structure-property relationships which might be operating in these polymers but which necessarily need to be experimentally proven before being accepted.

Keeping this in mind, the following results of the analysis described herein could be selected. It seems that processing history does effect the properties of PTABH samples during their cyclodehydration into the corresponding poly(amide-oxadiazoles) to a significant extent. This appears to follow from the distinctive differences which were observed when their characteristic reaction temperatures were compared. These comparisons showed that in the case of the samples isolated by simple precipitation in a non-solvent the reaction was reported to begin at about 70° lower temperatures than those required for the purposely drawn fibres. Such relatively large differences did not seem to be easily and completely explicable on the bases of different thermal histories of these samples only. Consequently, it seemed plausible to attempt to relate them to the possible differences in contents of folded and extended hydrazine bonds within the investigated samples, i.e. to correlate this situation to that described earlier by Frazer and Sarasohn for the polyhydrazide family.

*Acknowledgements.* This work was supported in part by the Serbian Science Foundation Grant No. 1314/1. The use of the facilities of the Material Research Laboratory, the Department of Polymer Science and Engineering and the Department of Analytical Chemistry of the University of Massachusetts is also gratefully acknowledged. The elemental analyses reported herein were performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Massachusetts, while the IR spectra were recorded by the Center for Instrumental Analysis of the Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy in Belgrade. The author also wishes to express his gratitude for the technical assistance offered by Mr. Srdan Petrović during the preparation of the investigated samples.

#### ИЗВОД

ПОТПУНО АРОМАТСКИ ПОЛИАМИД-ХИДРАЗИДИ. III. ТЕРМИЧКА СТАБИЛНОСТ И ПОНАШАЊЕ ПРИ ДЕГРАДАЦИЈИ ПОЛИ[4-(ТЕРЕФТАЛОИЛАМИНО)ХИДРАЗИДА БЕНЗОЕВЕ КИСЕЛИНЕ]

ПЕТАР Р. ДВОРНИЋ

*Сектор за полимерне материјале, Институт за хемију, технологију и менаџменту, Добрањска 11, 11000 Београд*

Испитана је термичка стабилност и понашање при деградацији поли[4-(терефталоил-амино)хидразида бензоеве киселине] РТАВН. Коришћена су три узорка различитих молекулских маса ( $M_w$  од 5000, 9000 и 26500) а испитивања су вршена у атмосферама хелијума, азота и ваздуха применом термогравиметријске анализе и диференцијалне калориметрије. Сем у интервалу температуре од 150—280°, у коме су узорци мањих молекулских маса показали значајан губитак тежине највероватније због ослобађања водонично везаног

N, N-диметилацетамида, сви испитани uzorci su se međusobno slično ponašali bez obzira na molekulske mase. Izgleda da ovo ukazuje da su strukturalne gradivne jedinice koje predodređuju osobine polimera na visokim temperaturama njihove karakteristične atomske grupe, kao što su aromatska jezgra i amidne veze kod PTABH, a 1,3,4-oksadiazolni prsteni, aromatska jezgra i amidne grupe kod PAODZ, a ne neki duži segmenti lanaca. Rezultati dobijeni za uzorak velike molekulske mase su upoređeni sa odgovarajućim rezultatima ranije objavljenim u literaturi. Pažljivim poreђењem ovih rezultata moglo se uočiti da se javљају neuobičajeno velike razlike između pojedinih vrednosti dobijenih za reakciju ciklodehidratacije hidrazinskih grupa, tako da se neke karakteristične temperature razlikuju međusobno i do 70—80°. Detaljna analiza podataka objavljenih u prethodnim radovima i dobijenih u ovom radu je dovela do zakључka da bi uočene razlike mogle vrlo verovatno poticati od razlika u konformacijama hidrazinskih grupa koje su se mogle stvoriti u ispitivanim uzorcima i da, saglasno sa nekim ranijim rezultatima saopštenim za polihidrazide, su one mogle nastati zbog različitih predistorija ispitivanih uzoraka.

(Примљено 14. јуна 1984.)

#### REFERENCES

1. A. H. Frazer, „*High Temperature Resistant Polymers*”, Interscience, New York 1968; W. B. Black, J. Preston, „*High-Modulus Wholly Aromatic Fibers*”, Marcel Dekker, New York 1973; P. E. Cassidy, „*Thermally Stable Polymers*”, Marcel Dekker, New York 1980
2. B. M. Culbertson, R. Murphy, *J. Polymer Sci. Part B*, **5**, 807 (1967)
3. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, Jr., *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A7**(1), 45, 67 (1973)
4. J. Sauer, R. Huisgen, H. J. Sturm, *Tetrahedron* **11**, 214 (1960)
5. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, *J. Polymer. Sci. A-2*, 1157 (1964)
6. P. R. Dvornić, *J. Appl. Polymer Sci.* **28**, 2715 (1983)
7. P. R. Dvornić, *Macromolecules* **17**, 1348 (1984)
8. P. R. Dvornić, to be published
9. R. Stolle, *J. Prakt. Chem.* **2**, **68**, 30 (1903)
10. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci. A-2*, 1171 (1964)
11. A. H. Frazer, „*High Temperature Resistant Polymers*”, Interscience, New York 1968, pp. 176—188
12. B. M. Culbertson, R. Murphy, *J. Polymer Sci. Part B*, **4**, 249 (1966)
13. A. H. Frazer, I. M. Sarasohn, *Ibid.* **A1**, 1649 (1966)
14. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, *Macromolecules* **11**, 306 (1978).

APPLICATION OF DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY TO THE  
 INVESTIGATION OF THE ENZYME REACTION: BUTYRYLTHIO-  
 CHOLINEIODIDE — BUTYROCHOLINEESTERASE

DRAGAN S. VESELINOVIĆ, DESANKA Ž. SUŽNJEVIĆ, NIKOLA S.  
 VUKELIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001  
 Belgrade*

DRAGOLJUB Ž. PAVLOVIĆ and ALEKSANDAR V. NIKOLIĆ

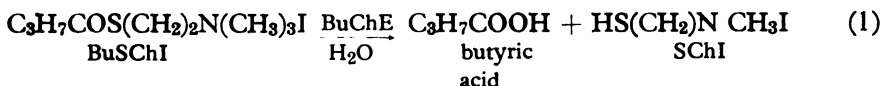
*The Army Technical Institute, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 July 1984)

Electroactive thyocholineiodide (SChI) formed by hydrolysis of butyrylthiocholineiodide (BuSChI) in borate buffer and in presence of the enzyme, butyrocholineesterase (BuChE), forms three peaks on a differential pulse polarogram, d.p.p. Besides an iodide peak (I) at a symmetry potential  $E_s = 0.050$  V vs. SCE, two and three SChI peaks appear respectively at  $1 \times 10^{-1}$  and  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI. At lower thiol concentrations, an adsorption pre-peak (IV) appears at more negative potentials ( $E_s = -0.400$  V vs. SCE), while a peak in a positive potential region ( $E_s = 0.090$  V vs. SCE) immediately following the iodide peak, is due to the formation of a poorly soluble product of thiol with mercury ions and is similar in shape (sharp and narrow) as the iodide peak ascribed to the formation of mercury iodide of low solubility. At higher thiol concentrations, i.e. at saturation of the pre-peak IV, a peak III appears at more positive potentials ( $E_s = -0.312$  V, at pH = 7, and  $E_s = -0.372$  V, at pH = 8.5). Automatic recording of kinetic curves,  $i_p = f(\tau)$ , during the enzymic reaction, by following the current change of the peaks I, III and IV at the symmetry potential,  $E_s$ , enables the observation of ester hydrolysis. Slopes of linear parts of kinetic curves, at unchanged substrate concentration depend on the present enzyme concentrations in the reaction.

Hydrolysis of butyrylthiocholineiodide (BuSChI) in the presence of an enzyme, butyrocholineesterase (BuChE), has been investigated by many authors,<sup>1-5</sup> using colorimetric and spectrophotometric methods. Electrochemical methods, with exception of chronopotentiometry<sup>6-8</sup> and classical polarography<sup>9</sup>, have not been wider used to the best of the authors' knowledge.

In the present work, differential pulse polarography with a dropping mercury electrode (DME) was used with the aim to follow the enzymic activity of BuSChI hydrolysis in the presence of BuChE, according to the equation:



## EXPERIMENTAL

The electrochemical system PAR (Princeton Applied Research) Model 370 with a three-electrode cell adjusted for thermostating was used in the work. The cell also contained working DME, counter Pt electrode and saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode.

The pH measurements were performed using a pH-meter Iskra Mod. MA5705 with a glass electrode and reference SCE.

Ester, BuSChI,  $H_3BO_3$  and NaOH were all Merck *p.a. græde*, and the enzyme BuChE was prepared from horse serum.

Prior to each series of experiments, BuSChI stock solutions were prepared in  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  borate buffer with adjusted pH value. Before injecting BuChE, dissolved in borate buffer of determined pH, a purified nitrogen current was passed for 10 min through the cell containing BuSChI. Solutions were thermostated at different temperatures; optimum temperature for the observed enzymic reaction used in the experiments, was  $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . The potential values are given versus SCE.

## RESULTS AND DISCUSSION

D. c. polarograms of the buffer solution,  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI at  $\text{pH} = 7.5$ , before and after contact with BuChE ( $\times u_r$ )\* are shown in Fig. 1. Prior to the ester hydrolysis reaction (Fig. 1, curve 1) an iodide anodic wave I is observed at  $E_{1/2} = 0.100 \text{ V}$  and at thiol anodic wave IV, due to spontaneous decomposition of the ester, at  $E_{1/2} = -0.400 \text{ V}$ . Four anodic waves are also observed after termination of the enzymic reaction (Fig. 1, curve 4). Two of these waves, not distinctly separated, in the further positive potential region, at  $E_{1/2} = 0.100$  and  $0.080 \text{ V}$ , belong to poorly soluble iodide (I) and thiolate (II) mercury compounds. Waves III and IV, due to SChI, at  $E_{1/2} = -0.300 \text{ V}$  and  $E_{1/2} = -0.400 \text{ V}$ , respectively,

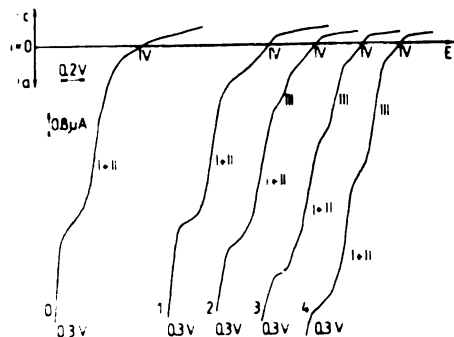


Fig. 1. Anodic waves of  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI in borate buffer ( $\text{pH} = 7.5$ ) in absence (0) and in presence (1—4) of BuChE in successive time intervals during the reaction.

are Brdička's adsorption waves according to their characteristics (a normal wave III and a pre-wave IV). These results were proven by analysis according to standard criteria,<sup>10</sup> and are in agreement with the behaviour of some thiols in redox processes on mercury<sup>11-14</sup>. The adsorption wave IV shows a maximum limiting current value,  $i_l$ , at the thiol concentration of  $\approx 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  followed by the appearance of wave III. Therefore, the dependence  $i_l = f(C_{\text{thiol}})$  for wave IV is linear in the low concentration region ( $< 5 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ) i.e. the obtained straight line begins at the coordinate origin. The wave height (III + IV) is a linear function of the thiol concentration in the higher concentration region which is in agreement with the adsorption currents in polarography.

\*  $u_r$  = relative units

The SChI and BuSChI waves, which appear on a d.c. polarogram (Fig. 1, curve 4) have corresponding peaks on differential pulse polarograms (d.p.p. curves). Figures 2 and 3 show d.p.p. of buffer BuSChI solution, at pH = 8.5,

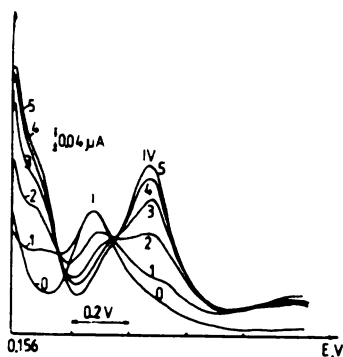


Fig. 2. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI in borate buffer (pH = 8.5) in absence (0) and in presence (1—5) of 0.8  $\mu$ r/ml BuChE in successive 3 min intervals during the reaction.

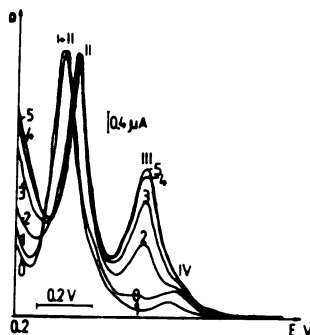


Fig. 3. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI in borate buffer (pH = 8.5) in absence (0) and in presence (1—5) of 4  $\mu$ r/ml BuChE in successive 3 min intervals during the reaction.

recorded in absence (curve 0) and in presence (curves 1—5) of BuChE at successive time intervals from the beginning of the reaction. Two different BuSChI concentrations,  $1 \times 10^{-4}$  and  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> in buffer (pH = 8.5) were chosen in order to obtain linear  $i_r = f(C_{\text{thiol}})$  dependences in both cases. The corresponding enzyme concentrations were 0.8 and 8  $\mu$ r/ml. Prior to BuSChI hydrolysis, two peaks, i.e. an iodide peak (I) at  $E_s = 0.100$  V, and an adsorption pre-peak (IV), due to SChI present as impurity, at  $E_s = -0.400$  V, are observed on a d. p. p. (Fig. 2). A mercury thiolate peak II at  $E_s = -0.300$  V, appears during hydrolysis very soon after the appearance of the thiol, to remain unchanged in height and followed by disappearance of wave I. However, peak IV increases at the beginning of hydrolysis, to become constant in height simultaneously with the appearance and further increase of peak III at  $E_s = -0.300$  V.

The dependence of SChI  $E_s$  peaks on pH was observed in  $1 \times 10^{-1}$  and  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI solutions in presence of 0.8 and 8  $\mu$ r/ml BuChE, respectively. Besides d. p. p. curves (Figs 4a and 5a) the peak III and IV current change with time during the reaction is presented in Figs. 4b and 5b respectively. The curves were recorded automatically by maintaining a constant electrode potential value, i.e. the symmetry potential of the corresponding peak,  $E_s$ . A more considerable effect of pH on the potential value is observed only on the peak III, whose  $E_s$  value is shifted towards more negative potentials with increasing pH (from  $-0.312$  V at pH = 7 to  $-0.372$  V at pH = 8.5). Undistinct separation of the peaks II and III at pH < 7 is ascribed to this influence, making this pH region unsuitable for further examination. The value of pH 7.5 is taken as optimum since peaks II and III are fairly well separated and the kinetic  $i_p = f(\tau)$  curves show considerably faster hydrolysis. The peak II was omitted from further observation for giving irregular kinetic curves.

As expected, the enzymic reaction rate, i.e. the linearity region of  $i_p = f(\tau)$  curves is affected by enzyme concentration in the reaction mixture.



Kinetic curves and d. p. p. of  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI in presence of 1  $\mu$ r/ml of enzyme in borate buffer, at pH = 7.5, are shown in Fig. 6. As it can be seen by comparison with Fig. 8, the slope is even greater in presence of

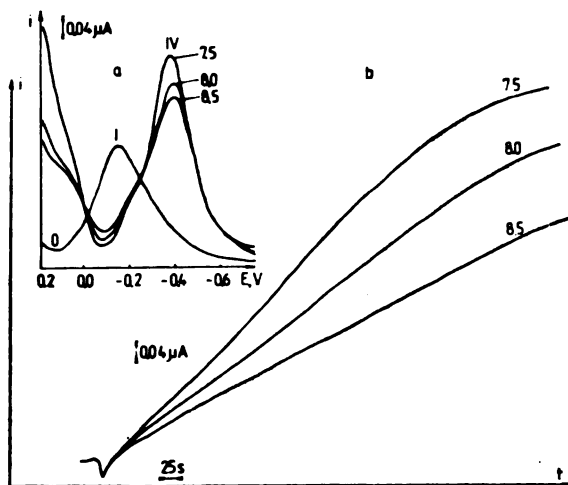


Fig. 4. (a) D. p. p. of  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI at pH 7.5 prior to the reaction (0) and after termination of enzymic reaction with 0.4  $\mu$ r/ml BuChE at different pH borate buffer; (b) Change of the adsorption peak IV height during the enzymic reaction, for determined pH values.

8  $\mu$ r/ml of enzyme in the reaction mixture. For this reason higher BuSChI concentrations are more suitable at higher and lower concentrations at lower ( $< 5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) enzymic activities. As it can be seen in Fig. 7, in the latter case

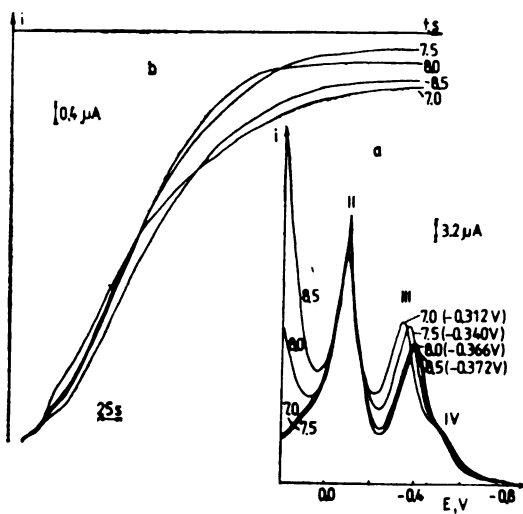


Fig. 5. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> BuSChI in borate buffer after termination of enzymic reaction with 8  $\mu$ r/ml BuChE, at different pH values; (b) Change of the normal peak (III) height during the enzymic reaction, for different pH values.

kinetic curves can be followed by observing the iodide peak I besides peak IV due to the disappearance of peak II. Fig. 7 shows d. p. p. curves for pure BuSChI (curve 0) and in presence of  $0.8 \mu r/ml$  of enzyme (curves 1—6) recorded during hydrolysis, as well as the  $i_p = f(\tau)$  curve for the iodide peak I and thiol peak IV.

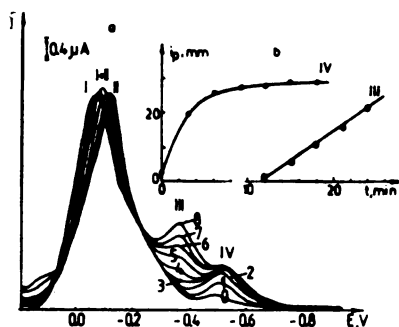


Fig. 6. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI in borate buffer (pH = 7.5) in absence (0) and in presence (1—8) of  $1 \mu r/ml$  BuChE in successive 3 min intervals during reaction; (b) the corresponding kinetic curve of the peaks III and IV.

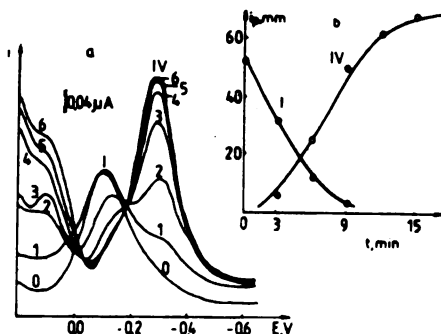


Fig. 7. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI in borate buffer (pH = 7.5) in absence (0) and in presence (1—6) of  $0.8 \mu r/ml$  BuChE in successive 3 min intervals during reaction; (b) the corresponding kinetic curves of the peaks I and IV.

D. p. p. curves of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI in borate buffer, at pH = 7.5, recorded in successive time intervals, in absence and in presence of enzyme are shown in Fig. 8a, curves 0 and 1—9, respectively. The corresponding  $i_p = f(\tau)$

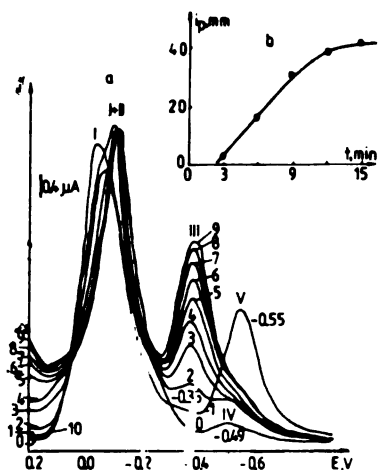


Fig. 8. (a) D.p.p. of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI in borate buffer at pH = 7.5 (0) and in presence of  $8 \mu r/ml$  BuChE (1—9), recorded at successive 3 min intervals during reaction and 16 h after reaction termination, in presence of air oxygen (10). (b) the corresponding kinetic curve of the peak III.

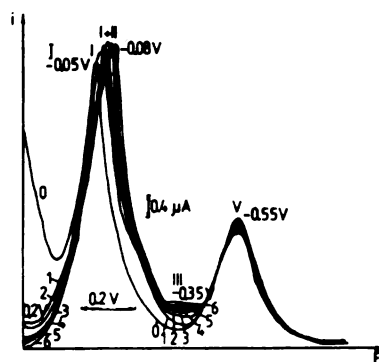


Fig. 9. D.p.p. of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  in borate buffer at pH = 7.5 after 16 hours of contact with air oxygen before reaction (0) and in presence of  $1 \mu r/ml$  BuChE (1—6), recorded at successive 3 min intervals during reactio.

curves for peaks III and IV, are given in Figs 8b and 8a, curve 10, also includes a d. p. p. for a solution aged for 16 h after termination of hydrolysis in an uncovered vessel. This polarogram shows an appearance of peak V, at somewhat more negative potentials as compared to those of peak IV, most probably due to thiol oxidation by air oxygen, to corresponding disulphide, which is also electroactive. The effect of oxygen on BuSChI i.e., on the enzymic reaction after exposure of the ester to air oxygen is also observed. Fig. 9 shows d. p. p. curves recorded at successive time intervals during the reaction. As it can be seen, peak V, which appears before the reaction, remains unchanged while peak III is only insignificantly changed. This also indicates that the thiol, formed by spontaneous hydrolysis of the ester is oxidized to corresponding disulphide while the fraction of non-hydrolysed ester reacts with the present enzyme.

The liberated thiol increases the current of peak III, while peak IV, being overlapped by peak V, cannot be followed.

#### ИЗВОД

### ПРИМЕНА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНО-ПУЛСНЕ ПОЛАРОГРАФИЈЕ НА ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БУТИРИЛТИОХОЛИНЈОДИД — БУТИРОХОЛИНЕСТЕРАЗА

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, ДЕСАНКА Ж. СУЖЊЕВИЋ, НИКОЛА С. ВУКЛИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, и.бр. 550, 11001 Београд*

ДРАГОЉУБ Ж. ПАВЛОВИЋ и АЛЕКСАНДАР В. НИКОЛИЋ

*Војнотехнички институт, Београд*

Електроактиван тиохолинјодид (SChJ) настао у реакцији хидролизе бутирилтиохолин јодида (BuSChJ) у боратном пуферу посредством ензима бутирохолинестеразе даје три струјна врха на диференцијално-пулсном поларограму. Поред јодидног врха и на потенцијалима симетрије  $E_s = -0,05$  V према ЗКЕ, при концентрацији BuSChJ  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> јављају се два, а при концентрацији  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> три врха SChJ. Адсорпциони пре-врх IV је на негативнијим потенцијалима ( $E_s = -0,400$  V према ЗКЕ) док је врх у позитивној области потенцијала ( $E_s = -0,09$  V према ЗКЕ), непосредно до јодидног, последица формирања слабо растворног продукта тиола са јонима живе. Он има сличан облик (оштар и узан) као јодидни, приписан стварању слабо растворног меркуријодида. При вишим концентрацијама тиола, када струја пи-ка IV достиже сатурацију, на позитивнијим потенцијалима ( $E_s = -0,312$  V на pH=7 и  $-0,372$  V на pH= 8,5) појављује се врх III. Аутоматским бележењем кинетичких кривих  $i_p = f(\tau)$  за време ензимске реакције, праћењем промене струја врхова I, III и IV на потенцијалима симетрије  $E_s$ , могуће је следити ток реакције хидролизе BuSChJ. Нагиби праволијних области кинетичких кривих, при непромењеној концентрацији естра, зависни су од концентрације присутног ензима у реакционом систему.

(Примљено 6. јула 1984)

## REFERENCES

1. L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem. Z.* **49**, 333 (1913)
2. G. Briggs, J. B. S. Holrane, *Biochem. J.* **19**, 338 (1925)
3. G. G. Guilbault, „*Enzymatic Methods of Analysis*”, Pergamon Press, Oxford 1970
4. S. Alnsworth, „*Steady-State Enzyme Kinetics*”, The Macmillan Press, London 1977
5. G. G. Guilbault, D. N. Kramer, P. L. Cannon, *Anal. Chem.* **34**, 1437 (1962); **35**, 1747 (1963)
6. D. N. Kramer, F. L. Cannon, G. G. Guilbault, *Ibid.* **34**, 842 (1962)
7. L. H. Goodson, W. B. Jacobs, *Environ. Prot. Technol. Ser.* 1974 EPA-R2-72-010
8. L. H. Goodson, W. B. Jacobs, U. S. Nits. from Gov. Rep. Announce index US 77 (10), 211 (1977)
9. V. Fišerova-Bergerova, *Arch. Environ. Health* **9**, 438 (1964)
10. J. Heyrovsky, J. Kuta, „*Csnovy polarografii*”, Mir, Moscow 1965
11. I. M. Kolthoff, C. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3062 (1940)
12. W. Stricks, I. M. Kolthoff, A. Heundrick, *Ibid.* **56**, 1515 (1954)
13. I. M. Kolthoff, W. Stricks, A. Tanaka, *Ibid.* **55**, 4739 (1955)
14. M. R. Erceg, D. Ž. Sužnjević, *Proceedings of the J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography*, Prague, Czechoslovakia, August 1980.



CYCLOVOLTAMMETRIC BEHAVIOUR OF THE SYSTEM  
BUTYRYLTHIOCHOLINEIODIDE — BUTYROCHOLINEESTERASE ON  
A MERCURY ELECTRODE

DESANKA Ž. SUŽNJEVIĆ, DRAGAN S. VESELINOVIĆ, NIKOLA S. VUKELIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box  
550, YU-11001 Belgrade*

DRAGOLJUB Ž. PAVLOVIĆ and ALEKSANDAR V. NIKOLIĆ

*The Army Technical Institute, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 July 1984)

The electrochemical behaviour of the butyrylthiocholineiodide-butyrocholineesterase (BuSChI-BuChE) system was investigated by cyclic voltammetry (c.v.). Investigations were performed in borate buffer (pH = 7.5) with a stationary Hg-electrode as a working electrode in a polarization potential region 0.3 to -0.8 V, vs. SCE, at a potential change rate of 0.005 to 0.5 V s<sup>-1</sup>. Due to hydrolysis two pairs of thiocholineiodide peaks, anodic and cathodic, are observed. The peaks at more positive potentials most probably belong to a 1 : 1 poorly soluble mercury thiolate while those at more negative potentials are ascribed to 1 : 2 thiolate. One couple of peaks is ascribed to the electrode surface blocking process and the other to specific adsorption of thiolate formed on a Hg-electrode. The basic parameters of electrode kinetics of the observed processes were determined by analysing peak current characteristics as a function of polarization rate. The processes are found to be irreversible to a small extent, with  $\alpha n_a$  values 0.55 and 0.35 for the first and second process, respectively. The corresponding rate constants  $k_s$  for the heterogeneous process are  $7.5 \times 10^{-4}$  and  $1.5 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>.

Hydrolysis of the ester butyrylthiocholineiodide (BuSChI) in the presence of the enzyme butyrocholineesterase (BuChE) results in the formation of butyric acid and thiocholineiodide (SChI). The activity of the enzyme, or the kinetics of the above reaction, can be followed by observing the change of pH of the reacting system, i.e. of butyric acid concentration, or that of liberated thiol.

This reaction has been studied by many authors<sup>1-5</sup>, most often by using colour reactions and consequently also colorimetric and spectrophotometric methods, which proved to be insufficiently sensitive for determination of reactant concentrations. Better results are obtained by using electrochemical methods, especially the chronopotentiometric method<sup>6-8</sup> which also enabled the invention of the enzymic electrode. Data are also available on utilization of d.c. polarography for the study of reaction I<sup>9</sup>. However, other voltammetric methods, as well as available electrochemical techniques have not been applied more widely.

In the present work cyclic voltammetry (c.v.) was used for investigation of the system BuSChI — BuChE in borate buffer (B.B.), utilizing the stationary Hg-electrode as a working electrode.

## EXPERIMENTAL

A Princeton Applied Research instrument, Model 331-1 for corrosion investigations and an electrochemical system Model 337, were used in the work. Besides a working  $\approx 0.2\text{-cm}^2$  Hg stationary electrode the electrolytic cell also contained a Pt counter and a reference saturated calomel electrode (SCE); the pH was adjusted and measured by a pH meter Iskra Model MA 5705. The chemicals used were: butyrylthiocholineiodide,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and NaOH, all *p.a.* grade, Merck, and butyrylcholinesterase obtained from horse serum. All BuSChI and BuChE solutions were prepared in  $0.1\text{ mol/dm}^3$  borate buffer, pH = 7.5, immediately before experiments, or previously kept for some time in purified nitrogen atmosphere. Before each recording, purified nitrogen was introduced into the solution for 10 min. All experiments were performed at  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

In the mercury anodic dissolution potential region thiocholineiodide (SChI), liberated in the hydrolysis reaction<sup>10</sup> shows several limiting regions, i.e. current plateaus on a d.c. polarogram and several current peaks on a differential pulse polarogram (d.p.p.)<sup>10</sup>. Besides the iodide anodic wave, due to undecomposed ester three more anodic waves, due to SChI formed in the same reaction<sup>10</sup>, are also observed. Analogous with some thiols, such as thioglycolic acid<sup>11</sup>, two waves in the negative potential region would correspond to Brdička's adsorption waves (prewave and normal wave) which are due to the formation of 1 : 2 mercury thiolate at negative potentials. The third thiol wave in the positive potential region is attributed to formation of a poorly soluble 1 : 1 mercury thiolate which remains on the electrode surface causing film blockage effects<sup>11</sup>.

The cyclic voltammetry method was applied to the system BuSChI — BuChE in a polarographic wave potential region of 0.3 to  $-0.8\text{ V}$  and at a voltage sweep rate from 0.005 to  $0.5\text{ V s}^{-1}$ . Fig. 1 shows c.v. curves of undecomposed BuSChI (curve 1) and of the same compound hydrolysed in presence of 4 r.u.\* of enzyme (curve 2). In the cathodic current region of undecomposed ester (Fig. 1, curve 2) one wider, assymmetric peak,  $c_{\text{III}}$ , due to thiol, is observed. Under certain experimental conditions, this peak is composed of the basic peak and of one smaller fraction, a post-peak, which appears at more negative potentials. In the anodic current region the peak  $a_{\text{III}}$  corresponds to the peak  $c_{\text{III}}$ . Having in mind the fact that, depending on the adsorbed form of the depolarizer, oxidized or reduced, adsorption in a redox system is followed by appearance of either a pre-peak or a post-peak, besides one basic peak,  $c_{\text{III}}$  and  $a_{\text{III}}$  (Fig. 1, curve 2) are ascribed to adsorption. Besides these two peaks, one very sharp and narrow cathodic peak,  $c_{\text{II}}$ , also due to the thiol, is observed on a c.v. curve, at  $-0.3\text{ V}$  (Fig. 1, curve 2). This peak is very close to the iodide peak,  $c_{\text{I}}$ , well formed in the presence of undecomposed ester (Fig. 1, curve 1). At the end of BuSChI hydrolysis, the iodide peak disappears leaving an inflection, at  $-0.2\text{ V}$  which precedes the sharp thiol peak (Fig. 1, curve 2). In the anodic current region a peak  $a_{\text{II}}$ , at  $-0.12\text{ V}$ , di-

\* r.u. = relative unit

rectly followed by a rounded iodide peak at more positive potentials, corresponds to the sharp thiol peak,  $c_{II}$ . Under determined experimental conditions the iodide peak merges with  $a_{II}$  into one new, wider, rounded peak. The shape of  $c_{II}$ , whose

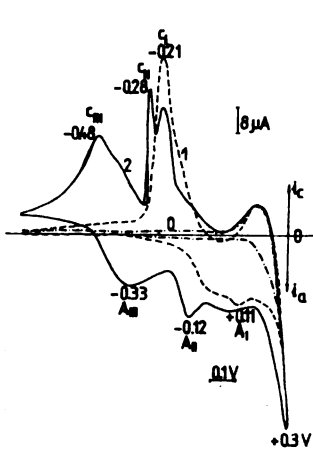


Fig. 1. BuSChI cyclic voltammetric curves, (1) in presence and (2) in absence of 4  $\mu\text{r. ml}^{-1}$  BuChE in borate buffer; pH = 7.5,  $\nu = 0.05 \text{ V. s}^{-1}$ , (0) supporting electrolyte

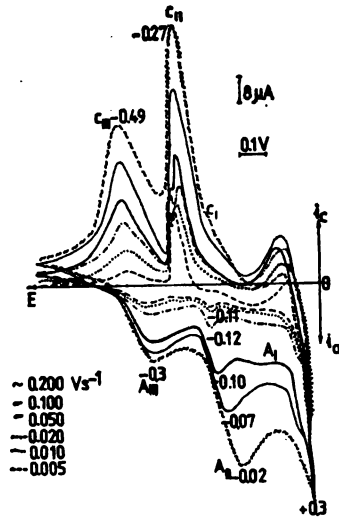


Fig. 2. C.v. curves of hydrolysed BuSChI at different polarization rates,  $\nu$ , under the same conditions as in Fig. 1.

formation during oxidation is diffusion-controlled, is characteristic for electrode processes followed by the blockage of the electrode surface by products of low solubility. Passing through a maximum, the peak current suddenly drops to the current level of the basic electrolyte, as seen on the c.v. curve (Fig. 1, curve 2) Characteristics of c.v. curves are observed as a function of the polarization voltage change rate,  $\nu$ . Fig. 2 shows a series of curves recorded after termination of ester hydrolysis for the  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  BuSChI solution in presence of 4 r.u./ml BuChE. The logarithm of peak current,  $\log i_p$ , as a function of  $\log \nu$  (Fig. 3) for

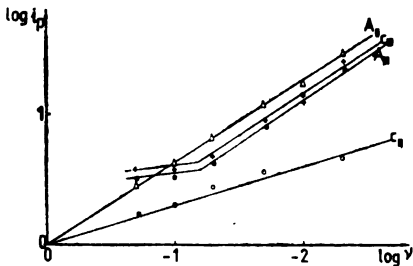


Fig. 3.  $\log i_p = f(\log \nu)$  using the values given in Fig. 2.

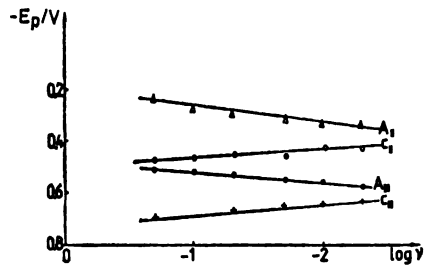


Fig. 4.  $E_p$  as a function of  $\nu$ , using the data given in Fig. 2.

$c_{III}$  and  $a_{III}$  shows a linear dependence with an almost theoretical slope (0.5) at lower polarization rates, and almost constant peak currents at higher  $\nu$  values. This also means that at lower polarization voltage change rates adsorption in the



redox system is controlled by slow diffusion while at higher rates the electrode kinetics is controlled by adsorption. The change of  $\log i_p = f(\log v)$  is linear for both peaks, a<sub>II</sub> and c<sub>II</sub>, with  $\alpha \approx 0.5$  for the former and almost half that magnitude for the latter peak (Fig. 3).

The change of peak potentials,  $E_p$ , as a function of  $\log v$  (Fig. 4) points to a slight irreversibility of the electrode processes in the observed system. Products of  $\alpha n_a$ , obtained experimentally from  $E_p$  values by changing  $v$  for one order of magnitude according to the equation<sup>12</sup>

$$E_{p/2(2)} - E_{p/2(1)} = (0.0128/\alpha n_a) \ln(v_2/v_1) \quad (1)$$

where  $E_{p/2(1)}$  and  $E_{p/2(2)}$  are the corresponding half peak potentials at respective polarization rates  $v_1$  and  $v_2$ , are: 0.55 and 0.35 for the processes resulting in the peaks c<sub>II</sub> and c<sub>III</sub>, respectively. Similar values are obtained by analysing the corresponding anodic processes.

Graphical presentation of the corresponding anodic and cathodic peak current ratios as a function of the polarization rate (Fig. 5) gives a straight line parallel to the  $x$ -axis for both pairs of peaks, II and III, whereby the quotient  $i_a : i_c = 1$  for the latter, and only half that value for the former pair. The dependence of the cyclovoltammetric constant  $i_p/v^{1/2}$  on  $v$  (Fig. 6) shows deviations for the peak

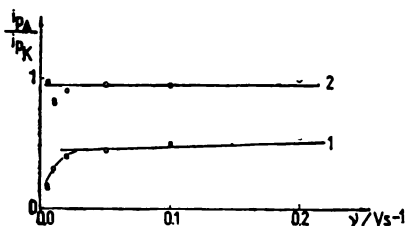


Fig. 5. Ratios of peak-current values as a function of polarization rate, using the data of Fig. 2.

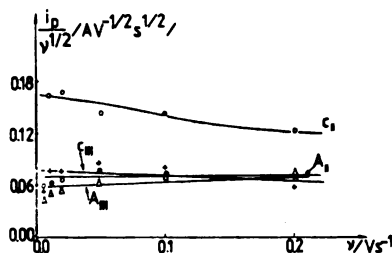


Fig. 6. C.v. constant as a function of the polarization rate, using the data given in Fig. 2.

c<sub>II</sub>, for which a straight line with a negative slope is obtained. The ratio  $i_p/v^{1/2}$  as a function of  $v$  for the pair III is constant at lower but shows deviation at higher values. As it should be expected, the behaviour of the pair II is considerably affected by the iodide peak, especially in the cathodic current region where it appears as an inflection immediately preceding the sharp peak of thiol the height of which is therefore calculated with considerable error. The pair III corresponds to diffusion-controlled processes only at lower polarization rates, which is in agreement with the analysed dependence  $\log i_p = f(\log v)$ , (Fig. 2). The value for the heterogeneous rate constant,  $k_a$  is determined from the potential differences between corresponding cathodic and anodic peaks,  $\Delta E_p$ , at a determined polarization rate using the equation<sup>13</sup>

$$\psi_e = \gamma^\alpha k_a / (aD)^{1/2} \quad \text{with } a = nF/RT \quad (2)$$

where  $\psi_e$  is a kinetic parameter,  $\gamma$  the ratio of diffusion coefficients of oxidized and reduced forms,  $k_a$  the rate constant of the heterogeneous process, while all other magnitudes have their usual meaning. For this purpose the function  $n \Delta E_p =$

$= \psi_e$  was first graphically presented using table data<sup>13</sup>, and then  $\psi_e$  was calculated for the investigated process assuming participation of  $2e$ . The heterogeneous rate constants, leading to the appearance of the peak pairs: II —  $k_s = 7.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  and III —  $k_s = 1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , were obtained by introducing the value for  $k_s$  into eq. (2) assuming that  $\gamma = 1$  and  $D = 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , and using  $\alpha n_a$  values determined earlier.

## ИЗВОД

## ЦИКЛОВОЛТАМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ СИСТЕМА БУТИРИЛТИОХОЛИНЈОДИД — БУТИРОХОЛИНЕСТЕРАЗА НА ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

ДЕСАНКА Ж. СУЖЊЕВИЋ, ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, НИКОЛА С. ВУКЕЛИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 550, 11001 Београд*

ДРАГОЉУБ Ж. ПАВЛОВИЋ и АЛЕКСАНДАР В. НИКОЛИЋ

*Војнотехнички институт, Београд*

Испитано је електрохемијско понашање система бутирилтиохолинјодид (BuSChJ) — бутирохолинестераза (BuChE) методом цикличне волтаметрије. Испитивања су вршена са стационарном Hg-електродом, као радном, из боратног пуфера  $\text{pH}=7,5$  у области потенцијала поларизације 0,3 до  $-0,8 \text{V}$  према ЗКЕ и брзинама његове промене 50 до  $500 \text{mV s}^{-1}$ . Примећена је појава два пара (анодни-катодни) врхова насталог тиохолина у процесу хидролизе од којих пар на позитивнијим потенцијалима потиче од грађења слабо-растворног меркуритиолата састава, највероватније, 1:1, док пар на негативнијим потенцијалима потиче од 1:2 меркуритиолата. Први потиче од блокирања електродне површине слабо-растворним тиолатом, а други од специфичне адсорпције награђеног тиолата на Hg-електроди. Из анализе карактеристика струјних врхова, добијених при различитим брзинама поларизације, одређени су основни параметри електродне кинетике посматраних процеса. Установљено је да су они слабо ирверсибилни и да  $\alpha n_a$  износи 0,55 за први и 0,35 за други процес, а одговарајуће константе брзине хетерогеног процеса  $k_s$  износе  $7,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ .

(Примљено 6. јула 1984)

## REFERENCES

1. L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem. Z.* **40**, 333 (1913)
2. G. Briggs, J. B. S. Holrane, *Biochem. J.* **10**, 338 (1925)
3. G. G. Guilbault, „*Enzymatic Methods of Analysis*”, Pergamon Press, Oxford 1970
4. S. Ainsworth, „*Steady-State Enzyme Kinetics*”, The Macmillan Press, London 1977
5. G. G. Guilbault, D. N. Kramer, P. L. Cannon, *Anal. Chem.* **34**, 1437 (1962); **35**, 1747 (1963)
6. D. N. Kramer, P. L. Cannon, G. G. Guilbault, *Ibid.* **34**, 842 (1962)
7. L. H. Goodson, W. B. Jacobs, *Environ. Prot. Technol. Ser.* 1974, EPA-R2-72-010
8. L. H. Goodson, W. B. Jacobs, U. S. Nits. from Gov. Rep. Announce index US 77(10), 211 (1977)
9. V. Fišerova-Bergerova, *Arch. Environ. Health* **9**, 438 (1964)
10. D. S. Veselinović, D. Ž. Sužnjević, N. S. Vukelić, D. Ž. Pavlović, A. V. Nikolić, unpublished results
11. W. Stricks, I. M. Kolthoff, A. Heundrick, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1515 (1954)
12. R. N. Adams, „*Electrochemistry at Solid Electrodes*”, Marcel Dekker, New York 1969
13. G. K. Budnikov, „*Printsipy i primeneniye voltampernoj ostsillograficheskoj polyarografii*”, Izd. Kazanskogo Univ., Kazan 1975.

COULOMETRIC GENERATION OF HYDROGEN IONS BY ANODIC  
OXIDATION OF DIHYDRIC AND TRIHYDRIC PHENOLS IN  
ACETONITRILE AND ACETIC ACID — ACETIC ANHYDRIDE

VILIM J. VAJGAND\*, RANĐEL P. MIHAJLOVIĆ and MIRJANA S.  
MANETOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Institute of Chemistry, Faculty  
of Science, University of Kragujevac and Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of  
Priština, Yugoslavia*

(Received 6 July 1984)

Coulometric generation of hydrogen ions by the oxidation of some dihydric and trihydric phenols in waterless acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride (1 : 6) was examined. Current-voltage curves for the supporting electrolyte, indicator, titrated bases and depolarizers show that the depolarizers studied are oxidized at potentials much more negative than those of titrated bases and other substances present in the solution. Hydrogen ions generated by the oxidation of these depolarizers were used for titration of potassium hydrogenphthalate and sodium acetate in acetic acid — acetic anhydride (1 : 6) as well as for the determination of butylamine, 2,4,6-collidine and triethylamine in acetonitrile with visual and photometric end-point detection. The oxidation of hydroxyhydroquinone, pyrocatechol, pyrogallol, 2,3,4-trihydroxybenzoic acid and gallic acid, respectively, was found to proceed with 100% current efficiency.

Mather and Anson<sup>1-3</sup> were the first who applied an acetic acid — acetic anhydride mixture for coulometric determination of bases in nonaqueous media. These authors attempted the application of a mercury anode<sup>2,3</sup> believing that mercury(I) ions formed by the oxidation of mercury will react with acetic acid to give hydrogen ions. However, in a study on the electrochemical oxidation of mercury, Durand and Tremillon<sup>4</sup> concluded that in acetic acid — acetic anhydride mercury is quantitatively oxidized to mercury(I) ions, but that these ions do not react with acetic acid. Thus, in this solvent mixture hydrogen ions cannot be generated with a mercury anode.

For the coulometric determination of aliphatic and aromatic amines in nonaqueous media Streuli applied acetonitrile as solvent, and generated hydrogen ions by the oxidation of water which was added to the solution in the form of  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup>. The results obtained were for 10% lower than the theoretical ones due to the oxidation of amines with oxygen, liberated at the anode. To avoid this effect Hanselman and Streuli added hydroquinone as the antioxidant<sup>6</sup>.

In order to obtain waterless perchloric acid in acetonitrile as titrant for the determination of amines, Vedell and Tremillon<sup>7</sup> investigated the oxidation of

\* Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

acetonitrile with a platinum electrode and found that it takes place at a very high potential (2.4 V); since aliphatic and aromatic amines are oxidized at potentials which are much more negative than that of acetonitrile, this procedure cannot be applied for coulometric determination of organic bases. On the other hand, the solution of perchloric acid in acetonitrile, obtained by the oxidation of acetonitrile, cannot be applied as titrant since perchloric acid in acetonitrile may form a basic cyclic dimer<sup>8</sup> or may decompose to  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  and water, on standing<sup>9</sup>.

All the difficulties connected with titrimetric and coulometric determinations of bases in nonaqueous media may be overcome by using the procedure given by Vajgand *et al.*<sup>10-18</sup> which involves the generation of hydrogen ions by the oxidation of some anode depolarizers at a platinum anode. On the basis of these papers we have assumed that isomeric *ortho* and *para* polyhydric phenols may be also used as anodic depolarizers i.e. as sources of hydrogen ions. In this work we have investigated the generation of hydrogen ions at a platinum anode by oxidation of pyrocatechol, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, 2,3,4-trihydroxybenzoic acid and gallic acid, respectively, in waterless acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride (1 : 6).

## EXPERIMENTAL

### Reagents

All the chemical used were of analytical reagent-grade (Merck and Fluka). Before use, acetonitrile was purified as described by Kreshkov *et al.*<sup>19</sup> Acetic acid and acetic anhydride were not purified but only redistilled, fractions boiling at 116° and 138°C, respectively, being collected.

Liquid bases (butylamine, triethylamine and collidine) were first dried over fused potassium hydroxide and then redistilled under reduced pressure.

Sodium acetate solution was prepared by introducing directly into a volumetric flask a weighed amount of sodium carbonate (obtained by heating sodium hydrogen carbonate at 270°), dissolving it in a little acetic acid and diluting the solution to the mark with acetic acid — acetic anhydride mixture. The potassium hydrogen phthalate solution was obtained by weighing the base directly in a volumetric flask and adding the solvent mixture to the mark.

The concentration of organic bases in solution thus obtained was checked by titration of hydrogen ions generated in the oxidation of hydroquinone<sup>10</sup>.

By means of a microburette having a Teflon tap, 0.6 to 1 cm<sup>3</sup> of investigated solutions was measured for the titration.

The supporting electrolyte was 0.2 mol/dm<sup>3</sup> sodium perchlorate in waterless acetonitrile or in acetic acid — acetic anhydride (1 : 6).

Titration end-points were detected by the use of either a 0.1% solution of malachite green in acetic acid — acetic anhydride or a 0.1% solution of crystal violet in acetonitrile.

### Apparatus

The apparatus used for the coulometric titrations of bases consisted of a current source, an electrolytic cell, a Lange colorimeter and a pen recorder (Fig. 1). The current source was a voltage-current stabilizer (Vinča, Belgrade) and the current in the generator circuit was measured with a precise milliammeter (Iskra, Kranj). The electrolytic cell was U-shaped and the anolyte was separated from the catholyte by a sintered glass G-4 disk. The volume of the anolyte was 2–3 cm<sup>3</sup> and that of the catholyte about 10 cm<sup>3</sup> (Fig. 1A), or the volumes of the anolyte and the catholyte were 20 and 25 cm<sup>3</sup>, respectively (Fig. 1B).

Platinum electrodes of a surface area of about 300 mm<sup>2</sup> each, were used. During the electrolysis the solution was stirred vigorously with a magnetic stirrer. The titration end-points were detected either visually or with a Lange differential colorimeter (Model VI). Changes in the photocurrent intensity during the electrolysis were recorded by a chart recorder (Radelkis, Type OH-102).

*Procedure for visual end-point detection.* The anode and the cathode compartments of the electrolytic cell are filled with the supporting electrolyte to the same level. To the anolyte are added about 100 mg of the investigated depolarizer, 1—2 drops of the indicator and a small amount

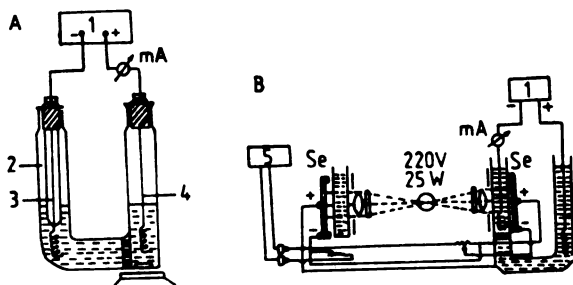


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for coulometric titration of bases with (A) visual end-point detection, and (B) photometric end-point detection. 1. current stabilizer; 2. electrolytic cell; 3. Pt cathode; 4. Pt anode; 5. pen recorder; Se — selenium photocell.

of the base to be determined. Platinum electrodes are dipped into the electrolytic chambers, the magnetic stirrer is started and the current is switched on. When the colour of the indicator is changed, the current is switched off. To the anode compartment a known amount of the base to be determined is added and after simultaneous switching on of the current and the chronometer, the electrolysis is continued until the same change of the indicator colour is obtained

*Procedure for photometric end-point detection.* The supporting electrolyte is poured into the electrolytic compartments (Fig. 1B) up to the same level, and to the anolyte are added 100 mg of the investigated depolarizer, 2—3 drops of the indicator and a small amount of the base to be determined. The anode compartment is placed in front of one photocell and in front of the other photocell a cuvette with the supporting electrolyte containing one drop of the indicator is placed. The platinum electrodes are dipped into the electrolyte chambers and the magnetic stirrer is started. The recorder pen is zeroed by widening the colorimeter slit and the current is switched on. When the base added has reacted with generated hydrogen ions, the indicator colour changes, and so does the photocurrent. The electrolysis is interrupted at the maximum change of the photocurrent. Then, a weighed amount (about  $4 \times 10^{-5}$  mol) of the base under test is added to the anolyte and the titration is allowed to proceed to the same photocurrent. Several samples can be titrated in the same supporting electrolyte.

The amount of the tested base in the titrated solution is calculated from the quantity of electricity consumed, whereas the current efficiency is obtained from the amount of the base taken and that found in the coulometric titration.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the general case, in order to be applied as a source of hydrogen ions, a compound should satisfy the following requirements:

1. Its oxidation potential must be more negative than that of the solvent, the indicator and the titrated base used, respectively, and
2. The oxidation must proceed rapidly and with 100% current efficiency.

Since the oxidation potentials of investigated depolarizers in acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride, respectively, have not been reported so far, we have recorded the current-voltage curves of these compounds in the corresponding solvents as well as those of titrated bases, indicators and solvents used. The current-voltage curves were recorded under the same experimental conditions as those applied in coulometric titrations (Fig. 2 and 3). It is seen that all the depolarizers

studied are oxidized at potentials much more negative than those of the titrated bases, indicators and solvents used; thus, the first condition for the application of a compound as a source of hydrogen ions is satisfied.

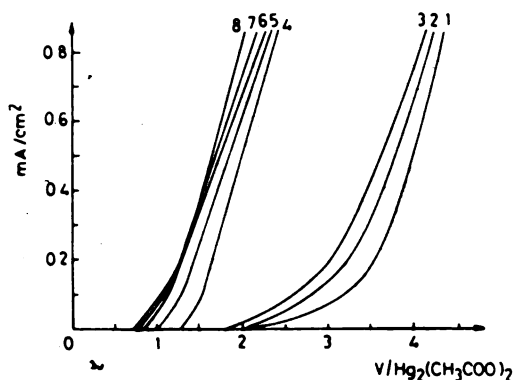


Fig. 2. Change of the anode potential with current density in 0.2 mol/dm<sup>3</sup> sodium perchlorate in acetic acid — acetic anhydride (1 : 6): 1. solvent; 2. malachite green; 3. sodium acetate; 4. gallic acid; 5. pyrocatechol; 6. hydroxyhydroquinone; 7. pyrogallol; 8. 2,3,4-trihydroxybenzoic acid.

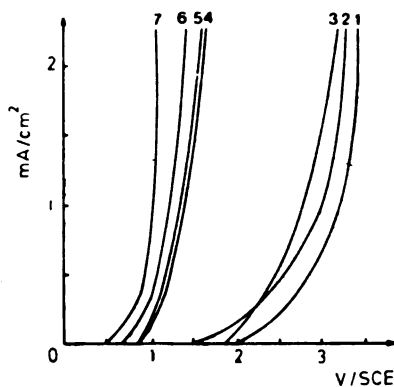


Fig. 3. Change of anode potential with current density in 0.2 mol/dm<sup>3</sup> sodium perchlorate in waterless acetonitrile: 1. solvent; 2. crystal violet; 3. collidine; 4. pyrocatechol; 5. gallic acid; 6. pyrogallol; 7. hydroxyhydroquinone.

From Figs 2 and 3 it is also seen that the potential of the investigated phenol depends upon the relative position of the hydroxyl groups as well as upon the position of other groups present. It is evident that in acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride, these effects are the same as in water but shifted by about 300 mV towards more positive values. The oxidation of these depolarizers proceeds with the formation of the corresponding quinones whereby an equivalent amount of hydrogen ions is generated.

In order to establish whether the oxidation of these depolarizers is rapid and quantitative, sodium acetate and potassium hydrogenphthalate in acetic acid — acetic anhydride, and butylamine, triethylamine, and 2,4,6-collidine in acetonitrile, were titrated with hydrogen ions generated by the oxidation of these depolarizers.

The oxidation of the investigated depolarizers gives rise to pale yellow quinones, the colour of which does not interfere with the end-point detection.

When calculating the current quantity required for the attainment of the titration end-point, correction was made for the current consumed for the neutralization of the solvent in which the base was dissolved.

The results obtained in the determination of sodium acetate and potassium hydrogenphthalate in acetic acid — acetic anhydride, and of 2,4,6-collidine, butylamine and triethylamine in waterless acetonitrile, are given in Table I. These data show that the current efficiency is 100%, whereby the second requirement for the application of a compound as a source of hydrogen ions is satisfied, as well. On this basis it might be concluded that hydroxyhydroquinone, pyrogallol,

pyrocatechol, gallic acid and 2,3,4-trihydroxybenzoic acid can be applied successfully as depolarizers and sources of hydrogen ions in coulometric determination of bases in waterless acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride. §.1

TABLE I. Coulometric titration of bases with hydrogen ions generated by the oxidation of dyhydric and trihydric phenols.  $I = 9 \text{ mA}$

	Depolarizer	Solvent	Titrated base	Number of determinations	Current efficiency %
Pyrogallol	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		potassium hydrogen-phthalate	9	$99.8 \pm 0.5$
	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		sodium acetate	10	$100.1 \pm 0.3$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		butylamine	9	$99.9 \pm 0.3$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		triethylamine	7	$99.9 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		collidine	6	$100.1 \pm 0.3$
Pyrocatechol	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		potassium hydrogen-phthalate	13	$100.0 \pm 0.3$
	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		sodium acetate	6	$99.9 \pm 0.6$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		butylamine	6	$100.0 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		triethylamine	7	$100.0 \pm 0.6$
2,3,4-Trihydroxybenzoic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		potassium hydrogen-phthalate	16	$100.2 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		sodium acetate	8	$100.0 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		collidine	6	$99.9 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		butylamine	6	$100.0 \pm 0.5$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		triethylamine	5	$100.0 \pm 0.3$
Gallic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		potassium hydrogen-phthalate	7	$100.0 \pm 0.3$
	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		sodium acetate	6	$99.9 \pm 0.4$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		collidine	4	$100.1 \pm 0.2$
	$\text{CH}_3\text{CN}$		triethylamine	5	$99.8 \pm 0.3$
Hydroxyhydroquinone	$\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		potassium hydrogen-phthalate	6	$99.9 \pm 0.2$

## ИЗВОД

КУЛОМЕТРИЈСКО ГЕНЕРИСАЊЕ ВОДНИКОВИХ ЈОНОВА АНОДНОМ ОКСИДАЦИЈОМ ДВО- И ТРОХИДРОКСИЛНИХ ФЕНОЛА У АЦЕТОНИТРИЛУ И У СМЕСИ СИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И АНХИДРИДА СИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД, РАНЂЕЛ П. МИХАЈЛОВИЋ и МИРЈАНА С. МАНЕТОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу и Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Приштини*

Испитивано је кулометријско генерисање водоникових јонова оксидацијом неких дво- и трохидроксилих фенола у безводном ацетонитрилу и смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине (1:6). Снимљене су  $I-V$  криве основног електролита, индикатора, титрованих база и анодних деполаризатора на основу чега је закључено да се испитивани деполаризатори оксидују на много негативнијим потенцијалима него испитиване базе и друге супстанце додате раствору. Водоникови јони генерисани помоћу де-



поларизатора употребљени су за кулометријску титрацију калијум-дихидрогенфталата и натријум-ацетата у смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине (1:6) као и за одређивање бутиламина, 2,4,6-колидина и триетиламина у ацетонитрилу при чему је завршна тачка титрације одређивана визуелним или фотометријским путем. Оксидација хидроксикидроксинона, пирокатехола, пирогалола, 2,3,4-трихидроксибензоеве киселине и галне киселине врши се са 100% искоришћењем струје.

(Примљено 6. јула 1984)

#### REFERENCES

1. W. B. Mather, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **33**, 1634 (1961)
2. W. B. Mather, F. C. Anson, *Anal. Chim. Acta* **31**, 468 (1959)
3. W. B. Mather, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **33**, 132 (1961)
4. G. Durand, G. Tremillon, *Bull. Soc. chim. France* 2867 (1969)
5. G. A. Streuli, *Anal. Chem.* **28**, 130 (1956)
6. R. B. Hanselman, C. A. Streuli, *Ibid.* **28**, 916 (1956)
7. J. Vedel, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* **1**, 241 (1959/60)
8. D. Clark, M. Fleischmann, D. Pletcher, *Ibid.* **38**, 137 (1972)
9. P. T. Cotrell, C. K. Mann, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1499 (1969)
10. V. J. Vajgand, R. P. Mihajlović, M. M. Rakočević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **35**, 269 (1972)
11. V. J. Vajgand, R. P. Mihajlović, *Talanta*, **16**, 1311 (1969)
12. V. J. Vajgand, R. P. Mihajlović, *Anal. Chim. Acta* **152**, 275 (1983)
13. R. P. Mihajlović, V. J. Vajgand, *Talanta* **30**, 789 (1983)
14. R. P. Mihajlović, V. J. Vajgand, *Zbornik radova PMF, Kragujevac* **2**, 121 (1981)
15. R. P. Mihajlović, V. J. Vajgand, *Ibid.* **3**, 145 (1982)
16. R. P. Mihajlović, V. J. Vajgand, *Ibid.* **4**, 153 (1983)
17. V. J. Vajgand, T. J. Pastor, R. P. Mihajlović, *Lucrarile Celei de III-a Conferințe Nationale de Chimie Analitica, Braşov, Romania* 1971, Vol I, p. 45
18. V. J. Vajgand, T. J. Pastor, *Glasnik Hem. društva Beograd* **37**, 499 (1972)
19. P. Kreshkov, N. Bykova, A. Kazaryan, „*Kislotno-osnovnoe titrovanie v nevodnykh rastvorakh*”, Khimiya, Moscow 1967.

## COULOMETRIC THERMOMETRIC ACID-BASE AND REDOX TITRATIONS

ISTVÁN J. ZSIGRAI, KATALIN MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI and LJILJANA M.  
DIMITRIJEVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad,  
Yugoslavia*

(Received 6 July 1984)

Thermometric acid-base and redox titrations with coulometric generation of titrant are described. The change in temperature during the titration is followed by a differential technique with two thermistors connected in opposition in a Wheatstone bridge. The micromole amounts of sulphuric, citric and boric acids, triethanolamine, pyridine, antimony(III), ascorbic acid and iron(II) were determined. The relative error of determination was less than 1.3%.

Recently, we have developed a method for coulometric thermometric titrations of halides in molten calcium nitrate tetrahydrate with generated silver ions<sup>1</sup>. The temperature changes were monitored by a differential technique using two thermistors placed in both cathodic and anodic cell compartments and connected in opposition in a Wheatstone bridge. In that way, the heat effect due to current passage was eliminated.

The objective of the present work is to demonstrate that the above method can be also applied to other reactions in aqueous solutions. This was demonstrated by titrations of strong and weak acids and bases (sulphuric acid, boric acid, citric acid, pyridine and triethanolamine), as well as of the reductants (antimony(III), iron(II) and ascorbic acid). Although thermometric titrations of the most of these substances can be carried out by volumetric addition of the titrant<sup>2-4</sup>, the combination of thermometric titration with a coulometric generation of the titrating reagent is advantageous since it allows determination of smaller amounts of the substances. Besides, in this way the need is eliminated for preparation and standardization of the titrant solution and undesired effects such as the change of heat capacity of the system due to the volume increase, temperature difference between the titrand and titrant, heat of dilution and of mixing etc. Some of these effects can be also eliminated in the volumetric method by employing a differential indication, but it would require a parallel titration with two burettes. In coulometric titration the heat capacity remains practically constant and other effects are eliminated by differential indication.

## EXPERIMENTAL

All reagents were reagent grade. Stock solutions of acids and bases, and of ferrous ammonium sulphate were prepared by dissolving the appropriate amounts of substances in deionized water. The solutions of sulphuric, boric and citric acids were standardized by potentiometric titration with standard sodium hydroxide solution. Triethanolamine and pyridine solutions were standardized as follows. To 10 cm<sup>3</sup> of the aqueous base solution an excess (with respect to the water present in it) of acetic anhydride was added and allowed to react with the water for several days. The solutions were then filled up to 100 cm<sup>3</sup> with glacial acetic acid and the aliquots were titrated potentiometrically with a standard perchloric acid solution in glacial acetic acid. The solution of ferrous ammonium sulphate was standardized by potentiometric titration with standard permanganate solution. The solution of antimony(III) sulphate was prepared by dissolving the appropriate amount of metallic antimony as a primary standard in concentrated sulphuric acid and filling up to the desired volume with 1 : 1 sulphuric acid. Stock solutions of ascorbic acid were prepared daily by dissolving the weighed amount of ascorbic acid, as a primary standard, in deionized water.

The „H” type cell for coulometric thermometric titration was made of Pyrex glass and consisted of the cathodic and anodic compartment, separated by a porosity-4 sintered-glass disc. Both compartments were closed by rubber bungs with suitable holes for thermistors and electrodes. The cell was placed in a glass beaker with the inside wall covered with aluminium foil and the bottom with a 0.5 cm thick polystyrene plate. The beaker was closed with another polystyrene plate with two suitable holes for inserting the electrodes and thermistors. The solution in the cell was stirred by a magnetic stirrer.

The generator and counter electrode consisted of two helically wound platinum wires with an effective surface area of about 3 cm<sup>2</sup> each. As a constant current source served a Metrohm-Herisau type E coulostat. The temperature-monitoring system consisted of two thermistors (GM 103, ITT), coupled in a Wheatstone bridge and a Goerz-Electro, type Servogor SRE 511 recorder. The thermistors were connected in opposition, one of them being placed in the anodic, the other one in the cathodic cell compartment. They had a resistance of 10 k $\Omega$  at 25° and dissipation constant of 0.7 mV/deg. The e.m.f. for the Wheatstone bridge was supplied from a 2.6 V battery. The thermistor yielded a temperature response of 0.09 K/mV and the full scale deflection on the recorder was 2 mV. The apparatus for coulometric titration and the circuit diagram have been described in our previous work<sup>1</sup>.

*Procedure.* To both cell compartments the appropriate supporting electrolyte solution was added to the same level. Then, to the working compartment, containing about 17 cm<sup>3</sup> of the solution, 50 to 200  $\mu$ l of the stock solution was added by means of a calibrated micropipette. The final solute concentration was  $9 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Afterwards, the electrodes and the thermistors were placed in both cell compartments, and, after temperature equilibration the titration and temperature change recording were started. The titration rate was 0.1 or 0.05  $\mu$ mol/s, and the current density about 4.5 mA/cm<sup>2</sup>. The chart speed was 10 mm/min.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Titration of acids*

The possibility of acid determination was demonstrated by titration of the strong sulphuric acid, weak tribasic citric acid and the very weak boric acid. The titration curves for these acids are presented in Fig. 1.

In the titration of sulphuric acid the supporting electrolyte was a 1 mol dm<sup>-3</sup> KCl solution and titrated amounts of the acid were about 15  $\mu$ mol. As it can be seen from Fig. 1, both the beginning and the end point are marked with a sharp break on the titration curve. This allows a precise determination of the amount of electricity required for neutralization, in most cases even without extrapolation.

Titration of citric acid, which in aqueous solutions behaves as a tribasic one ( $pK_{a1} = 3.06$ ,  $pK_{a2} = 4.7$ ,  $pK_{a3} = 5.4$ ), gave a titration curve with only one break, corresponding to the third equivalence point. The break is not as sharp as in the

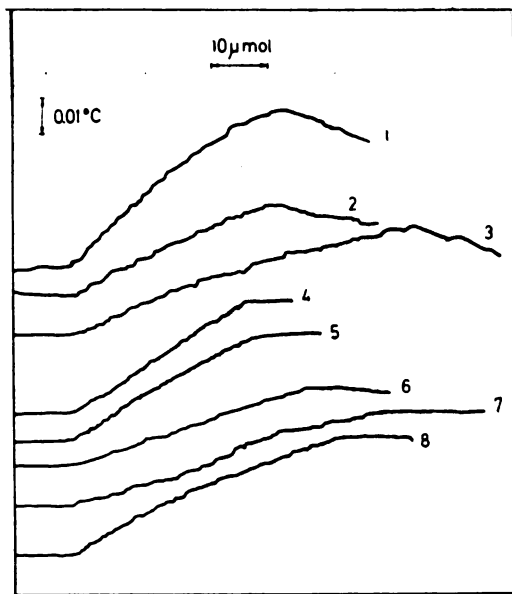


Fig. 1. Coulometric thermometric titration curves: 1, 40.0  $\mu\text{mol}$  of iron(II); 2, 17.1  $\mu\text{mol}$  of antimony(III); 3, 28.9  $\mu\text{mol}$  of ascorbic acid; 4, 15.4  $\mu\text{mol}$  of sulphuric acid; 5, 30.3  $\mu\text{mol}$  of boric acid (in presence of mannitol); 6, 15.3  $\mu\text{mol}$  of citric acid; 7, 55.5  $\mu\text{mol}$  of pyridine; 8, 44.9  $\mu\text{mol}$  of trietanolamine.

case of sulphuric acid, but it still enables a relatively precise location of the end point by means of extrapolation of the straight parts of the titration curve.

The very weak boric acid is a typical example of a weak acid which cannot be titrated with a strong base by using visual indicators or potentiometric method for the end point detection, but in thermometric titrations it behaves as a monoprotic strong acid, its heat of neutralization being almost as large as that for a strong acid.

It is known that the addition of mannitol increases the strength of boric acid, improving thus the end point location. The boric acid titrations were carried out in 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  KCl solution as the supporting electrolyte, both in the presence (about 0.05 g/ $\text{cm}^3$ ) and in the absence of mannitol. In the presence of mannitol the slope on the enthalpogram is steeper and the break at the end point sharper, as it could be expected. However, even in the absence of mannitol the obtained titration curve had two marked breaks at the beginning and at the end point. The titration curve obtained for 30.3  $\mu\text{mol}$  of boric acid in the presence of mannitol, shown in Fig. 1, is comparable with the curve for 15.4  $\mu\text{mol}$  of sulphuric acid. As it can be seen, the two curves are very similar, the slope of that for boric acid being slightly lower and titration end point somewhat less sharp.

The shape of a coulometric thermometric titration curve can be also influenced (due to heating caused by current passage, electromigration, etc.) by the nature of the supporting electrolyte. In view of this a series of determinations of boric acid in the presence of both KCl and NaCl of the same concentration (1 mol/ $\text{dm}^3$ ) was carried out. The slope on the titration curve in the latter case was lower and the break at the end point less sharp compared to the correspond-

ing curve obtained in the presence of KCl. Hence, the results obtained in the presence of NaCl were less precise (Table I). The same was noticed in the case of titration of sulphuric acid.

TABLE I. Results of determination

Substance titrated	Composition of the electrolyte	No. of titns.	Taken $\eta$ mol	Found $\eta$ mol	Relative error, %	Relative std.dev. %
Sulphuric acid	1 mol dm <sup>-3</sup> KCl	8	15.4	15.2	-1.3	1.2
Citric acid	"	6	15.3	15.1	-1.3	1.4
Boric acid	1 mol dm <sup>-3</sup> KCl + mannitol	6	30.3	30.5	+0.7	1.5
	"	6	52.9	52.9	0.0	0.9
	"	8	75.6	75.4	-0.3	0.7
	1 mol dm <sup>-3</sup> KCl	8	52.9	52.4	-0.9	1.8
	1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl + mannitol	6	52.9	53.4	+0.9	1.7
Pyridine	0.1 mol dm <sup>-3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	55.5	55.4	-0.2	2.5
Triethanolamine	"	6	44.9	45.3	+0.9	0.4
Antimony(III)	2 mol dm <sup>-3</sup> HCl	6	17.1	17.1	0.0	0.6
	0.2 mol dm <sup>-3</sup> KBr					
Ascorbic acid	0.1 mol dm <sup>-3</sup> KBr					
	0.6 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	6	29.0	28.9	-0.3	0.4
	0.01 mol dm <sup>-3</sup> HCl					
Iron(II)	0.02 mol dm <sup>-3</sup> CuSO <sub>4</sub>	7	40.0	40.0	0.0	1.0
	2 mol dm <sup>-3</sup> HCl					

On the basis of Table I it can be concluded that all three acids can be determined with a relative standard deviation below 1.8%. The relative error did not exceed 1.3%.

#### Titration of bases

As the examples of these titrations two weak bases were chosen, viz., triethanolamine ( $pK_b = 6.23$ ) and pyridine ( $pK_b = 8.8$ ). As the supporting electrolyte served a 0.1 mol dm<sup>-3</sup> solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The corresponding titration curves are presented in Fig. 1. It is evident that the end point for triethanolamine can be easily determined since it is marked by a sharp break, while in the case of titration of pyridine, as a weaker base, the titration curve in the vicinity of the end point is rather rounded. The relative standard deviation for triethanolamine determination is 0.4%, while the relative error was 0.9%. The pyridine determination was less reproducible but the relative standard deviation did not exceed 2.5%. It should be noted that the low relative error of -0.2% in this case is probably accidental, since the corresponding standard deviation was rather high.

#### Redox titrations

The reaction heats of redox processes are, as a rule, large; hence these reactions are suitable for thermometric titrations. As the examples of coulometric thermometric titrations we present here oxidation of antimony(III), of ascorbic acid and of iron(II). The corresponding titration curves are presented in Fig. 1.

The supporting electrolyte in titration of antimony(III) was a solution of 2 mol dm<sup>-3</sup> HCl and 0.2 mol dm<sup>-3</sup> KBr, as proposed by Brown and Swift<sup>5</sup>. An example of titration curve is shown in Fig. 1. As it can be seen, a curve with a sharp break at the beginning and at the end point is obtained, which resulted in relatively small standard deviation (0.6%) and relative error (-0.2%).

In the ascorbic acid determinations the supporting electrolyte consisting of  $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KBr}$  and  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  was used<sup>6</sup>. The end-point break at the titration curve is somewhat less sharp, but the end point can be easily determined by extrapolation.

The iron(II) was determined in a supporting electrolyte consisting of  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$  and  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  in the anode compartment, and  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  in the cathode compartment. Titration curves with a large slope and a fairly sharp end-point break were obtained.

As it can be seen from Table I, all three reductants can be determined with a relative standard deviation below 1% and a relative error less than 0.3%.

It should be noted that coulometric thermometric redox titrations cannot be performed in every case, although the reaction heat and the reaction rate are sufficiently high. The reason are the possible intermediate reactions whose reaction heat may have an opposite sign with respect to the main reaction, which can result in a titration curve unsuitable for evaluation.

*Acknowledgement.* The authors acknowledge the financial support of the SCI for Research of the SAP Vojvodina.

#### ИЗВОД

### КУЛОМЕТРИЈСКО-ТЕРМОМЕТРИЈСКЕ АЦИДО-БАЗНЕ И РЕДОКС ТИТРАЦИЈЕ

ИШТВАН Ј. ЖИГРАИ, КАТАЛИН МЕСАРОШ СЕЧВЊИ И ЉИЉАНА М. ДИМИТРИЈЕВИЋ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

Описане су термометријске ацидо-базне и редокс титрације са кулометријским генерисањем титранта. Промена температуре у току титрације праћена је диференцијалном техником са два термистора, везана у Wheatstone-ов мост један наспрам другог. Одређиване су микромолске количине сумпорне, лимунске и борне киселине, триетаноламина, пиридина, антимоно(III), аскорбинске киселине и гвожђа(II). Релативна грешка одређивања била је мања од 1,3%.

(Примљено 6. јула 1984)

#### REFERENCES

1. I. J. Zsigrai and D. B. Bartusz, *Talanta* **30**, 54 (1983)
2. H. J. V. Tyrrell and A. E. Beezer, „*Thermometric Titrimetry*”, Chapman and Hall, London 1968
3. L. S. Bark and S. M. Bark, „*Thermometric Titrimetry*”, Pergamon Press, Oxford 1969
4. G. A. Vaughan, „*Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*”, in R. A. Chalmers (ed.), „*Series in Analytical Chemistry*”, Van Nostrand — Reinhold, London 1973
5. R. A. Brown and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2717 (1949)
6. K. Kalinowski, *Farm. Polska* **7**, 121 (1951).



DISSOLUTION OF SILVER CHLORIDE AND FORMATION  
OF SILVER CHLORIDE COMPLEXES IN CALCIUM  
NITRATE TETRAHYDRATE MELT

ISTVÁN J. ZSIGRAI, LUKA J. BJELICA and KATALIN MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000  
Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 14 July 1984)

By means of anodic stripping voltammetry, the solubility of silver chloride was determined as a function of chloride concentration in the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  melt at 60, 70 and 80°C. From these data, the  $\text{AgCl}$  solubility product was determined, as well as the consecutive stability constants for  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  and  $\text{AgCl}_3^{2-}$ . Also, the corresponding thermodynamic constants,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were calculated. The values for equilibrium constants and thermodynamic parameters were compared to those reported for other nitrate melts.

The association of silver ions with halides in molten nitrates has been extensively studied, mostly in anhydrous melts. The silver halide complex formation in aqueous melts attracted much less attention. To the best of our knowledge, only results for silver halide complexes in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system have been reported<sup>1,2</sup>. In our previous work<sup>3</sup> we have determined thermodynamic data on dissolution of silver halides in molten  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  on the basis of emf measurements. However, from these data, due to the low solubility of silver halides, it was not possible to determine the complex formation constants. The present paper extends our research to simultaneous determination of the solubility product and the consecutive stability constants for silver chloride complex species, in order to provide some new thermodynamic data on silver halide formation in this type of solvents.

EXPERIMENTAL

The solvent  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was prepared by melting reagent grade calcium nitrate tetrahydrate (Kemika, Zagreb), recrystallized from water. Reagent grade sodium chloride (Kemika, Zagreb) was recrystallized from water acidified with hydrochloric acid and dried by prolonged heating at 500°C. Melt samples with known amounts of sodium chloride ( $1 \times 10^{-3}$  —  $1 \times 10^{-2}$  mol kg<sup>-1</sup>) were prepared and placed in 50 cm<sup>3</sup> stoppered glass tubes. The small amount of sodium ions, introduced in to the melt, was negligible with respect to the calcium ions and did not change significantly the melt composition. The melt samples were then saturated with  $\text{AgCl}$  by adding small amounts of solid, freshly prepared and carefully washed silver chloride. The glass tubes with the samples were left in a thermostat at the desired temperature ( $\pm 0.1^\circ$ ) for at least one week. The tube contents were shaken from time to time and then allowed to settle for two days.



With preheated glass pipettes, samples of the clear supernatant (10–15 g) were withdrawn, weighed and dissolved in 60 cm<sup>3</sup> 1 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid. The silver content in the solution was then determined by anodic stripping voltammetry, using a glassy carbon electrode (Sigri Elektrographit 2400). Its potential (in the well-deaerated and vigorously stirred solution) was held for a suitable time at -0.60 V vs S.C.E., and after 6 seconds of quiescence, swept linearly by 20 mV s<sup>-1</sup> in the anodic direction. The anodic dissolution peak appeared at + 0.10–0.15 V. In order to minimize experimental errors due to differences in the electrode surface pretreatment (polishing by fine alumina suspensions) and in peak shapes, the standard addition method was employed and the peak areas (measured by a planimeter), instead of peak heights were taken for determination. The solubility of silver chloride was then determined from the measured amount of silver and the sample weight.

Solubility determinations of silver chloride were made at 60, 70, and 80°C, as a function of chloride concentration. The experimental data are presented in Fig. 1.

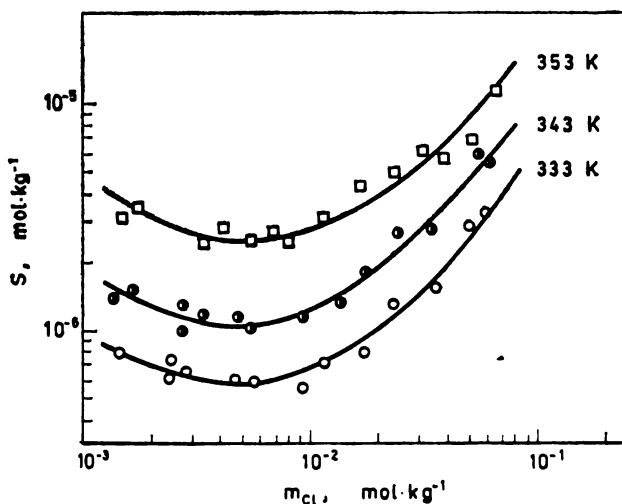


Fig. 1. Dependence of silver chloride solubility on chloride concentration in molten calcium nitrate tetrahydrate. The curves were calculated using the constants given in Table I.

## RESULTS

The solubility of silver chloride,  $S$ , i. e. the total silver concentration in a solution saturated with silver chloride, is defined by the equation:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + \dots \quad (1)$$

In this equation we neglect the polynuclear complexes, like  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$ , since at low  $\text{Ag}^+$  concentration and large excess of free halide ions, formation of such complexes is not probable.

The solubility product and the consecutive formation constants are:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

$$K_i = [\text{AgCl}_i^{(i-1)-}]/[\text{AgCl}_{i-1}^{(i-2)-}][\text{Cl}^-] \quad (3)$$

In the above equations the equilibrium chloride concentration,  $[\text{Cl}^-]$ , is not known but, owing to the low solubility of silver chloride, it is practically identical to the

total chloride concentration. Thus, taking the total instead of equilibrium concentration and combining eq. (1) — (3), one obtains:

$$Sm_{Cl} = s_p + K_{sp}K_1m_{Cl} + K_{sp}K_1K_2m_{Cl}^2 + K_{sp}K_1K_2K_3m_{Cl}^3 + \dots \quad (4)$$

where  $m_{Cl}$  is the total molal concentration of chloride.

The experimental results were treated by employing a simple computer program to fit them according to eq. (4) by a relative deviation least-squares method. In order to obtain the starting data for the fitting procedure, the chloride concentration corresponding to the minimal solubility,  $m_{Cl}(\text{min})$ , was determined from the solubility curve. For this point it holds:

$$S(\text{min}) = K_{sp}/m_{Cl}(\text{min}) + K_{sp}K_1 + K_{sp}K_1K_2m_{Cl}(\text{min}) \quad (5)$$

and

$$dS/dm_{Cl}(\text{min}) = 0 \quad (6)$$

where terms for complexes higher from  $\text{AgCl}_2^-$  are neglected. From (5) and (6) it follows:

$$m_{Cl}(\text{min}) = (K_1K_2)^{-1/2} \quad (7)$$

From (7), the  $K_1K_2$  product is easily obtained, and taking for  $K_{sp}$  the previously reported value<sup>3</sup>,  $K_1$  can be calculated from eq. (5). Having  $K_{sp}$ ,  $K_1$  and  $K_2$  values, we calculated  $K_3$ ; the higher complexes ( $\text{AgCl}_4^{3-}$  etc.) being neglected. The obtained approximate values of the parameters were refined then according to the above fitting procedure. The numerical values for  $K_{sp}$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_3$  are given in Table I on the mole fraction scale.

In the above calculation, it was assumed that the activity coefficients of all solutes were constant and equal to unity. This assumption is based on the fact that in most molten nitrates<sup>1,4-6</sup> the 1—1 salt solutes follow Henry's law up to a molality of about 0.06 — 0.1, and all our solubility measurements were made at chloride concentrations below 0.08 m. Therefore, it can be concluded that the constants given in Table I are thermodynamic constants.

TABLE I. Equilibrium constants\*

$T_p/K$	$10^{11}K_{sp}$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_1/K_2$
333	4.01	1643	462	46.5	3.5
343	7.50	1453	572	29.4	2.5
353	19.9	1351	436	21.2	3.1

\* Mole fraction scale based on  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as one component. The estimated errors in  $K_{sp}$  and  $K_1$  are 10—15%, in  $K_2$  20—25%, and in  $K_3$  50%.

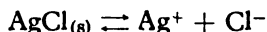
As seen from Table I,  $K_{sp}$  increases and the consecutive stability constants decrease with temperature, as usual in anhydrous and aqueous melts. The only exception is the  $K_2$  value at 60°, which seems to be too low.

## DISCUSSION

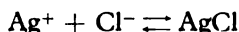
The  $K_{sp}$  values in Table I are in fairly good agreement with the corresponding values obtained in our previous work<sup>3</sup> and with the results of Burrovs and Noersjamsi<sup>7</sup>, both derived from emf measurements. This agreement supports the assumption that silver halide complex formation in the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  melt can be neglected when the solubility product is to be calculated from the emf data<sup>3</sup>.

The  $K_1/K_2$  ratio gives useful information on the statistics of ligand coordination. This ratio is independent on the concentration scale and temperature; hence it is suitable for comparison in different solvents. The obtained values (Table I), being between 2.5 and 3.5, are close to the statistical ratio for non-directional ligand coordination<sup>8</sup>. Namely, if we assume that the average quasi-lattice coordination number is  $Z = 6$  for the nitrate melt<sup>4,8</sup>, then the statistical ratio for non-directional ligand coordination<sup>8</sup> is  $K_1/K_2 = 2Z/(Z-1) = 2.4$ . In dilute aqueous solutions, the statistical ratio defined above is not valid, and the  $K_1/K_2$  ratio is expected to be much higher<sup>9</sup>. Values similar to our  $K_1/K_2$  ratio have been obtained for some anhydrous melts<sup>4,10,11</sup> and molten  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>. This indicates that in the solvent  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  the coordination mechanism of silver chloride complex formation is similar to that in anhydrous melts, but significantly different from the analogous process in dilute aqueous solutions.

With the  $K_{sp}$  and  $K_1$  values from Table I we calculated the standard Gibbs free energy for the dissolution equilibrium:



and for complex formation:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

From the temperature variation of  $K_{sp}$  and  $K_1$ , one can determine the corresponding enthalpy changes,  $\Delta H^\circ$ , from the relation

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R$$

by plotting  $\ln K$  against  $1/T$ , and the standard entropy changes from:

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ.$$

These data are summarized in Table II. Values obtained for  $K_2$  and  $K_3$  are too uncertain for a meaningful evaluation of thermodynamic functions; hence the corresponding data for  $\text{AgCl}_2^-$  and  $\text{AgCl}_3^{2-}$  have been omitted.

TABLE II. Thermodynamic quantities for dissolution and complex equilibria at 343 K.

	Dissolution	Complex formation
$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	66.5	-20.8
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	74.8	-9.5
$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	24.0	+33.0

The  $\Delta H^\circ$  value for the dissolution process is somewhat higher than our value obtained from emf measurements ( $65.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), but still lower from the value of Burrows and Noersjamsi ( $75.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). The difference in  $\Delta S^\circ$  values determined in the same solvent is much larger. Thus, our value is  $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , while the values of  $-2.2$  and  $29.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  have been reported for the same melt and the same temperature<sup>3,8</sup>. This large discrepancy in  $\Delta S^\circ$  is probably due to the fact that small variations in  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  can cause very large variations in the  $\Delta S^\circ$  value.

On the formation of silver halide complexes in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  melt there are no data in the literature. However, if our values for  $K_1$  are compared with the corresponding values in the melts of  $(\text{Ca}, \text{K})\text{NO}_3^4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.4-1.4$ )<sup>2</sup> and  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$ , it can be seen that stability constants are of the same order of magnitude. Thus,  $K_1$  in  $(\text{Ca}, \text{K})\text{NO}_3$  (471 K) is 1470, in  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (383 K) 1760—2580, and in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (343 K) 1860. The comparison temperatures were chosen so that they were for  $25-30^\circ$  above the melting point, except in the case of  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , where it was higher for about  $70^\circ$ .

Although the  $\Delta H^\circ$  values for the dissolution of solid  $\text{AgCl}$  in various melts are similar<sup>3</sup>, these values for  $\text{AgCl}$  complex formation are quite different. Thus, our  $\Delta H^\circ$  value for  $\text{AgCl}$  formation is  $-9.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whereas in  $(\text{Ca}, \text{K})\text{NO}_3^4$  and  $(\text{Na}, \text{K})\text{NO}_3^{10}$  a value of  $-18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  has been reported. On the other hand, our value is in fairly good agreement with the value of  $-8.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  melt, calculated from the data in ref. 1.

As mentioned above, the  $\Delta S^\circ$  values are too uncertain for a meaningful evaluation.

*Acknowledgement.* — The authors acknowledge the financial support of the SCI for Research of the SAP Vojvodina.

### ИЗВОД

#### РАСТВОРАЊЕ СРЕБРО-ХЛОРИДА И ГРАЂЕЊЕ ХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСА СРЕБРА, У РАСТОПУ КАЛЦИЈУМ-НИТРАТА ТЕТРАХИДРАТА

ИШТВАН Ј. ЖИГРАИ, ЛУКА Ј. БЈЕЛИЦА и КАТАЛИН МЕСАРОШ СЕЧЕЊИ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду  
21000 Нови Сад*

Методом анодне „stripping” волтаметрије одређена је растворљивост сребро-хлорида као функција концентрације хлорида у растопу  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на температурама од  $60$ ,  $70$  и  $80^\circ\text{C}$ . Из података за растворљивост одређени су производ растворљивости сребро-хлорида и консекутивне константе стабилности комплекса  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}_3^{2-}$ . Такође су израчунате вредности термодинамичких параметара  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ . Вредности равнотежних константи и термодинамичких параметара упоређене су са подацима за друге нитратне растопе.

(Примљено 14. јула 1984)

## REFERENCES

1. I. J. Gal, *Inorg. Chem.* **7**, 1611 (1968)
2. M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **75**, 2060 (1971)
3. I. J. Zsigrai, K. Mészáros Szécsényi, *Glasnik Hem. društva Beograd* **48**, 731 (1983); **49**, 219 (1984)
4. I. J. Gal, G. Đurić, Lj. Melovski, *J. Chem. Soc., Dalton*, 2066 (1973)
5. J. M. C. Hess, J. Braunstein, H. Braunstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 811 (1964)
6. J. Mendez, I. J. Gal, J. W. Irwine, *Inorg. Chem.* **7**, 1320 (1968)
7. B. Burrows, S. Noersjamsi, *J. Phys. Chem.* **76**, 2759 (1972)
8. M. Blander, (Editor), „*Molten Salt Chemistry*”, Interscience, New York 1964 (Chapter 3)
9. See for example, L. G. Sillén, A. G. Martell (Compilers), „*Stability Constants of Metal-ion Complexes*”, The Chemical Society, London 1964
10. F. R. Duke, H. M. Garfinkel, *J. Phys. Chem.* **65**, 461 (1961)
11. D. L. Manning, J. Braunstein, M. Blander, *Ibid.* **68**, 2069 (1972).

## ПРИЛОГ ИЗУЧАВАЊУ ПРИМЕНЕ „СЕДЕЋЕ” ЖИВИНЕ ЕЛЕКТРОДЕ КОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЈСКИХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИХ ТИ- ТРАЦИЈА. II. ОДРЕЂИВАЊЕ ВИШЕКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМА

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МИРЈАНА Д. СТОЈАНОВИЋ

*Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, њ.бр. 494,  
11001 Београд*

(Примљено 24. марта 1984)

Испитивана је могућност диференцијалног одређивања различитих јонских врсти директном титрацијом са комплексомом III (K<sub>III</sub>) уз електродни систем „седећа” Hg/ЗКЕ. Истраживањима је обухваћена анализа раствора двокомпонентних система: Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> и трокомпонентног система: Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, различитих молских односа компонената. Осим тога, како Al<sup>3+</sup>, а посебно Cr<sup>3+</sup> јони не могу да буду поуздано одређени директном титрацијом са K<sub>III</sub>, то је посебно испитана могућност диференцијалног одређивања јона: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> у присуству јона алуминијума одн. хрома, као друге компоненте. Добијени резултати су показали да је у већини случајева (Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>) могуће извршити диференцијално одређивање наведених система директном титрацијом са K<sub>III</sub> уз електродни пар „седећа” Hg/ЗКЕ. Диференцијална титрација система Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> одн. Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> била је могућа једино када је однос компонената износио најмање 5:1 одн. 5:5:1, док је при титрацији система Cu<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> као резултат добијен само укупан садржај смеше. Са друге стране, квантитативно одређивање испитиваних јона из двокомпонентних система, када је једна од компонената јон алуминијума одн. хрома, било је успешно само у случају када је молски однос компонената износио најмање 2:1 у присуству јона алуминијума одн. 5:1 у присуству јона хрома као друге компоненте.

У првом делу овога рада<sup>1</sup> приказани су резултати одређивања јонских врста: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> директном комплексометријском титрацијом. За индикацију завршне тачке употребљен је пар електрода „седећа” Hg/ЗКЕ, уз посебно испитивање утицаја додатка жива(II)-комплексоната на резултате одређивања. При томе, добијени су задовољавајући резултати код анализе свих јонских врста осим алуминијума, а посебно хрома, који на овај начин нису могли да буду поуздано одређени.

У наставку истраживања, чији су резултати презентирани у овом раду, испитана је могућност диференцијалног одређивања двокомпонентних система: Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> и трокомпонентног система: Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, директном титрацијом са K<sub>III</sub> уз електродни пар „седећа” Hg/ЗКЕ. Све титрације вршене су у присуству жива(II)-комплексоната, а сваки од наведених система анализиран

је тако што је мењан молски однос компонената. Такође, посебно је испитана могућност диференцијалног одређивања јона:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из двокомпонентних система, када је друга компонента јон алуминијума или хрома.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За испитивања су употребљени раствори соли анализираних металних јонских врсти направљени у концентрацији  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  и то:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , „Зорка”, Шабац;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , „Зорка”, Шабац;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , „Зорка”, Шабац;  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , „Кемика”, Загреб;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , „Larhoma”, Скопље;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , „Reanal”, Будимпешта;  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , „Кемика”, Загреб и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , „Кемика”, Загреб. Стандардизација направљених раствора, који не задовољавају услове примарног стандарда, вршена је применом гравиметријске и електрогравиметријске методе. Раствор комплексона III ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , „Кемика”, Загреб), употребљен као титрант, направљен је у концентрацији  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  и није стандардизован.

Све хемикалије употребљене у овом експерименталном раду биле су чистоће р.а.

Раствор за титрацију прављен је мешањем по  $1 \text{ cm}^3$  раствора одговарајућих соли анализираних јонских врсти (одн. 1:0,5; 0,5:1 итд.). Пре почетка титрације подешена је рН вредност анализираниог раствора и то: раствором азотне киселине, сирћетне киселине, смешом сирћетне киселине и натријумацетата као и смешом амонијумхидроксида и амонијумацетата, што је зависило од рН вредности раствора коју је требало добити. Титрације су извођене при оптималним рН вредностима утврђеним претходно код одређивања једнокомпонентних система<sup>1</sup>. Осим тога, свакој проби је пре почетка титрације додавано и 1—2 капи  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  раствора жива(II)-комплексоната<sup>1,2</sup>. Укупна запремина раствора за титрацију износила је  $50 \text{ cm}^3$ .

Праћење тока титрације вршено је помоћу дигиталног рН-метра, тип М 62, произвођаче Radiometer, Копенхаген, који је подешен да ради као миливолтметар.

За одређивање завршне тачке комплексометријске потенциометријске титрације као индикаторска електрода употребљена је „седећа” живина електрода сопствене израде<sup>1</sup>. Као референтна електрода коришћена је засићена каломелова електрода, тип К 100, произвођаче Radiometer, Копенхаген.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Јони бизмута, за разлику од осталих испитиваних јонских врсти, одређују се директном титрацијом са  $\text{K}_{\text{III}}$  у јако киселој средини,<sup>1</sup> па се могло очекивати да неће бити сметњи при диференцијалној титрацији двокомпонентних система у којима је једна од компонената јон бизмута. Ово је и експериментално потврђено при анализи смеша:  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  и то у молским односима 1:1, 2:1 и 1:2. У свим случајевима извршено је успешно раздвајање одређиваних јонских врста користећи различите рН вредности. Као пример оваквих одређивања приказане су, на слици 1, титрационе криве добијене директном титрацијом са комплексомом III смеше раствора бизмута и олова, уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . При овим титрацијама прво је одређиван јон бизмута, у јако киселој средини ( $\text{pH}=1,75$ ), а затим, подешавањем рН вредности на 5,0 титрисан је јон олова. Добијене титрационе криве омогућавају успешно одређивање завршне тачке титрације.

Грешке са којима су добијени резултати при диференцијалном одређивању наведених система приказане су у табlici I. Види се да грешке од

ТАБЛИЦА I TABLE

Грешке резултата добијених диференцијалном комплексонометријском титрацијом уз електродни систем „седећа“ Hg/ЗКЕ  
The errors of results obtained by differential complexometric titrations using the „sitting” mercury/SCE indicating pair

Молски однос	Јонска врста	Bi <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> Zn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> Co <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> Pb <sup>2+</sup>
Mole ratio	Ion species	Грешка, % Error, %				
1 : 1		7,9	9,8	3,1	2,9	0,3
		1,1	3,4	2,4	0,6	2,9
2 : 1		7,6	7,2	1,9	1,7	3,1
		1,2	1,1	2,5	3,6	3,7
1 : 2		5,3	7,8	6,9	1,1	0,3
		3,5	3,7	1,1	1,8	0,2

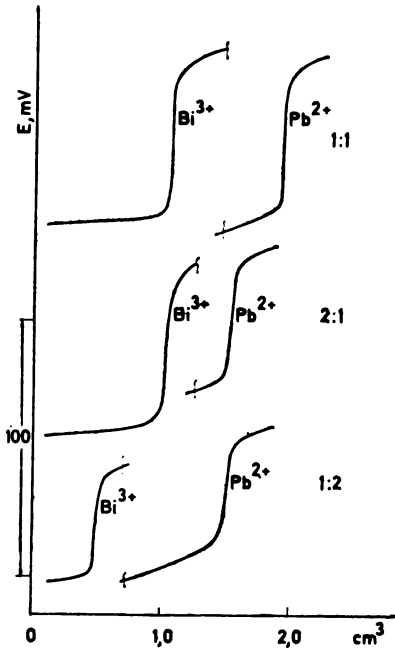
ређивања јона бизмута, који је присутан у свакој од анализираних смеша, зависе пре свега од система који се анализира, а затим и молског односа компонената у њему. Тако, јон бизмута је одређен са најмањом грешком при анализи система Bi<sup>3+</sup>/Pb<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>; при одређивању у осталим системима грешка је већа. Утицај молског односа такође постоји иако нема једнозначан карактер, већ истовремено зависи и од испитиваног система. Тако је одређивање јона бизмута са најмањом грешком постигнуто при молском односу 1:1 и 1:2 (за систем Bi<sup>3+</sup>/Pb<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>), као и 2:1, при анализи система Bi<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>. Из таблице I се, такође, види да је глобално посматрано опсег грешке, при одређивању осталих јонских врста у присуству јона бизмута и у наведеним молским односима, знатно ужи и креће се од 0,2—3,7%.

Диференцијална титрација двокомпонентних система: Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, чије се јонске врсте одређују у приближно истом опсегу рН вредности, вршена је при молским односима компонената: 1:1, 2:1, 1:2, 5:1 и 1:5. Као и у претходним случајевима и овом приликом је свако одређивање поновљено десет пута. Добијени скокови потенцијала у завршној тачки титрације, у већини случајева, одговарали су укупном садржају обе јонске врсте. Само када је одређиван систем Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> и то када је раствор бабра узет у пет пута већој запремини од раствора цинка исте концентрације, било је могуће извршити диференцијалну титрацију, што је приказано на слици 2. Код извођења ове титрације прво су одређивани јони бабра при рН вредности 5,0 а затим јони цинка при рН вредности 9,0.

За диференцијалну титрацију трокомпонентног система узета је смеша јона Bi<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> за коју се на основу већ извршених испитивања претпостављало да се може успешно титрисати<sup>1</sup>. На слици 3 приказане су титрационе криве добијене одређивањем овог трокомпонентног система у молском односу мешања компонената 1:1:1 и 5:5:1. Са слике се види да у случају када је молски однос компонената међусобно исти, тј. 1:1:1 могу се од-

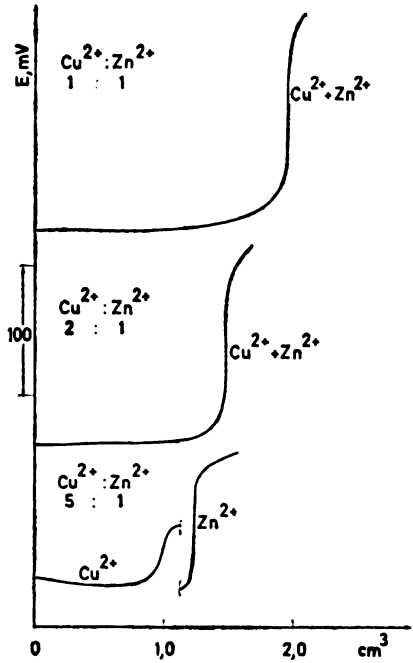


редити само јони бизмута, док се за јоне бабра и цинка добија њихов укупан садржај. У другом случају, када је однос компонената  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  износио 5:5:1, све три компоненте су се могле диференцијално одредити. Међутим,



Слика 1 Figure

Криве диференцијалне комплексометријске титрације јона  $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$  у меши уз електродни систем „седења”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . Titration curves of  $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$  system applying differential complexometric titration technique with „sitting” mercury/SCE couple.



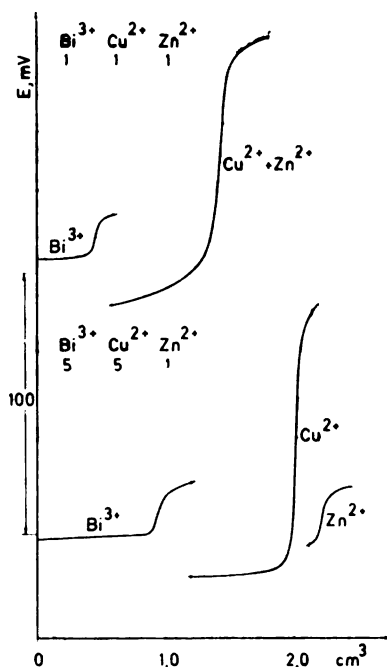
Слика 2 Figure

Криве диференцијалне комплексометријске титрације јона  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  у меши уз електродни систем „седења”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . Titration curves of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  system applying differential complexometric titration technique with „sitting” mercury/SCE couple.

како су релативне грешке резултата овако одређиваних јонских врсти велике, овај начин одређивања може се прихватити као добра и брза квалитативна метода.

Потенциометријска комплексометријска титрација двокомпонентних система у којима је једна од компонената јон алуминијума или хрома, а друга, једна од следећих јонских врста:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , показала је, да јоне алуминијума одн. хрома није могуће квантитативно одредити нити у једном случају, а одређивање друге компоненте је вршено са различитим успехом. Тако, смеша анализиране јонске врсте и јона алуминијума узетих у молском односу 1:1 није била погодна за поуздано одређивање нити једног испитиваног јона. Када је тај однос компонената износио 2:1 било је могуће веома добро квантитативно одредити само јон кобалта, а при односу компонената 5:1 могли су да буду одређени и сви други испитивани метали

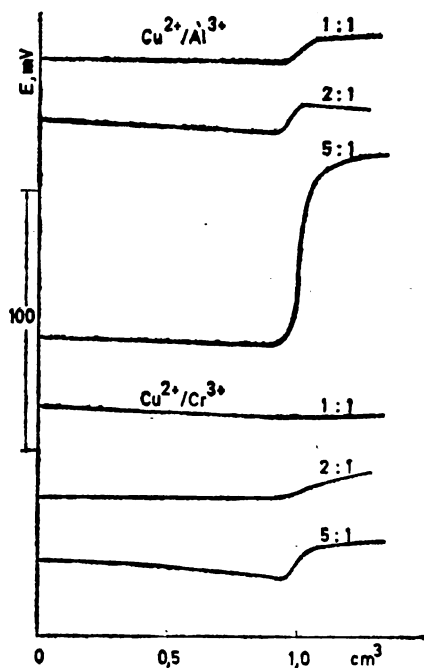
јони, осим бизмута. Са друге стране, у случајевима када се анализирани јон нашао у смеси са јоном хрома у молским односима 1:1 и 2:1, није било могуће поуздано одредити нити један испитивани јон. Квантитативно одређивање јона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  било је могуће само када је однос компонената износио 5:1. Ефекат присуства јона алуминијума одн. хрома на одређивање јона бабра из двокомпонентне смеси комплексометријском потенциометријском титрацијом приказан је на слици 4.



Слика 3 Figure

Криве диференцијалне комплексометријске титрације трокомпонентног система  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  уз електродни систем „седећа“  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ .

Titration curves of  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  system applying differential complexometric titration technique with „sitting” mercury/SCE couple



Слика 4 Figure

Криве комплексометријске титрације смеси јона  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  одн.  $\text{Cr}^{3+}$  уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$ . Titration curves of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  systems applying differential complexometric titration technique with „sitting” mercury/SCE couple.

На основу добијених резултата произилази да при диференцијалној комплексометријској титрацији јони  $\text{Al}^{3+}$  одн.  $\text{Cr}^{3+}$  утичу, осим ако је њихов молски удео мали, на реакцију металних јона са  $\text{K}_{III}$  и на тај начин онемогућавају њихово одређивање. Такође, вршено је и испитивање утицаја присуства јона алуминијума одн. хрома на диференцијално одређивање трокомпонентних система. Добијене комплексометријске титрационе криве одређивањем смеси јона  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  одн.  $\text{Cr}^{3+}$  при молском односу компонената 1:1:1 и 10:10:1 уз електродни систем „седећа”  $\text{Hg}/\text{ЗКЕ}$  показале су да обе анализиране јонске врсте могу да буду одређене тек када

је њихов молски удео десет пута већи у односу на јоне алуминијума одн. хрома.

### ЗАКЉУЧАК

На основу извршених испитивања може се закључити да је могуће извести успешну директну диференцијалну комплексометријску титрацију двокомпонентних система, уз пар електрода „седећа” Hg/ЗКЕ, када су рН вредности при којима се одређују поједине јонске врсте довољно различите. Диференцијална титрација двокомпонентних и трокомпонентног система чији се јони одређују у приближно истом опсегу рН вредности, није била увек успешна. Као резултат одређивања углавном је добијан укуган садржај јонских врсти осим у случају када је одређиван систем  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  одн.  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  и то тако да је молски однос компонената износио 5:1 одн. 5:5:1.

Диференцијална потенциометријска комплексометријска титрација двокомпонентних система у којој је једна компонента јон алуминијума одн. хрома, а друга, нека од следећих јонских врста:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , показала је да јон алуминијума одн. хрома није могуће одредити нити у једном случају, а квантитативно доказивање друге компоненте је било успешно само ако је ова присутна у таквој количини у односу на јоне алуминијума одн. хрома да молски однос компонената износи најмање 2:1 одн. 5:1. На аналоган начин било је могуће извршити диференцијално одређивање анализираних трокомпонентног система.

### S U M M A R Y

#### APPLICABILITY OF THE „SITTING” MERCURY ELECTRODE FOR COMPLEXOMETRIC POTENTIOMETRIC TITRATIONS. II. DETERMINATION OF MULTI-COMPONENT SYSTEMS

BORISLAVA D. VUČUROVIĆ and MIRJANA D. STOJANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494,  
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The possibility of differential determination of various ionic species by means of complexone III (C III) titration, using the „sitting” mercury/SCE couple was investigated. Analyses of solutions of the two-components systems  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  and of the three-component system  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  were tried. Since  $\text{Al}^{3+}$  and particularly  $\text{Cr}^{3+}$  could not be determined by direct titration with C III, attention was paid to the possibility of determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions in presence of Al and Cr as the second component of the systems. The results showed that in the majority of cases ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ) it was possible to titrate differentially such systems applying direct C III titration with a „sitting” mercury electrode as indicator electrode. The differential titration of systems  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  was possible only if the mole ratio of the components was either 5 : 1 or 5 : 5 : 1 respectively. On the other hand, when the titration of the systems  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  was performed, only

total amounts in the mixtures could be obtained. The quantitative determination in two-component systems, when one of the components was either Al or Cr, was successful only in cases when the mole ratio of components amounted to at least 2 in the presence of Al or 5 in the presence of Cr as the second component.

(Received 24 March 1984)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Вучуровић, М. Д. Стојановић, *Гласник Хем. друштва Београд* **49**, 65 (1984)
2. G. Schwarzenbach, H. Flaschka, „*Complexometric Titrations*”, Methuen, London 1969.



## БАКАР-СЕЛЕКТИВНА ЕЛЕКТРОДА НА БАЗИ СУЛФИДИСАНЕ БАКАРНЕ ЖИЦЕ

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МИЛОШ Б. РАЈКОВИЋ\*

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд и  
\*Пољопривредни факултет Универзитета у Београду, 11081 Београд — Земун*

(Примљено 6. јула 1984)

Испитивана је могућност израде јон-селективне електроде осетљиве на јоне бакра(II) сулфидизацијом цепоног дела бакарне жице. При томе, анализом су обухваћени поступак и услови сулфидизације, употреба различитих раствора за кондиционирање и време деловања, као и начин чувања кондиционираних електроде између употребе. Добијени резултати су показали да овако направљена електрода, при оптималним условима, у спрегу са засићеном каломеловом електродом показује осетљивост на јоне бакра(II) у области концентрација  $10^{-4}$  —  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> уз стабилан и репродуктиван потенцијал.

Јон-селективне електроде осетљиве на јоне бакра налазе значајну практичну примену за решавање низа аналитичких задатака, а такође и за аутоматску контролу и регулацију компонената у технолошким растворима. У литератури су описане различите врсте бакар-селективних електрода, при чему посебан значај добијају електроде са чврстом мембраном направљене најчешће од талога сулфида бакра и сребра хомогене или хетерогене структуре<sup>1-3</sup>. Израда ових електрода може да буде доста сложена као у случају када се за активни материјал користи монокристал<sup>4</sup> или пресовани поликристални прах<sup>5</sup>, при чему је електрична веза остварена преко чврстог или течног контакта. Поједностављење израде јон-селективних електрода довело је до прављења потпуно чврстих електрода, код којих се активни материјал наноси у облику веома танког слоја на чврст проводник, на ком принципу је направљена „селектрода“<sup>6</sup>, затиим, наношењем танког слоја халкогенида бакра на платину електрохемијским путем<sup>7</sup>, као и сулфидизацијом бакарне жице пречника 0,01 mm за микроодређивање.

У овом раду испитивана је могућност прављења јон-селективних електрода једноставне конструкције, осетљивих на јоне бакра(II) сулфидизацијом цепоног дела бакарне жице пречника 2 mm. Сулфидизација је вршена у струји H<sub>2</sub>S и у H<sub>2</sub>S води на различитим температурама и у различитим временским интервалима. Ради побољшања електрохемијског понашања овако добијених електрода испитиван је ефекат кондиционирања у растворима бакар(II)-нитрата, комплексона III (динатријумове соли етилендиаминтетраацетатне киселине) и аскорбинске киселине. Поред тога, испитани су и услови чувања

ових електрода између појединих мерења и то: држањем на ваздуху, у дестилисаној води и растворима бакар-нитрата, комплексона III или аскорбинске киселине.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### *Израда електроде*

Тело бакар-селективне електроде прављено је од комерцијалне бакарне жице чистоће 2N, пречника 2 mm. Заштита тела електроде вршена је вишеструким премазивањем лаком. После сушења лака жица је на једном крају пажљиво пресечена и на тај начин припремљена за сулфидизацију. Сулфидизација је извођена третирањем у струји  $H_2S$  или у  $H_2S$  води.

Сулфидизација струјом  $H_2S$  вршена је у трогрлом балону у којем је смештена претходно припремљена бакарна жица, на собној температури (са.  $25^\circ$ ) и на  $50^\circ$ , која је одржавана помоћу пешчаног купатила. Водоник-сулфид је добијан из Киповог апарата. Време сулфидизације износило је 15, 30, 45 и 60 минута.

Водоник-сулфидна вода је припремана пропуштањем струје  $H_2S$  кроз дестилисану воду током једног сата. Претходно припремљена бакарна жица сулфидисана је у  $H_2S$  води у временским интервалима од 1, 3 и 24 сата на собној температури, а затим су електроде сушене на  $105^\circ$ .

### *Айарајтура*

За мерење потенцијала овако направљених електрода коришћен је дигитални рН-метар 62, производње Radiometer, Copenhagen. Као референтна електрода коришћена је zasiњена каломелова електрода К 101, производње Radiometer, Copenhagen.

### *Реагенси и начин рада*

Све употребљене хемикалије у овом раду биле су чистоће р.а.

За испитивање понашања електрода коришћени су раствори бакар(II)-нитрата, Merck, Darmstadt, у опсегу концентрација  $10^{-6}$  —  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>. За одржавање константне јонске јачине раствора употребљен је раствор калијум-нитрата, Алкалоид, Скопље, концентрације 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

Ради побољшања електрохемијског понашања, електроде су пре употребе кондициониране у раствору бакар(II)-нитрата концентрације  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, раствору комплексона III, Кемика, Загреб, концентрације  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> и раствору аскорбинске киселине, Кемика, Загреб, концентрације  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Време кондиционарања износило је 1, 3 и 24 сата.

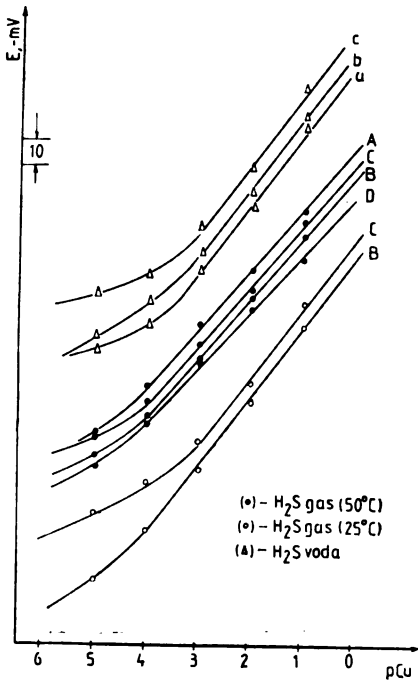
Електроде су између мерења чуване на ваздуху, у дестилисаној води,  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> раствору бакар(II)-нитрата,  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> раствора комплексона III или  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> раствору аскорбинске киселине.

Сва мерења са овако направљеним електродама вршена су одмах после кондиционарања, затим 1, 3, 24, 72 и 96 сати по стајању у одговарајућем медијуму.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 1 приказане су калибрационе криве добијене коришћењем електродног система: сулфидисања бакарна жица/zasiњена каломелова електрода. Сулфидизација бакарне жице вршена је у  $H_2S$  води у трајању од једног сата на собној температури и у струји  $H_2S$  у трајању од 30 минута на собној температури и на  $50^\circ$ . При томе, електроде нису биле кондициониране, а између мерења чуване су на ваздуху. Према приказаним резултатима види

се да је нагиб добијених кривих суб-нернстовски ( $23 \text{ mV/pCu}$ ), а линеарност за електроде сулфидисане у струји  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  води износи  $10^{-4}$  одн.  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Такође, може се запазити да је нагиб калибрационих кривих нешто бољи ( $25 \text{ mV/pCu}$ ) када је као електрода употребљена бакарна жица сулфидисана у струји  $\text{H}_2\text{S}$  на  $50^\circ$ .



Слика 1 Figure  
 Утицај сулфидизације на осетљивост електроде: (A) 15, (B) 30, (C) 45, (D) 60 мин. (a) 1, (b) 3, (c) 24 сата.  
 The effect of the sulphidization on the electrode response. Time,  $t$ , of sulphidization: (A) 15, (B) 30, (C) 45, (D) 60 min. (a) 1, (b) 3, (c) 24 h.

Време сулфидизације бакарне жице како у струји  $\text{H}_2\text{S}$  тако и у  $\text{H}_2\text{S}$  води није показало битнији утицај на облик калибрационих кривих.

У циљу побољшања осетљивости, испитан је ефекат кондиционирања за различито сулфидисане електроде у  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  раствору бакар(II)-нитрата и комплексону III, као и  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  раствору аскорбинске киселине. Показало се да се кондиционирањем електроде сулфидисане у  $\text{H}_2\text{S}$  води линеарност продужава до  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  у односу на некондиционирану электроду, док је за электроду сулфидисану у струји  $\text{H}_2\text{S}$  линеарност иста, али се нагиб калибрационих кривих побољшава, односно скок износи са.  $30 \text{ mV/pCu}$  јединици.

Осим тога, примењени раствори за кондиционирање показују различите утицаје на електроде. Тако, раствор бакар(II)-нитрата се показао погодним за кондиционирање електроде сулфидисане у струји  $\text{H}_2\text{S}$ , док за електроде сулфидисане у  $\text{H}_2\text{S}$  води најбољи ефекат испољава раствор аскорбинске киселине.

Испитивање утицаја времена кондиционирања електрода у примењеним растворима показало је да како у случају електрода сулфидисаних у  $\text{H}_2\text{S}$  води (слика 2) тако и у случају електрода сулфидисаних у струји  $\text{H}_2\text{S}$  ефекат



## I Z V O D

1,5-DIARIL-1,3,5-TRIKETIONI KAO HELIRAJUĆI AGENSI. I. 1,5-DI-(*p*-TOLIL)-1,3,5-PENTANTRION

DANKO ŠKARE, ALICA BAUMAN i MARICA JURAS

*Tehnička vojna akademija KoV JNA, Zagreb i Institut za medicinska istraživanja i higijenu rada, Zagreb*

Dat je postupak pripreve stabilnog kompleksa Sr i  $^{85}\text{Sr}$  sa 1,5-di-(*p*-tolil)-1,3,5-pentantrionom. Potpunost precipitacije praćena je mjerenjem gama-aktivnosti. Prisutnost Cu(II), Ni(II) i Co(II) ometa stvaranje navedenog kompleksa.

(Primljeno 22. juna 1984)

## REFERENCES

1. S. Koprivanac, *B. Sc. Thesis*, University of Zagreb, 1963
2. K. Balenović, R. Munk, *Arh. za kemiju* **18**, 41 (1946)
3. M. Vukičević, *Ph. D. Thesis*, University of Zagreb, 1965; I. Sušnik-Rybarski, *M. Sc. Thesis*, University of Zagreb, 1967
4. D. Škare, M. Laćan, Z. Meić, *Croat. Chem. Acta* **47**, 135 (1975)
5. M. Laćan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski, *Bull. Soc. Chem. & Technol., Sarajevo* **21/22**, 35 (1973—74)
6. A. N. N. Nesmeyanov, Ed., „*Rukovodstvo k praktičeskim zanyatijam po radiokhimii*”, Khimiya, Moscow 1980.

*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. 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 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, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ,  
S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, I. GUTMAN, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. 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>J. B. Savković-Stevanović, A. Ž. Tasić и B. D. Đorđević</i> : Равнотежа пара-течнос асосованих система (Преглед) . . . . .	579
* <i>П. Р. Ђорњић</i> : Потпуно ароматски полиамид-хидразида. III. Термичка стабилност и понашање при деградацији поли[4-(терефталоиламино)хидразида бензеве киселине] . . . . .	589
* <i>Д. С. Веселиновић, Д. Ж. Сузњевећ, Н. С. Вукелић, Д. Ж. Павловић и А. В. Николић</i> : Примена диференцијално-пулсне поларографије на проучавању реакције бутирилтиохолинјодид — бутирохолинестераза . . . . .	607
* <i>Д. Ж. Сузњевећ, Д. С. Веселиновић, Н. С. Вукелић, Д. Ж. Павловић и А. В. Николић</i> : Цикловолтаметријско понашање система бутирилтиохолинјодид — бутирохолинестераза на живој електроди . . . . .	615
* <i>В. Ј. Вајганд, Р. П. Михајловић и М. С. Манетиновић</i> : Кулометријско генерисање водоникових јонова анодном оксидацијом дво- и трохидроксилних фенола у ацетонитрилу и у смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине . . . . .	621
* <i>П. Ј. Жиграи, К. Месарош Сечењи и Љ. М. Димитријевић</i> : Кулометријско-термометријске ацидо-базне и редокс титрације . . . . .	627
* <i>П. Ј. Жиграи, Л. Ј. Бјелица и К. Месарош Сечењи</i> : Растварање сребро-хлорида и грађење хлоридних комплекса сребра у растопу калцијум-нитрата тетра-хидрата . . . . .	633
<i>Б. Д. Вучуровић и М. Д. Стојановић</i> : Прилог изучавању примене „седеће” живине електроде код комплексометријских потенциометријских титрација II. Одрешивање вишеккомпонентних система . . . . .	639
<i>Б. Д. Вучуровић и М. Б. Рајковић</i> : Бакар-селективна електрода на бази сулфидисане бакарне жице . . . . .	647
* <i>Д. Шкаре, А. Бауман и М. Јурас</i> : 1,5-Диарил-1,3,5-трикетони као хелирајући агенси. I. 1,5-Ди-( <i>p</i> -толил)-1,3,5-пентантрион (Белешка) . . . . .	653

На страном језику

## CONTENTS

* <i>J. B. Savković-Stevanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević</i> : Vapour-liquid equilibrium of associated systems (Review) . . . . .	579
<i>P. R. Đorđević</i> : Wholly aromatic polyamide-hydrazides. III. Thermal stability and degradation behaviour of poly[4-(terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide] . . . . .	589
<i>D. S. Veselinović, D. Ž. Sužnjević, N. S. Vukelić, D. Ž. Pavlović, and A. V. Nikolić</i> : Application of differential pulse polarography to the investigation of the enzyme reaction: butyrylthiocholineiodide — butyrylcholinesterase . . . . .	607
<i>D. Ž. Sužnjević, D. S. Veselinović, N. S. Vukelić, D. Ž. Pavlović, and A. V. Nikolić</i> : Cyclovoltammetric behaviour of the system butyrylthiocholineiodide — butyrylcholinesterase on a mercury electrode . . . . .	615
<i>V. J. Vajgand, R. P. Mihajlović and M. S. Manetović</i> : Coulometric generation of hydrogen ions by anodic oxidation of dihydric and trihydric phenols in acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride . . . . .	621
<i>I. J. Zsigrai, K. Mészáros Szécsényi and Lj. M. Dimitrijević</i> : Coulometric thermometric acid-base and redox titrations . . . . .	627
<i>I. J. Zsigrai, L. J. Bjelica and K. Mészáros Szécsényi</i> : Dissolution of silver chloride and formation of silver chloride complexes in calcium nitrate tetrahydrate melt . . . . .	633
* <i>B. D. Vučurović and M. D. Stojanović</i> : Applicability of the „sitting” mercury electrode for complexometric potentiometric titrations. II. Determination of multicomponent systems . . . . .	639
* <i>B. D. Vučurović and M. M. Rajković</i> : Copper-selective electrode based on a sulphide-deposit copper wire . . . . .	647
<i>D. Škare, A. Bauman and M. Jurac</i> : 1,5-Diaryl-1,3,5-triketones as chelating agents. I. 1,5-Di-( <i>p</i> -tolyl)-1,3,5-pentanetrione (Note) . . . . .	653

\* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ПИРО Србија Мије Ковачевића 5, Београд

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLANICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 49 VOLUME

СВЕСКА 11 NO



БЕОГРАД  
1984

PHYSICAL SCIENCE  
AUG 26 1985  
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 научна 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 350, за пензионере 200 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 2.000 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, 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. ЛОРЕНЦИ,  
У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А.  
СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАЦ, Ж. ЧЕКОВИЋ, и В. ШЕВЦАНОВИЋ

### OBAVEŠTENJE AUTORIMA

Na predlog Saveta i Redakcije Glasnika, Skupština Srpskog hemijskog društva je zaključila da počev od 50. godišta časopisa, svi članci **treba da budu pisani na engleskom jeziku**. Stoga se budućim autorima skreće pažnja da više ne šalju članke na ostalim jezicima, kako je do sada bilo uobičajeno. U slučaju da autor ima teškoća sa obezbeđivanjem prevoda, Redakcija je spremna na odgovarajuću pomoć.

## ПРОИЗВОДЊА, АНАЛИТИЧКИ РАЗВОЈ И ПРИМЕНА БАКАР-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МИЛОШ Б. РАЈКОВИЋ\*

*Каиџдра за аналитичку хемију, Технолошко-металуришки факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд и \*Институт за брехрамбену технологију и биохемију, Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду, 11081 Београд — Земун*

(Примљено 30. октобра 1984)

1. Увод
2. Историјски развој бакар-селективне електроде
3. Врсте бакар-селективних електрода
  - 3.1 Електроде са чврстом мембраном
  - 3.2 Електроде са течном мембраном
  - 3.3 Остале електроде
4. Конструкција бакар-селективних електрода
5. Електрохемијско понашање бакар-селективних електрода
  - 5.1 Израчунавање потенцијала бакар-селективне електроде
6. Примена бакар-селективних електрода

### 1. У В О Д

Нагли развој јон-селективних електрода за детекцију низа катјона и анијона, који је започео шездесетих година овога века, условио је и појаву бакар-селективних електрода, које веома брзо налазе широку примену у низу фундаменталних и примењених истраживања. Разлог за ово свакако лежи у чињеници да бакар представља веома интересантан, специфичан и значајан хемијски елемент, који се, захваљујући својим халкофилним, литофилним и сидерофилним особинама налази у бројним лежиштима широм земљине кугле. Полазећи од тога да је бакар пратилац руда многих метала, као и да у металном облику има веома распрострањену примену у бројним гранама науке и технике, то се његова одређивања изводе у свим значајнијим лабораторијама у свету. Између ових, од посебног су значаја она одређивања која захтевају одређену динамику условљену одвијањем разних процеса, због чега су потребне брзе и тачне анализе. То је све разлог да је пажња бројних истраживача током последњих година заокупљена производњом и применом бакар(II)-селективних електрода.

Најпознатији светски произвођачи јон-селективних електрода (Radio-meter, Philips, Orion, Beckman, Radelkisz и др.) произвели су до сада извешан број по типу различитих бакар(II)-селективних електрода, при чему, од тога каква је тип електроактивног материјала примењен и каква је врста унутрашњег контакта сензорске мемbrane, зависи и њен потенцијал у раствору бакар(II), а самим тим и могућност примене.

## 2. ИСТОРИЈСКИ РАЗВОЈ БАКАР-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

Почетак израде бакар-селективне електроде (CuSE) датира од рада Chatterjee и Mitra<sup>1</sup> који су 1955. год. направили электроду са чврстом мембраном од глине, осетљиву на јоне бакра, Међутим, појава CuSE шездесетих година била је пре свега покушај појединих аутора, а не нешто уобичајено у том временском периоду. Разлог је свакако чињеница да је пуна пажња одређивању бакра тих година била посвећена спектрофотометријском испитивању, па се може рећи да нагли развој јон-селективних, а самим тим и бакар-селективних електрода започиње седамдесетих година.

У почетним радовима из ове области, Bertocci са сар. у периоду од 1957—1966 год. испитује израду монокристала и електрода од монокристала<sup>2</sup>, обраду површине<sup>3</sup> као и улогу оријентације кристала на понашање електроде<sup>4-7</sup>. Левин са сар. 1966. год. испитује утицај структуре површине бакарне електроде од поликристала на кинетику електродних реакција<sup>8</sup>.

Плохов и Флеров 1967. год. израдили су и испитали CuSE засноване на прашкастом Cu<sub>2</sub>O<sup>9</sup>.

Од радова Ross-а и Grant-а који су 1966. год. увели употребу мембрана од сулфида бакра као сензора за јоне бакар(II)<sup>10,11</sup>, многи аутори су у периоду 1971—76. год. публиковали различите методе за израду талога сулфида бакра<sup>12-20</sup>, при чему најчешће користе Na<sub>2</sub>S<sup>11-15</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>12,13</sup> или тиаоацетамид<sup>13</sup>. Осим сулфида, Hirata и Higashiyama 1972. год. испитују употребу бакар-телурида<sup>17</sup>, Bailey и Pungor 1973. год. употребу електроде базиране на силиконској гуми и генерисаним јонима<sup>21</sup>, а Жуков са сар. 1975. год. употребу бакар-селенида<sup>22</sup>, Ryan и Cheung 1976. год. израђују электроду од комплексних соли<sup>23</sup>, а као могућност израде електроде Geyer са сар. 1981. год. испитује бакарну плочу прекривену слојем сулфида<sup>24</sup>.

Упоредо са развојем бакарних електрода са чврстом мембраном, Ružička и Tjell 1969. год. развијају и бакарне електроде са течном мембраном користећи матрицу од порозног графита натопљену раствором одговарајуће соли бакарног јона у органском растварачу<sup>25</sup>. У низу радова из ове области разни аутори испитују израду течне мембране од порозне пластичне масе, синтерованог стакла или другог инертног порозног материјала, натопљеног растварачем или течношћу веома нерастворном у води и са ниским напоном паре<sup>26-29</sup>.

Последњих година пажња је посвећена посебном типу тзв. проточних електрода, тако да се и у тој области појављује низ радова<sup>30,31</sup>.

## 3. ВРСТЕ БАКАР-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

Бакар-селективна електрода је електрохемијски сензор чији потенцијал линеарно зависи од логаритма активитета бакарног јона у раствору (сагласно Комисији за аналитичку номенклатуру)<sup>32</sup>. Бакар-селективне електроде, на основу радова објављених у литератури<sup>33,34</sup> могу се сврстати у три групе, с обзиром на материјал коришћен при изради мембране, и то на: а) електроде

са чврстом мембраном (тешко растворне соли или чврсти јоноизмењивачи), б) електроде са течном мембраном (течни јоноизмењивачи) и с) остале електроде.

### 3.1 Електроде са чврстом мембраном

Бакар-селективне електроде, које припадају овој групи, с обзиром на начин прављења могу се поделити на више подгрупа:

А) Кристалне електроде, које могу бити хомогене или хетерогене.

а) Хомогене мембранске бакар-селективне електроде су јон-селективне електроде код којих је мембрана кристал<sup>35</sup>, добијена од једног једињења или хомогене смесе једињења. Хомогене мембране израђују се од монокристала, топљењем соли или пресовањем праха под пристисцима од неколико  $t/cm^2$ . Тако, Jenkins и Bertocci развијају электроду базирану на три различита типа 3N чистог бакар монокристала<sup>36,37</sup> док Hirata са сар.<sup>38</sup>, као и низ аутора<sup>19,39,40</sup>, израђује керамичку мембрану од бакар(II)-сулфида. Као материјал за хомогене CuSE употребљен је и бакар(II)-сулфид стехиометријског<sup>17,41-45</sup> или нестехиометријског састава: Лопчак и Баусова добијају электроду од сулфида састава Cu<sub>1,80</sub>S и Cu<sub>1,98</sub>S<sup>46</sup>, Herel са сар. користи сулфид састава Cu<sub>1,86</sub>S и Cu<sub>1,98</sub>S<sup>47</sup>, док Hirata са сар.<sup>48-50</sup> као и Pick<sup>51</sup> и Toth<sup>52</sup> пријављују низ радова и патената за израду мембрана за одређивање бакар(II) јона заснованих на Cu<sub>2-x</sub>S, при чему се x креће од 0 до 0,21. Као посебан тип сулфидних CuSE, типа прекривена жица, А. В. Вишњаков испитује микроелектроду (пречника 20  $\mu m$ ) од бакарне жице сулфидисане у струји H<sub>2</sub>S на повишеној температури<sup>53</sup>, Geuer са сар. испитује сулфидом прекривену CuSE добијену од бакарне жице или плочице, такође сулфидисане у струји H<sub>2</sub>S на 125 и 400<sup>24</sup>, док друга група аутора<sup>54-56</sup> развија аналогни тип електроде испитујући методу сулфидизације, начин кондиционирања и пречник сулфидисане жице.

Осим електрода базираних на хомогеној мембрани од бакар(II)-сулфида, објављен је и низ радова о изради хомогене мембране на бази бакар(I) јодида<sup>57</sup>, селенида или телурида. Тако, Vesely описује перформансе електроде базиране на нестехиометријском монокристалу Cu<sub>1,8</sub>Se<sup>58</sup>, Neshkova<sup>59</sup> и Adametzova<sup>60,61</sup> электроду од Cu<sub>2-x</sub>Se, док Жуков са сар.<sup>62</sup> испитује читаву серију електрода заснованих на бакар(II)-селениду и саставу: Cu<sub>2-x</sub>Se-Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>-CuSe и CuSe-CuSe<sub>2</sub>. Миркин са сар. испитује применљивост електроде од телурида бакра(I)<sup>63</sup>, док Hirata израђује электроду али од бакар(II)-телурида<sup>17</sup>, Гордиевски је патентирао мембрану од бакар-телурида нестехиометријског састава Cu<sub>1,75</sub>Te<sup>64</sup>.

б) Хетерогене мембранске CuSE су формиране када је активна супстанца (или смеша активних супстанци) помешана са инертном матрицом као што су силиконска гума или ПВЦ, или су постављена на хидрофобизирани графит у облику сензитивне мембране која је хетерогене природе.

У литератури је овом типу CuSE посвећена највећа пажња, тако да је објављен велики број наслова који се баве овом проблематиком. Pungor први још 1965. год. користи силиконску гуму као матрицу за CuSE<sup>65-67</sup>. Осим Pungor-а, још низ аутора израђује мембранску электроду од силиконске гуме. Тако, Buchanan и Seago израђују мембранску электроду од силиконске гуме која садржи CuHPO<sub>4</sub><sup>68</sup>, а Pick бакар(II)-сулфид инкорпорира у мем-



брану од силиконске гуме<sup>18,69</sup>. Bailey и Pungor<sup>21</sup> и Hirata и Date<sup>70</sup> такође користе электроду базирану на силиконској гуми, при чему Hirata Cu-плочицу или Pt-жичу превлачи смесом Cu<sub>2</sub>S (25%) и силиконске гуме, или электроду добијају мешањем Cu<sub>2</sub>S са 10% теж. епоксидном смолом. Нај-распрострањенији тип хетерогених CuSE је свакако смеша бакар-сулфида и најчешће сребро-сулфида.<sup>12,14,16,71-84</sup>

Ruzička са сар. развија посебан тип CuSE са чврстом мембраном и чврстим унутрашњим контактом (тзв. „all solid state“) која представља бакар-селективну электроду, сензорски прах смеса CuS/Ag<sub>2</sub>S<sup>13</sup>. Предност селектроде је селективност која се може по потреби мењати. Јовановић са сар. разрађује CuSE Ружичкиног типа GPE 201.801, са сензорским прахом CuS/Ag<sub>2</sub>S<sup>85</sup>. Hulanicki электроду развија од синтетичког халколита који користи са силиконском гумом<sup>19</sup>. Leest припрема електроде превлачењем пелете од јонског проводника (нпр. Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>3</sub>SBr или Ag<sub>3</sub>SJ) са танком превлаком сулфида бакра, при чему је угљеник или сребро употребљено као контактни материјал.<sup>86</sup> Umezawa описује CuSE са чврстом мембраном од CuSE/Ag<sub>2</sub>S талога<sup>87</sup>, Berge развија электроду базирану на смеси селенида бакра и сребра CuSe/Ag<sub>2</sub>S<sup>88</sup>, док Sharma и Gurtu добијају электроду мешањем HgS и CuS у инертној силиконској гуми<sup>89</sup>, Ryan разматра электроду са хетерогеном мембраном базирану на ПВЦ-у као инертном носачу<sup>90</sup>. Као активни материјал употребљен је талог соли металних комплекса типа M<sub>x</sub>N(II)L<sub>4</sub>. У случају CuSE, L је лиганд (SCN<sup>-</sup> или J<sup>-</sup>), M је Cu(II) а N је Hg(II). Електроде овога типа од смесе телурида Cu<sub>2</sub>Te/Ag<sub>2</sub>Te развија Миркин са сар.<sup>68</sup>

В) Некристалне бакар-селективне електроде. Код ових електрода матрица, која се састоји од јонске (катјонске или анјонске) или ненаелектрисане врсте, формира јон-селективну мембрану која је обично уметнута између два водена раствора. Употребљена матрица може бити порозна (нпр. Millipore filter, стаклени фрит итд.) или непорозна (нпр. стаклени или инертни полимерни материјал као што је ПВЦ, производ са јонском изменом или растварач за учвршћивање хомогене смесе). Ове електроде показују осетљивост у присуству јоно-измењивачког материјала у мембрани.

а) Електроде са крутом средином (нпр. стаклене електроде) су јон-селективне електроде код којих је сензитивна мембрана танко парче стакла. Хемијски састав стакла одређује селективитет мембране.

Из ове серије CuSE, Jasinski узима As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> стакло, добијено загревањем As и S (чистоће 4N) у Si ампули на 525° током 90 h, које затим уситњава и загрева са Cu, CuO или CuS у евакуисаној Si ампули на 400° током једног сата<sup>91</sup>. Baher и Trachtenberg су CuSE израђивали од халкогенидног стакла (28% Ge, 60% Se и 12% Sb) које су допинговали са Cu<sup>92</sup>. Owen развија микроелектроду на бази полупроводничког стакла добијеног од халкогенида (бинарних једињења IV групе елемената)<sup>93</sup>. Таква стакла, базирана на арсен-селениду или селениду-телуриду са 25% мол. бакра употребљена су за CuSE.

б) Електроде са покретним носачем.

— Негативно наелектрисани носач. Комплексирајући агенси (типа (RO)PO<sub>2</sub>) или гломазни анјони (нпр. тетра-*p*-хлорофенилборатни анјон) који, када су растворени у одговарајућем органском растварачу и задржани на инертној матрици (нпр. Millipore filter или ПВЦ) обезбеђују мембрану која је осетљива на промену активитета катјона. Тако Ross патентира CuSE која

садржи сензитивни део раствореног јонског измењивача формираног од водо-нерастворне соли S-алкил-тиогликодне киселине опште формуле  $\text{RSCH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ , при чему је R алкилна група са бројем угљеникових атома од 9—11, компресована 50:50 смесом *n*-деканолa и дихлоробензена<sup>94</sup>.

Sahagay и Vazu испитују осетљивост електроде са  $\text{CH}_3\text{-4}$ ,  $\text{Cl-7}$  и  $\text{CH}_3\text{-7}$  мембранама према бакар(II) јону<sup>95</sup>. Kamata развија CuSE са мембраном од ПВД-а базиране на 13,14-бензо-1,4,8,11-тетрациклопентадекану<sup>96</sup>. Sharp и Johansson описују CuSE добијене из органских радикалних јона<sup>97</sup>. Мембрана може бити формирана из диска од компресованог материјала, таложењем материјала на метални проводник или уметањем у пластичну матрицу. Sharp такође развија CuSE из бакра и полупроводничких соли од радикалних јона: 2,6-бис(дицијанометилена)-нафталин и од 9-дицијанометилена-2,4,7-тринитрофлуора и његове 2,4,5,7-тетранитро аналогије<sup>98</sup>. Осим тога, Sharp за израду CuSE испитује фталоцијанине бакра, полимере од тетрацијаноетилена који садржи бакар и координативне полимере добијене кондензовањем хлоранила са *o*-фенилдиамином<sup>99</sup>.

— Ненаелектрисани носач. Електроде базиране на раствору молекуларног катјона (нпр. антибиотици, макроциклична једињења или други секвестрајући агенси) који могу бити употребљени за добијање мембрана које показују сензитивитет и селективитет према извесним катјонима. Бакар-селективне електроде овога типа описане су од стране Sudarshan-а и Christian-а<sup>100,101</sup> а Tai<sup>102</sup> приказује ревијално све радове ван Кине из ове области.

### 3.2 Електроде са течном мембраном

Бакар-селективне електроде са течном мембраном састоје се обично од порозне пластичне масе, синтерованог стакла или другог инертног материјала који се натопа растварачем или течномешћу веома нерастворном у води и са ниским напоном паре<sup>103</sup>. Ако ова течност има висок коефицијент вискозности онда се мембрана може дуго времена употребљавати. Ако је диелектрична константа употребљене течности ниска, тада долази до асоцијације молекула. Неке од ових особина поседују супстанце са дугим низом угљоводоника у молекулу.

У циљу грађења CuSE са течном мембраном коришћен је низ супстанци. Селективитет ових мембрана зависи првенствено од селективности јоноизмењивачког процеса. Тако Ruzička са сар. развија електроде са течном мембраном на бази графита импрегнисаног бакар(II)-дитизонатом<sup>27,104</sup> или је органски растварач садржавао лако екстрахован комплекс јона или бакар-желата<sup>26</sup>. Осим ових радова као електрода са течном мембраном коришћен је графит импрегнисан са  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> раствором бакар(II)-дитизоната у ксиленолу<sup>105</sup>, Cu-салицилалдоксимом<sup>106</sup>, Cu-пирролидином-1-карбодитизонатом у  $\text{CHCl}_3$ <sup>107,108</sup> или Cu комплексом дифенилтиокарбамидом раствореним у  $\text{CHCl}_3$ <sup>109</sup>. Nagel за израду електроде користи течну јоноизмењивачку мембрану засновану на динонилнафталинсулфонској киселини<sup>110</sup>. Sharp и Johansson развијају электроду од јона органских радикала<sup>111</sup>. Гордијевски испитује могућност употребе комплекса 2'-хидрокси-3-етил-5'-метилхексафенона оксима са бакром као течном мембраном<sup>112</sup>. Kataога течну јоноизмењивачку мембрану добија мешањем Chrome Azurala S, зефиамина, ацетатног пуфера, воде и нитробензена<sup>113,114</sup>. Szczeraniak электроду конструисао од прзонен мембране од силана и комплекса бакар(II)-*N*-фенилбензо-хидроксиоамиче

киселине у 1,1,2,2-тетрахлоретану који је употребљен као течни измењивач<sup>115</sup>. Nagoiu електроде производи мешањем  $\text{CuSO}_4$  са  $\text{CHCl}_3$  који садржи 6-бензилтио-5-тиооксо-2-(2,3,5-три-*o*-бензоил- $\beta$ -D-рибофуранозил)-1,2,4-триазин-3-он и органску фазу користи за импрегнацију графитне цеви<sup>116</sup>, док Hadjiidannov и Gritzaris, као јонизмењивачку мембрану користе тетрафенил-фосфонијум 3,5-динитросалицилат у 4-нитрокумену или диметил-диоқтадецил-амонијум 3,5-динитросалицилат у деканолу<sup>117</sup>.

### 3.3 Остале електроде

Од осталих бакар-селективних електрода, пре свега треба поменути рад Buchanan-а и Seago-а у коме аутори испитују серију електрода заснованих на оксидационо-редукционој реакцији на површини и трансферу кроз биполарну мембрану<sup>118</sup>. Електроде су конструисане лепљењем металне фолије или комада метала на крај стаклене цеви. За бакарну электроду коришћена је полирана бакарна фолија или мембрана од фолије амалгамираног бакра. Battle и Waynes такође користе бакар који лепе епоксидном смолом за стакло као  $\text{CuSE}$ <sup>119</sup>.

Осим ових врста конвенционалних електрода, описан је и низ тзв. проточних (flow-through) електрода<sup>30,31</sup>. Blaedel и Dinwiddie своју микро проточну электроду израђују од комада  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$  зацементираним на крај цеви и смештају у проточну ћелију са референтном електродом ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) и улазно-излазним делом за раствор<sup>120</sup>. Проточне електроде су описане и од стране Linden-а и Oostervink-а<sup>83</sup>, Sjoda и Piotrowske<sup>121</sup>, Walsh-а и Gabe-а<sup>122</sup>, Thompson-а и Rechnitz-а<sup>123</sup> и Островидова<sup>124</sup>.

Тржишту је понуђен читав низ фабричких комерцијалних  $\text{CuSE}$  заснованих на поменутим врстама сензора и приказаних у табlici I. Тако фирма „Radiometer” производи электроду од  $\text{CuSe}/\text{CuSe}_2$  монокристала<sup>125</sup>, универзалну Ружичкину „селектроду” чија се селективност може по потреби мењати<sup>126</sup>, а такође и патентира  $\text{CuSE}$  са течном мембраном<sup>127</sup>. Електрода се састоји од електрохемијски неактивног дела (графит, нерђајући челик или месинг) који је прекривен танким филмом комплекса бакра са нпр. дитизоном, купфероном или диетилтиокарбаматом. Фирма „Orion” производи електроде хомогене структуре од бакар-сулфида<sup>128</sup>, а „Matsushita” развија и патентира  $\text{CuSE}$  састава  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (10 до 30%)- $\text{Ag}_2\text{S}$ <sup>129,130</sup>.

ТАБЛИЦА I. Комерцијалне електроде

Врста сензора	Фирма	Фабричка ознака	Литература
Хетерогена	Radiometer	F. 3002	13,126
	Matsushita		40
	Orion	94—29A	131
	Denki Kagaki Keiki Co.	Cu-Dkk	84
Комплекс од металних јона Кристална	Radiometer		127
	Tacussel	PCu2	
	Radiometer Perkin-Elmer	F. 1112Cu	125 132
Редокс тип	Radiometer		133
	Beckman	Select Ion 39612	134
Остали	Philips	IS 550-Cu	135

Знатан број радова у вези са теоријским прилазима, конструкцијом и применом CuSE обухваћен је у разним ревијалним чланцима<sup>33,37,126-155</sup>, као и у посебним књигама<sup>156-163</sup> и часопису „Ion-selective Electrode Reviews“<sup>164</sup>,

#### 4. КОНСТРУКЦИЈА БАКАР-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

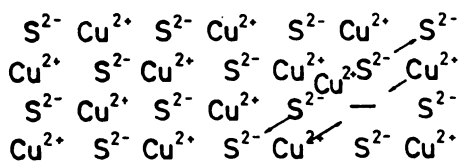
Бакар-селективне електроде, у односу на остварење контакта унутрашњег дела мембране, могу се поделити на два типа електрода: а) електроде са унутрашњом референтном електродом, и б) електроде са унутрашњим чврстим контактом. Код типа а) обично је унутрашња референтна електрода једна од електрода другог реда (Ag/AgCl или каломелова), док је код типа б) унутрашња страна мембране спојена са проводним лепком на бази епоксидних смола, које садржи прах сребра.

Тело бакар-селективних електрода може бити направљено од стакла<sup>53,165</sup>, челика<sup>16</sup>, пластичне масе<sup>39,70</sup> или тefлона<sup>13</sup>.

Пример конструкције CuSE приказан је на сл. 1.

Може се запазити различитост у приступу конструктивном решавању CuSE што је условљено првенствено наменом аутора за употребом. Разноликост у конструкцији заступљена је како у изради селективне мембране на бакар(II) јон, тако и у остваривању контакта између мембране и мерног инструмента.

Још је Pungor са сар.<sup>140</sup> открио да је од изванредне важности дефектна структура макро или микро кристала једињења које се примењује као сензор. Sato у својој обимној студији термодинамичког израчунавања потенцијала разних сулфида у растворима коресподентних јона<sup>166</sup> указује на неминовност нестехиометрије компоненти сензора. Тешко да се и једно природно или синтетичко једињење, нарочито када је реч о сулфидима, може да нађе у свом апсолутно стехиометријском саставу, па се нпр. сулфид бакра може да прикаже формулом Cu<sub>x</sub>S, где x може да варира од 1 до 2. Управо ова нестехиометрија састава кристала сензора, позната под именом Frenkel-ових деформација, омогућује полупроводничке особине соли које су битне да би такво једињење могло да функционише као сензор. Интерстицијални катјон (Frenkel-ов ефекат) „тунелским померањем“ кроз међупросторе кристалне решетке омогућава проток електричне струје, чинећи такво једињење „чврстим електролитом“ (сл. 2).

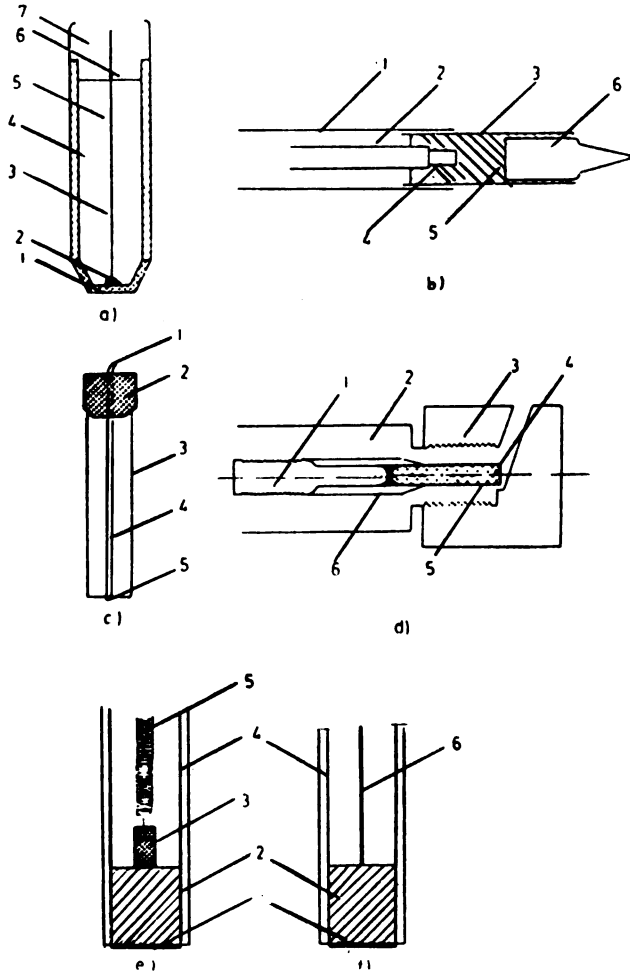


Сл. 2. Frenkel-ов пар (интерстицијални катјон и анјонска вакансија) у CuS. Стрелице од центра суседних јона индицирају истезање решетке.

Уколико се овакво једињење са деформацијама у кристалној решетки нађе у раствору у коме постоје његовом саставу коресподентни јони, због различитих нивоа хемијских потенцијала истих јона у чврстој и течној фази, доћи ће до успостављања Donnan-ове равнотеже и појаве потенцијала мембранског на додирној површини чврсто/течно.

Поред важности потенцијала селективне електроде од нестехиометрије сензорског једињења, за потенцијал електроде веома је битно чиме је „кон-

тактиран” сензор са унутрашње стране електроде са чврстом мембраном — једна се вредност стандардног потенцијала бележи ако је контакт остварен



Сл. 1. Различите конструкције бакар-селективних електрода: а) Конструкција електроде са металним контактом<sup>88,76</sup>. 1 — мембрана, 2 — контакт (кадмијум), 3 — сребрна жица, 4 — тело електроде, 5 — епоксидна смола, 6 — бакарна жица, 7 — поклопац. б) Конструкција бакарне микроелектроде<sup>16</sup>. 1 — цев од челика, 2 — епоксидна смола, 3 — стаклени рукав 4 — бакарна жица, 5 — епоксидна смола са сребром, 6 — сензитивна мембрана. ц) Конструкција електроде типа превучена жица<sup>58,54</sup>. 1 — контакт, 2 — легура Wood-a, 3 — микрокапилара, 4 — Ag или Cu жица у стакленој облози, 5 — сулфидисани крај жице. д) Конструкција микрохелије и микроелектроде<sup>165</sup>. 1 — тефлонски завртањ, 2 — тефлонски држач, 3 — тефлонска хелија постављена на електродни држач, 4 — CuS/Ag<sub>2</sub>S превлака, 5 — тефлон-графит, 6 — електрични контакт. е) Вишенаменска јон-селективна електрода GPE 201.801<sup>85</sup>. 1 — сензорски прах, CuS/Ag<sub>2</sub>S, 2 — матрица од хидрофобизираниог графита, полистилен (е), одн. тефлон (ф), 3 — графитни контакт, 4 — тело електроде, тефлон, 5 — опруга, 6 — жица од нерђајућег челика. г) Бакар-селективна електрода Ružička-селектрода типа<sup>18</sup>.

преко сребра, а друга ако је преко графита. Када је сензор контактиран сребром, активитет катјона сензора у чврстој фази је јединица ( $a_{Me}^* = 1$ ); уколико је, са друге стране, примењен угљенични контакт, тада је активитет сулфида у чврстој фази једнак јединици ( $a_S^* = 1$ ), будући да је у таквом случају хемијски потенцијал сребра одн. сумпора раван нули. Уколико је сензорски сулфид пресићен сумпором а контактиран сребром са унутрашње стране, долази до стварања  $Ag_2S$  на месту контакта па се равнотежа поистовећује са оном која настаје када се метално сребро налази у раствору својих јона. Међутим, ако је овај исти сензорски сулфид (пресићен сумпором) контактиран графитом, на месту унутрашњег контакта сензора неће се стварати неки сулфид, већ ће тада хемијски потенцијал сумпора бити раван нули (његов активитет у чврстој фази раван је тада јединици). Управо на бази овога, имајући на уму да је сензорски материјал чврст електролит, не могу се као контактни материјали применити нешлеменити метали, пошто ће врло брзо да кородирају и да показују нестабилне потенцијале.

Потенцијал  $CuSE$  даје се обично у односу на потенцијал система референтне електроде, а зависност потенцијала  $CuSE$  од активности примарних бакар(II) јона уређена је једначином Nernst-овог типа:

$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + (RT/nF) \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Уколико се бакар-селективна електрода не налази у чистом раствору примарног — бакарног јона, већ је овде присутан и интерферирајући јон, по Eisenman-у<sup>167</sup>, други члан Nernst-овог израза је оптерећен још и са „коэффициентом селективности“, тако да тај члан добија следећи изглед:

$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + (RT/nF) \ln (a_{Cu^{2+}} + k_{Cu,B}),$$

где је  $B$  интерферирајући јон, а  $k_{Cu,B}$  представља однос активитета примарног и интерферирајућег јона

$$k_{Cu,B} = a_{Cu^{2+}} / a_B^n.$$

Према томе, потенцијал јон-селективне електроде, па тиме и  $CuSE$ , није једна константна вредност, већ га је потребно израчунавати уз коришћење поступака који нису опште познати. Ако се овоме дода и неизвесност око коэффицијента селективности (који у физичком смислу представља показатељ колико је пута електрода осетљивија на примарни јон у односу на исту концентрацију интерферирајућег јона), лако се увиђа да у овом тренутку теорије и праксе  $CuSE$  не може да се примени код директних потенциометријских мерења (на начин како је то могуће чинити са стакленом електродом): вредност потенцијала која се прочита неће, преко Nernst-овог израза дати поуздан податак о непознатом активитету примарног јона. Стога, до овог се податка долази применом конструисања баждарног дијаграма зависности потенцијала електроде од активитета серије стандардних раствора различитих концентрација.

## 5.1 Израчунавање потенцијала бакар-селективне електроде

Зависност потенцијала бакар-селективне електроде од стехиометрије бакар-сулфида, активитета сулфидних јона и јона бакара у раствору била је описана од стране Sato-а<sup>166</sup> помоћу опште једначине:

$$E_{M_i X_j} = E^{\circ}_{M_i X_j} + \frac{RT}{2ijF} \cdot \ln \frac{[M^{j+}]_{aq}^i \cdot [X]_{M_i X_j}^j}{[X^{i-}]_{aq}^j \cdot [M]_{M_i X_j}^i} \quad (1)$$

при чему стандардни потенцијал електроде може бити дефинисан као:

$$E^{\circ}_{M_i X_j} = \frac{1}{2} (E^{\circ}_{M, M^{j+}} + E^{\circ}_{X^{i-}, X}) \quad (2)$$

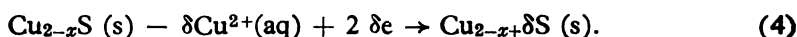
где  $i$  и  $j$  означавају стехиометријске коефицијенте,  $M$  је метал — у нашем случају бакар.  $X$  — неметални елемент, сумпор и индекси  $aq$  и  $M_i X_j$  (или  $s$ ) означавају да ли делимични активитети упућују ка компонентама у воденој или чврстој фази нестехиометријског једињења.

У својим ранијим радовима Sato<sup>168</sup> даје мишљење о израчунавању потенцијала електроде од минерала халкозина  $Cu_2S$  ромбичне структуре, у раствору који садржи бакар(II) јон у износу већем од сулфидног јона и пореди добијене са експерименталним подацима, при чему запажа добро слагање. Аутор је описивао потенцијал електроде од халкозина помоћу Nernst-ове једначине:

$$E_{eq} = 0,530 + (RT/nF) \ln [Cu^{2+}] \quad (3)$$

при чему је експериментална вредност износила 0,505. Систем бакар-сумпор и његов стандардни потенцијал био је испитан од стране Mathieu-а и Rickert-а<sup>169</sup>

Nepel и Leszko<sup>47</sup> разматрају модел мембранске електроде, произведене од нестехиометријског бакар-сулфида ( $Cu_{2-x}S$ ). Они сматрају да за време редукције инфинитезималног износа ( $\delta$ ) бакар(II) јона, састав нестехиометријске фазе трпи малу промену сагласно реакцији:



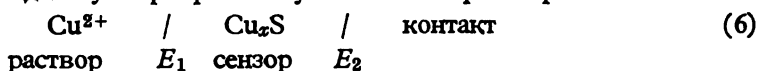
Супротно Sato-у<sup>166</sup>, који је претпоставио да као компоненте једињења  $M_i X_j$  елементи  $M$  и  $X$  могу ненаелектрисани (као у случају амалгама), поменути аутори претпостављају следеће извођење фазе  $Cu_{2-x}S$ :

$$[Cu_{2-x}S] = [(1-x) Cu_2S (n-s)x \cdot CuS (n-s)]. \quad (5)$$

Суштинска разлика између једначине 5 и Sato-овог виђења је да су  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  јони, који реално постоје у  $Cu_{2-x}S$  фази, узети у обзир у једначини 5, док су код Sato-а сви атоми метала еквивалентни једни са другим.

Нешто модификованији прилаз дао је Koebel<sup>170</sup>, који указује на зависност потенцијала јон-селективне електроде од врсте чврстог унутрашњег контакта ( $Ag$  или  $C$ ). На примеру сензора чији је састав  $CuS$ ,  $Cu_{1,8}S$ ,  $Cu_{1,9}S$ ,  $Cu_{1,95}S$  и  $Cu_2S$  ( $Ag_2S/Cu_xS$ ) овај аутор, узимајући у рачун слободну енергију формирања одговарајућих сулфида показује да када је сензор контактиран сребром, активитет катјона сензора у чврстој фази је јединица ( $a_{Cu}^+ = 1$ ): уколико је примењен угљенични контакт, тада је активитет сулфида у чврстој

фази једнак јединици ( $a_s^* = 1$ ), будући да је у таквом случају хемијски потенцијал сребра одн. сумпора раван нули. Koebel разматра систем:



при чему се на сваком додиру фаза успоставља одговарајући потенцијал условљен активитетима врсти са једне и са друге стране додира, па је потенцијал система,  $E$ , једнак алгебарском збиру парцијалних потенцијала  $E_1$  и  $E_2$ .

Потенцијал  $E_1$  је зависан од логаритма односа активитета међусобно коресподентних врсти овим двема фазама и израчунава се преко Nernst-овог израза:

$$E_1 = E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} + (RT/nF) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (RT/nF) \ln a_{\text{Cu}}^* \quad (7)$$

док на вредност потенцијала  $E_2$  утиче природа контакта између сензора и кабла за инструмент. при чему Koebel узима као могући контактни материјал: 1. метал коресподентан саставу сензора, 2. сребро и 3. графит као инертан електронски проводник.

Buck и Shepard своја израчунавања базирају на нестехиометрији компоненти сензора јон-селективне електроде и пресићености сензора било металом или неметалом<sup>171</sup>. Тако, уколико је контактни материјал метал коресподентан сензору или од овог племенитији, рачунају се јединичним активитетом метала у чврстој фази ( $a_M^* = 1$ ). Уколико је примењен графит као контактни материјал, онда је активитет неметала у чврстој фази ( $a_X^*$ ) раван јединици. Према томе, потенцијал бакар-селективне електроде у раствору бакра, по мишљењу Buck-а и Shepard-а, је дефинисан изразом:

$$E_{\text{CuS}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + (RT/nF) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}}^*). \quad (8)$$

Резултати испитивања различитим теоријама као и поредбени са експериментално добијеним резултатима приказани су у табlici II.

ТАБЛИЦА II. Стандардни потенцијали бакар-селективних електрода

Теорија	Сензор	E° (према СВЕ) <sup>a</sup>		Литература
		Експер.	Теорија	
Sato	CuS	—	71	166
	(ковелин, хекс.) Cu <sub>2</sub> S	—	21	166
Hepel	Cu <sub>1,86</sub> S	519	—	47
	Cu <sub>1,96</sub> S	502	—	47
Koebel	Ag <sub>2</sub> S/Cu <sub>x</sub> S	478—545 <sup>b</sup>	448b	170
		569—606 <sup>c</sup>	595c	170
		614	—	13
Buck и Shepard	Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>1,8</sub> S CuS-Cu <sub>1,8</sub> S Cu <sub>x</sub> S-Ag <sub>2</sub> S	337—535	337—504	171,172
		490—610	504—595	171,172
		464	464 <sup>b</sup>	169,171
		478—545	594 (S-зас.)	171
Ruzička	CuS	569—606	337 (Cu-зас.)	171
		351	349	13
Orion	CuS/Ag <sub>2</sub> S	369	—	13
		269	—	13
Beckman	CuS/Ag <sub>2</sub> S	295	—	13
Radiometer	CuS/Ag <sub>2</sub> S	195	—	13

a — при  $p\text{Cu} = 0$ , у mV; b — Ag контакт; c — графитни контакт



## 6. ПРИМЕНА БАКАР-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

Примена бакар-селективне електроде је веома велика и разноврсна не само у домену фундаменталних испитивања него и у пракси. У табlici III је тематски приказана примена CuSE.

ТАБЛИЦА III. Примена бакар(II)-селективне електроде

Примена за	Литература
Одређивање Cu(II) јона	
— у аналитичким растворима	120, 165, 173, 174
— у води	175—178
— у отпадним водама	179
— у морској води	180
— у паливном уљу	181
— у силицијуму	182, 183
— у месингу	184
— у лековима	185
Одређивање	
— сулфата	186
— ванадила	187
— Fe(III) јона	188, 189
— Hg(II) јона	190
— редукционих супстанци	191, 192
Титрације	
— 8-хидроксихинолина	193, 194
— цитрата	194
Титрације са аминокиселином	195
Комплексометријске титрације	
— Ca(II) и Mg(II) јона	196
— Zr(IV), Fe(III), Th(IV), Sc(III) и Cu(II) јона	197—200
Таложне титрације	
— оксалата	201
Неводене титрације	202
Хелатометријске титрације Ca(II) и Mg(II) јона	203, 204
— у магнезиту	205
Одређивање стабилности комплекса	
— Cu(II)-тиосемикарбазид	206
— Cu(II)-NTA	207
— Cu(II)-D-пеницилинамина	208
Проучавање комплекса Cu(II) са	
— EDTA	209—211
— DTPA	210
— EGTA	211
— NTA	212
— Fe(III)	209
— глицином	211
Проучавање Cu(I) комплекса у ацетонитрилу	213
Испитивање комплексирања Cu(I) са хлоридом	214
Одређивање тврдоће воде	215
Одређивање растворљивости Cu(II)-молибдата и волфрамата	216
Одређивање брзине екстракције бакра из водених раствора	217
Испитивање за коришћење	
— као референтна електрода	218
— за мерење концентрације загађивача у ваздуху и води	219
Испитивање	
— утицаја хлорида	220, 221
— јонске јачине	221
— за анализу облога купатила електролита	222
Поређење бакар(II)-селективних електрода	174

## ИЗВОД

Разматране су врсте и конструкција бакар-селективних електрода са различитим мембранама (стаклена, чврста — на бази тешкорастворних соли и чврстих јоноизмењивача, течна) као и њен развој од шездесетих година до данашњих дана. Приказане су теорије разних аутора које су покушале да објасне механизам успостављања мембранских потенцијала преко једначина Nernst-овог типа, које описују промену потенцијала бакар-селективне електроде са концентрацијом јона бакра у раствору. Приказана је многострана примена бакар-селективне електроде како у домену фундаменталних испитивања тако и у анализи бакра у најразноврснијим узорцима.

## SUMMARY

## PREPARATION, ANALYTICAL EVALUATION AND APPLICATION OF COPPER-SELECTIVE ELECTRODES

BORISLAVA D. VUČUROVIĆ and MILOŠ B. RAJKOVIĆ\*

Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and \*Institute of Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, University of Belgrade, P.O. Box 127, YU-11081 Belgrade-Zemun, Yugoslavia

A review of the development, theory, constructions, practical considerations and applications of copper-selective electrodes is presented, with 222 references.

(Received 30 October 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Chatterjee, D. K. Mitra, *J. Indian Chem. Soc.* **32**, 751 (1955)
2. G. Poli, L. P. Bicelli, *Metalurgia Ital.* **51**, 548 (1959)
3. „Transactions of the Symposium on Electrode Processes”, Philadelphia, May 4th to 6th, 1959, Ed. Ernest Yeager, New York-London, John Wiley, XIV, 374 (1961); R. Piontelli, G. Poli, G. Serravollo (67—103), disk. 104—107
4. R. Piontelli, U. Bertocci, C. Tamplenizza, „Rend. ist. lombardo sci. Pt. I. Classe sci. mat. e nat.”, **91**, 378 (1957)
5. U. Bertocci, *Z. Elektrochem.* **61**, 431 (1957)
6. P. Guido, R. Bruna, „Rend. ist. lombardo sci. e lettere sci. mat.. fis., chim. e geol.”, **93** (2), 262 (1959)
7. U. Bertocci, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 604 (1966)
8. А. И. Левин, В. М. Рудой, Л. А. Крычков, Л. М. Грязнухина, *Электрохимия* **2**, 914 (1966)
9. В. А. Плохов, В. Н. Флеров, *Ibid.* **3**, 1458 (1967)
10. J. W. Ross, M. S. Frant, paper presented at *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*, March, 1969
11. M. S. Frant, J. W. Ross, *German Offen.* 1 942379 (Cl. 6 Oln) 12 Mar. 1970
12. M. Mascini, A. Liberti, *Anal. Chim. Acta* **53**, 202 (1971)

13. E. H. Hansen, C. G. Lamm, J. Ružička, *Ibid.* **50**, 403 (1972)
14. T. Anfält, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* **55**, 477 (1971)
15. H. Thompson, G. A. Rechnitz, *Chem. Instrum.* **4**, 239 (1973)
16. J. D. Szaban, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.* **45**, 471 (1973)
17. H. Hirata, K. Higashiyama, *Talanta* **19**, 391 (1972)
18. J. Pick, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta* **61**, 169 (1972)
19. A. Hulanicki, M. Trojanowicz, M. Cichy, *Talanta* **23**, 47 (1976)
20. G. J. Heijne, W. E. van der Linden, G. Den Boef, *Anal. Chim. Acta* **89**, 287 (1977)
21. P. L. Bailey, E. Pungor, *Ibid.* **64**, 423 (1973)
22. А. Ф. Жуков, А. В. Вишняков, Ю. И. Урусов, А. В. Гордиевский, *Ж. аналит. хим.* **30**, 1614 (1975)
23. D. E. Ryan, M. T. Cheung, *Anal. Chim. Acta* **82**, 409 (1976)
24. R. Geyer, K. Nebel, G. Uhlmann, *Z. Chem.* **21**, 336 (1981)
25. J. Ružička, J. Chr. Tjell, *Anal. Chim. Acta* **47**, 475 (1969)
26. J. Ružička, J. Chr. Tjell, *Ibid.* **49**, 346 (1970)
27. J. Ružička, J. Chr. Tjell, *Ibid.* **51**, 1 (1970)
28. R. A. Durst, ed., Chapter 2, Nat. Bur. Std., Spec. Publ., 314, Washington, D. C., 1969
29. А. В. Гордиевский, А. Ю. Сырченков, Н. И. Саввин, У. С. Штерман, С. В. Чижевский, А. Ф. Жуков, *Труды моск. хим.-технол. Инст.* **60**, 140—142 (1972) *Реф. Ж. хим.* 196Д, 1972 (17), Абстр. № 17 672
30. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* **91**, 1 (1977)
31. J. Koryta, *Ibid.* **111**, 1 (1979)
32. *Pure Appl. Chem.* **48**, 127 (1976)
33. Д. С. Веселиновић, *Гласник Хем. друштва Београд* **43**, 817 (1978)
34. J. W. Ross, in „Ion-Selective Electrodes”, NBS Special Publication No 414, 79 (1969)
35. P. T. Bray, C. F. Clark, J. Moody, J. D. R. Thomas, *Arch. Dis. Child.* **53**, 483 (1978)
36. L. H. Jenkins, U. Bertocci, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 517 (1965)
37. L. H. Jenkins, *Ibid.* **113**, 75 (1966)
38. H. Hirata, K. Higashiyama, K. Date, *Anal. Chim. Acta* **51**, 209 (1970)
39. Н. И. Саввин, В. С. Штерман, А. В. Гордиевский, А. Ю. Сырченков, *Зав. лаб.* **37** 1025 (1971)
40. Matsushita Electric Industrial Company Limited, *British Patent* 1,249,288; date app. 16. 4. 70; Japan, date appl. 20. 4. 69.
41. Société des Accumulateurs Fixes et de Traction *Fr.* 1, 490, 725 (U. H. Olm), Aug. 4, 1967; *Appl.* June 23, 1966
42. P. Ruetschi, R. F. Amlie, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 665 (1965)
43. G. Johansson, K. Edström, *Talanta* **19**, 1623 (1972)
44. L. Alcazer, M. R. Barbosa, R. A. Almada, M. F. Marzago, *Rev. Port. Quim.* **15**, 192 (1973)
45. Н. И. Саввин, В. С. Штерман, О. А. Земская, А. Ю. Сырченков, А. В. Гордиевский, *Ж. аналит. хим.* **26**, 281 (1971)
46. Г. Г. Лопчак, Н. В. Баусова, *Завод. лаб.* **47** (8), 9 (1981)
47. T. Hapel, M. Hapel, M. Leszko, *Analyst* **102** (1211), 132 (1977)
48. H. Hirata, K. Toyama, *Japanese Patent* 74 38, 477, Oct. 17, 1974; *Appl.* 69 86, 289, Oct., 27, 1969
49. H. Hirata, K. Higashiyama, *Japanese Patent* 74 41, 590, Nov. 9, 1974; *Appl.* 6989, 450, Nov. 8, 1969
50. K. Toyama, H. Hirata, *Japanese Patent* 74 38, 478, Oct. 17, 1974; *Appl.* 70, 6768, Jan. 26, 1970
51. J. Pick, *Chem. Kozl.* **39**, 19 (1973)
52. K. Toth, Recent Results in the Field of Precipitate Based Ion-Selective Electrodes: „Ion-Selective Electrodes”, E. Pungor (Ed.), Symposium Held in Matrafüred, 1972, Akademiai Kiado, Budapest, 1973, p. 145

53. А. В. Вишняков, А. Ф. Жуков, Т. А. Любчак, Ю. И. Урусов, А. В. Гордиевский, *Ж. аналит. хим.* **32**, 840, (1977)
54. Б. Д. Вучуровић, М. С. Јовановић, Ђ. Ч. Милић, М. Митровић, *XXIV савезно вање хемичара СР Србије*, Београд, 1982
55. Б. Д. Вучуровић, М. Б. Рајковић, *Друго савезно вање хемичара и технолога Косова*, Приштина, 1984
56. Б. Д. Вучуровић, М. Б. Рајковић, *Гласник Хем. друштва Београд* **49**, 647 (1984)
57. Т. Nomura, G. Nakagawa, *Japan Analyst* **20**, 1570 (1971)
58. J. Vesely, *Collection Czech. Chem. Commun.* **36**, 3364 (1971)
59. М. Neshkova, Н. Sheytanov, *J. Electroanal. Chem.* **102**, 189 (1979)
60. Н. Adametzova, J. Greer, *Chem. Prum.* **21**, 506 (1971)
61. Н. Adametzova, М. Semler, *Ibid.* **23**, 418 (1973)
62. А. Ф. Жуков, А. В. Вишняков, Ю. И. Урусов, А. В. Гордиевский, *Ж. аналит. хим.* **30**, 1614 (1975)
63. В. А. Миркин, М. А. Илющенко, О. П. Шадрина, *Изв. АН КазССР, Сер. хим.* № 6, 11 (1980)
64. А. В. Гордиевский, А. В. Вишняков, А. Ф. Жуков, В. С. Штерман, Ю. И. Урусов, Патент С.С.С.Р 49 3721, Нов. 30, 1975; Прим, 2004519. Нар. 13, 1974 [*Chem. Abstr.* **84**, 38365в (1976);
65. E. Pungor, J. Navas, K. Toth, *Instrum Control Syst.* **38** (8), 105 (1965)
66. E. Pungor, E. Schmidt, K. Toth, „Proc. IMEKO (Int. Meas. Confer.) — Symp. Electrochem. Sens, 121 (1968)
67. E. Pungor, K. Toth, М. К. Паpay, L. Polos, Н. Malissa, М. Grasserbauer, E. Hoke, М F. Ebel, K. Persy, *Anal. Chim. Acta* **109**, 279 (1979)
68. E. V. Buchanan, J. L. Seago, *Anal. Chem.* **40**, 517 (1968)
69. J. Pick, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta* **65**, 240 (1973)
70. Н. Hirata, K. Date, *Talanta* **17**, 883 (1970)
71. М. Mascini, А. Liberti, *Anal. Chim. Acta* **47**, 339 (1969)
72. М. Mascini, А. Liberti, *Ibid.* **51**, 231 (1970)
73. G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.* **41**, (12), 109A (1969)
74. Ю. Г. Власов, С. Б. Кочергин, Ю. З. Эрмоленко, *Ж. аналит. хим.* **32**, 1843 (1977).
75. Ю. Г. Власов, С. С. Михайлова, В. В. Колодников, Ю. З. Эрмоленко, *Ibid.* **37**, 2155 (1982)
76. А. Ф. Жуков, А. В. Вишняков, Ю. И. Урусов, А. В. Копытин, Л. И. Гласман, *Ж. аналит. хим.* **34**, 602 (1976)
77. Kee-Chase Park, Young-Soon Kwon, Won-Do Hun, *Tachan Hwakakhoe Chi*, **23**(6), 385 (1979) [*Anal. Abstr.* 6J132, 40(6), 1981]
78. N. Matsuda, G. Nakagawa, S. Ikeda, K. Ito, *Denki Kagaku ayobi Kogyo Butsuri Kagaku* **48** (3), 199 (1980) [*Anal. Abstr.* 3J129, 41 (3), 1981]
79. Fu-Chung Chang, *J. Chin. Chem. Soc.* **28**, 15 (1981) (Taipei), [*Anal. Abstr.* 6J145, 41(6), 1981]
80. М. Hattori, Т. Maeda, *German Patent* 2,356,719, Jun. 6, 1974; Appl. 72 113, 350, Nov 10, 1972
81. М. Hattori, Т. Maeda, K. Kuwahara, *Japanese Patent* 74 74, 996; Jul. 19, 1974; Appl 72 115, 804, Nov. 17, 1972
82. N. Hattori, Т. Maeda, Y. Nakamura, K. Kuwahara, *German Patent* 2,431,288; Jun. 19, 1975; Appl. 73 138,488, Dec. 10, 1973
83. W. E. van de Linden, R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978)
84. I. Uemasa, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **54**, 1198 (1982)
85. М. С. Јовановић, Б. Д. Вучуровић, Ж. Аврамовић, *XXIII савезно вање хемичара СР Србије*, Београд, 1981
86. R. E. van de Leest, *Analyst (London)* **102** (1216), 509 (1977)
87. Y. Umezawa, Y. Imanishi, K. Sawatari, S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 945 (1979) [*Anal. Abstr.* 6J92, 37 (6), 1979]

88. H. Berge, U. Gruenke, P. Hartmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **261**, 1049 (1980)
89. B. S. Sharma, A. K. Gurtu, *J. Electrochem. Soc. India* **29** (2), 74 (1980)
90. D. E. Ryan, M. Z. Cheung, *Anal. Chim. Acta* **82** (2), 409 (1976)
91. R. Jasinski, I. Trachtenberg, G. Rice, *J. Electrochem. Soc.* **121** (3), 363 (1974)
92. T. C. Baher, I. Trachtenberg, *Ibid.* **118**, 571 (1971)
93. A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* **35—36** (2), 999 (1980)
94. W. J. Ross, *U. S. 3,497,424* (Cl. 204—1: B 01k G 01h), 24 Feb. 1970, Appl. 19 Mar. 1968
95. S. K. Saharay, A. S. Basu, *Indian J. Technol.* **16**, 102 (1978) [*Anal. Abstr.* 5]95, **36** (5), 1979]
96. S. Kamata, M. Higo, T. Kamibeppu, I. Tanaka, *Chem. Lett.* (3), 287 (1982)
97. M. Sharp, G. Johansson, *Anal. Chim. Acta* **54**, 13 (1971)
98. M. Sharp, *Ibid.* **59**, 137 (1972)
99. M. Sharp, *Ibid.* **76**, 165 (1975)
100. L. Sudarshan, G. D. Christian, *Anal. Chem.* **43**, 410 (1971)
101. L. Sudarshan, G. D. Christian, *Indian. J. Chem.* **10** (1), 123 (1972) [*Anal. Abstr.* 3732, 23 (5), 1972]
102. Z. Tai, *Hua Hsueh Tung Pao* **2**, 70 (1980) [*Anal. Abstr.* 4]110, **39** (4), 1980]
103. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* **61**, 380 (1972)
104. J. Ružička, K. Rald, *Ibid.* **53**, 1 (1971)
105. A. Burdin, J. Nesoleda, M. Porthault, *Compt. Rend. C.* **276** (1), 65 (1973)
106. G. E. Bailescu, V. V. Cosofret, *Revta Chim.* **26**, 1051 (1975)
107. G. E. Bailescu, V. V. Cosofret, *Ibid.* **27**, 158 (1976)
108. V. V. Cosofret, P. G. Zugravescu, *Ibid.* **28**, 785 (1977)
109. V. V. Cosofret, *Ibid.* **27**, 240 (1976)
110. J. B. Harrel, A. D. Jones, G. P. Choppin, *Anal. Chem.* **41**, 1459 (1969)
111. M. Sharp, G. Johansson, *British Patent*, 1,392,629; date appl. 16. 6. 1972. Sweden, date appl. 17. 6. 71
112. A. В. Гордиевский, А. Ю. Сырченков, Н. И. Саввин, В. С. Штерман, С. В. Чажевский, А. Ф. Жуков, *Труды моск. хим.-технол. Инст.*, 1972
113. M. Kataora, T. Kambara, *J. Electroanal. Chem.* **73**, 279 (1976)
114. M. Kataora, M. Shin, T. Kambara, *Talanta* **24** (4), 261 (1977)
115. W. Czczeplaniak, M. Ren, K. Ren, *Chem. Anal. (Warsaw)* **24**, 51 (1979)
116. D. Negoin, M. S. Ionescu, C. Cristescu, *Revta Chim.* **32**, 67 (1981)
117. T. P. Hadjiidannov, P. C. Gritzapis, *Anal. Chim. Acta* **126**, 51 (1981)
118. E. B. Buchanan, J. L. Seago, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 595 (1967)
119. W. Battle, J. A. Baynes, *Chemist Analyst*, **54**, 56 (1965)
120. W. J. Blaedel, D. E. Dinwiddie, *Anal. Chem.* **47**, 1070 (1975)
121. R. E. Sioda, H. Piotrowska, *Electrochim. Acta* **25** (3), 331 (1980)
122. F. C. Walsh, D. R. Gabe, *Appl. Electrochem.* **11** (1), 117 (1981)
123. H. Thompson, G. A. Rechnitz, *Chem. Instrum.* **4**, 239 (1973)
124. Э. А. Островидов, *Завод. лаб.* **42**, 1056 (1976)
125. Preliminary Instruction Manual for Cupric Selenide Electrode F 1112 Cu, Radiometer A/S, Copenhagen, 1971
126. Principal patent for PTFEE-filled graphite with solid sensors substances (23 types of electrodes) — Radiometer A/S, *British Patent* 1,382,873, Feb. 5, 1975; Appl. (Danish) 120/71 Jan. 13/1971
127. Radiometer A/S. *British Patent* 1,262,019; date appl. 13. 7. 70; Denmark, dates appl. 14. 7. 69; 30. 12. 69.
128. A. K. Covington, *Chem. in Britain* **5**, 388 (1969)
129. Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. *British Patent* 1, 310, 086, date appl. 2. 3. 72, Japan, dates appl. 2. 3. 71. and 3. 3. 71.
130. *British Patent*, 1,310,084 [*Analyt. Abstr.*, **26**, 2461 (1974)]

131. Orion Research Inc., „*Cupric Ion Electrode Instruction Manual*”, form IM 94—29/1721, 1971
132. Perkin-Elmer Corp., *British Patent* 1, 240, 028; date appl. 4. 8. 69. U.S.A., date appl. 5. 8. 68
133. Radiometer A/S, *British Patent* 1, 382, 873; date appl. 13. 1. 72. Denmark, date appl. 13. 1. 71
134. Beckman Instruction 81826, „*Select Ion Cupric Electrode*”, Fullerton, Calif., 1969
135. Philips Science, „*Ion-Selective Measurements in the Laboratory*”, Cambridge, England
136. G. A. Rechnitz, *Chem. Engng. News* **45** (25), 146 (1967)
137. G. Mattock, *Chimia* **21** (6), 209 (1967)
138. G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas, *Lab. Pract.* **18** (10), 1056 (1969)
139. K. Cammann, *Naturwiss.* **57** (6), 298 (1970)
140. E. Pungor, K. Toth, *Analyst (London)* **96**, 625 (1970)
141. C. Gavach, *Bull. Soc. Chim. France*, (9), 3395 (1971); [*Anal. Abstr.* 4683, **22** (6), 1972]
142. J. I. Clerc, G. Kahr, E. Pretsch, R. P. Scholer, H. R. Wuhrmann, *Chimia* **26** (6), 287 (1972)
143. C. Liteanu, I. C. Popescu, *Studii Cerc. Chim.* **20**, 73 (1972)
144. A. Hulanicki, *Chemia analit.* **17**, 217 (1972)
145. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Talanta* **19** (5), 623 (1972)
146. N. F. Wilson, *Acta Chem. Fenn.* **46** (2), 25 (1973)
147. E. Horigtean, I. C. Popescu, *Revta Chim.* **25** (8), 679 (1974)
148. Б. П. Николский, Э. А. Метрова, Грекович, *Ж. аналит. хим.* **30**, 2223 (1975)
149. F. Oehme, *Galvantechnik* **61** (2), 133 (1970)
150. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Lab. Pract.* **27** (4), 285 (1978)
151. E. Pungor, K. Toth, G. Nagy, *Microchim. Acta* I (5—6), 531 (1978)
152. P. Meier, *Neue Tech.* **22**, 11 (1980)
153. А. В. Гордлевский, *Ж. Всес. Хим. О-ва* **25**, 616 (1980)
154. E. Pungor, *Kem-Kemi* **9** (2), 98 (1982)
155. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* **139**, 1 (1982)
156. R. A. Durst, „*Ion Selective Electrodes*”, Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. 314, Washington, D. C., 1969
157. N. Lakshminarayanaiah, „*Membrane Electrodes*”, Academic Press, New York 1976
158. P. L. Bailey, „*Analysis with Ion-Selective Electrodes*”, Heyden and Son, London 1976
159. K. Cammann, „*Das Arbeiten mit ionoselektiven Elektroden*”, Springer-Verlag, Berlin 1977
160. H. Freiser, „*Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*”, Plenum Press, New York 1978
161. K. Cammann, „*Working with Ion-Selective Electrodes. Chemical Laboratory Practice*”, Springer-Verlag, Berlin 1979
162. G. E. Bailescu, V. V. Cosofret, „*Applications of Ion-Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis*”, Mir, Moscow 1980
163. J. Koryta, „*Ions, Electrodes, Membranes*”, Mir, Moscow 1983
164. „*Ion-Selective Electrode Reviews*”, Pergamon Press, Oxford
165. J. M. van der Meer, G. Den Boef, W. E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta* **85**, 317 (1976)
166. M. Sato, *Electrochim. Acta* **11**, 361 (1966)
167. G. Eisenman, „*Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*”, Marcel Dekker, New York 1967
168. M. Sato, *Econ. Geol.* **55**, 1002 (1966)
169. H. J. Mathieu, H. Rickert, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **79**, 315 (1972)
170. M. Koebel, *Anal. Chem.* **46**, 1559 (1974)
171. R. P. Buck, V. R. Shepard, *Ibid.* **46**, 2097 (1974)
172. G. Trumpler, *Z. Phys. Chem.* **99**, 9 (1921)
173. A. Hulanicki, T. Krawczynski, T. Trojanowicz, *Chem. Anal. (Warsaw)* **24**, 435 (1975)
174. D. Midgley, *Anal. Chim. Acta* **87**, 7 (1976)
175. M. J. Smith, S. E. Manahan, *Anal. Chem.* **45**, 836 (1973)
176. G. K. Rice, R. J. Jasinski, Natl. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ. 422, 899 (1976)

177. A. Hulanicki, M. Trojanowicz, T. Krawczynski, *Water. Res.* **11**, 627 (1977)
178. J. Barica, *J. Fish. Res. Board Can.* **35**, 141 (1978)
179. A. L. Dent, C. A. Hendrick, *Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem., Am. Chem. Soc.*, **15**, 209 (1975)
180. J. C. Westall, F. M. M. Norel, D. N. Hume, *Anal. Chem.* **51**, 1792 (1979)
181. Y. S. Fung, K. W. Fung, *Analyst* **103**, 149 (1978)
182. M. Taddia, *Microchem. J.* **22**, 369 (1977)
183. M. Taddia, P. Lanza, *Ann. Chim. (Roma)* **65**, 719 (1975)
184. М. Јовановић, Б. Босић, М. С. Јовановић, *XXVI савезногаче хемичара СР Србије*, Београд, 1984
185. L. W. Przyborowski, in E. Pungor and J. Buzas (Eds.), „*Ion-selective Electrodes*”, Conference. Budapest 1977, Akademiai Kiado, Budapest, 1978, p. 519
186. E. W. Baumann, *Report D. P.* — 1442, 12 (1976)
187. A. Napoli, M. Mascini, *Anal. Chim. Acta* **89**, 209 (1977)
188. А. Ф. Жукон, А. В. Вишняков, Ю. И. Урусов, А. В. Копыгин, А. В. Гордяевский, *Зап. лоб.* **46**, 13 (1980)
189. Y. S. Fung, K. W. Fung, *Anal. Chem.* **49**, 497 (1977)
190. Nj. Radić, *Anal. Lett.* part A, **11** (14), 1125 (1981)
191. D. P. Nikolelis, D. S. Papastathopoulos, T. P. Hadjiouannov, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 227, (1978)
192. D. S. Papastathopoulos, D. P. Nikolelis, T. P. Hadjiouannov, *Analyst* **102**, 852 (1977)
193. El-Tarras, M. Fayed, *Pharmazie* **30**, 799 (1975)
194. M. F. M. El-Tarras, E. Pungor, C. Nagy, *Anal. Chim. Acta* **82**, 285 (1976)
195. I. Haiduci, M. Mioscu, D. Cormos, *Stud. Univ. Babes. — Balyai, Ser. Chem.* **24**, 59 (1979)
196. G. J. Heijne, W. E. van der Linden, G. Den Boef, *Anal. Chim. Acta* **98**, 221 (1978)
197. E. W. Bauman, R. M. Wallace, *Anal. Chem.* **41**, 2072, (1969)
198. L. Sucha, M. Valentova, M. Suchanek, Z. Urmer, *Sbornik VŠCHT, Ptaha H*, **9**, 99 (1973)
199. D. C. Cormos, I. Haiduc, P. Stetin, *Rev. Roum. Chim.* **19**, 1949 (1974)
200. J. V. V. Van-der Meer, G. Den Boef, W. E. Van der Linden, *Anal. Chim. Acta* **76**, 261 (1975)
201. M. Taddia, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **296**, 149 (1979)
202. G. A. Rechnitz, N. C. Kenny, *Analyt. Lett.* **2** (7), 395 (1969)
203. F. K. Arey, J. W. Chamblee, E. Heckel, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **7**, 285 (1980)
204. E. Tassara, R. Ciurlo, F. Andreoni, G. B. Deferrari, *Rass. Chim.* **30** (4), 257 (1978)
205. Z. Mokra, M. Henek, *Silikaty (Prague)* **24**, 81 (1980)
206. M. Taddia, *Microchem. J.* **23**, 537 (1978)
207. E. Still, *Anal. Chim. Acta* **107**, 105 (1979)
208. M. A. Khalifa, M. Leszko, *Chem. Anal. (Warsaw)* **23**, 599 (1978)
209. Nj. Radić, *Anal. Lett.* **12**, 115 (1979)
210. E. W. Bauman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1827 (1974)
211. E. Hansen, J. Ružička, *Talanta* **20**, 1105 (1973)
212. S. Ramamoorthy, C. Guarnasch, D. Fecchio, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1651 (1972)
213. L. F. Heerman, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.* **44**, 1655 (1972)
214. B. Adli-Bloch, M. Machtinger, H. Ma' Aloufova, *Analysis* **5** (4), 178 (1977)
215. R. Ciurlo, E. Tassara, F. Andreoni, G. B. Deferrari, *Rass. Chim.* **31**, 155 (1979)
216. S. R. Grabler, S. K. Suri, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 51 (1980)
217. J. S. Kirchner, Q. Fernando, *Anal. Chem.* **49**, 1636 (1977)
218. I. Sekerka, J. F. Lechner, *Anal. Lett.* **12**, 1239 (1979)
219. M. Mascini, *Inquinamento* **13**, 21 (1971)
220. T. Hepel, *Anal. Chim. Acta* **123**, 151 (1981)
221. G. B. Oglesby, W. C. Duer, F. J. Millero, *Anal. Chem.* **49**, 877 (1977)
222. В. В. Киянякий, Т. Г. Аитымырина, *Зап. лоб.* **47** (2), 7 (1981)

## ОКСИДАТИВНА ДЕГРАДАЦИЈА ЦЕЛУЛОЗЕ У АЛКАЛНОЈ СРЕДИНИ

МАРИЈА ТЕОДОРОВИЋ, ЉИЉАНА МАЈДАНАЦ и МИЛОШ СТАНКОВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494,  
11001 Београд*

(Примљено 1. октобра 1984)

Испитивана је кинетика деполимеризације алкалицелулоза које су добијене третирањем узорака целулозе, полазног степена полимеризације ( $x_0$ ) 448 и 669, раствором натријум-хидроксида (21%). Испитивања су вршена на температурама 42,5 и 65,0°C. Применом закона за први ред реакције одређене су константе брзине деполимеризације и одговарајуће енергије активације. Испитиване су, такође, промене у структури целулозе које настају после одређених времена сазревања алкалицелулозе. Израчунати су индекси кристалиничности ( $CrI$ ) и однос интензитета дифракције 002 и  $10\bar{1}$  равни ( $I_{002}/I_{10\bar{1}}$ ).

Хидролитичка деградација целулозе, као и оксидативна разградња целулозе у алкалној средини представљају реакције које се одвијају у хетерогеној средини. Деградација се углавном одиграва у несређеном подручју услед чега степен полимеризације у току времена тежи некој граничној вредности. Хидролитичка деструкција тече до вредности степена полимеризације који приближно одговарају величинама сређених подручја. У случају деградације у алкалној средини у присуству кисеоника, карактер промена степена полимеризације у току времена врло је близак оном код хидролитичке деструкције, али је констатовано да је у овом случају гранична вредност степена полимеризације нешто већа. Оксидативна деструкција тече релативно споро, у средини која изазива јако бубрење, што погодује процесу рекристализације<sup>1-3</sup>. Пораст кристалиничности за време деструкције смањује реактивност алкалицелулозе док с друге стране, смањење молекулске масе у току деградације, повећава њену реактивност. Међутим, на кинетику процеса деградације утичу и специфичности надмолекулске структуре, условљене пореклом материјала и начином његове претходне обраде. При недовољном степену млевења и малој концентрацији кисеоника у гасној фази на кинетику процеса утиче и дифузија.

Мада су кинетику деградације целулозе испитивали многи аутори она још увек није дефинитивно проучена<sup>4-13</sup>. Запажено је да процес разградње, без обзира да ли се одвија у киселој или алкалној средини, тече брже у почетку реакције, а затим знатно спорије. Учени феномен се тумачи различито. Schulz и Pascu на пример, сматрају да на ток хидролизе утиче присуство периодично распоређених изузетно слабих хемијских веза<sup>4</sup>. Ово је у својим радовима негирао Sharples<sup>5,6</sup>. Други пак аутори су мишљења да постоје



активирани хемијске везе које располажу са већом енергијом у целулозном макромолекулу, а налазе се у правилним интервалима од око 500 глукозних јединица<sup>7</sup>. Према овом моделу крајњи макромолекула чине несређена подручја у кристалима елементарних фибрила услед чега се јављају напрезања која активирају хемијске везе у крутим целулозним ланцима. Figini сматра да се при хидролитичкој разградњи одигравају симултано две реакције са различитим константама брзине<sup>4</sup>. Неки аутори који су испитивали оксидативну разградњу алкалицелулозе дошли су до закључка да у концентрованим растворима алкалија долази до интрамолекулског умрежавања целулозних макромолекула. Овај ефекат нарочито утиче на почетне стадијуме разградње, јер већ у самом почетку настају циклични и рачvasti макромолекули целулозе<sup>12</sup>.

Циљ овог рада је био да се испита ток оксидативне разградње у алкалној средини (сазревање алкалицелулозе) и покуша да се добијени параметри доведу у везу са променама у надмолекулској структури целулозе, што би могло да допринесе разумевању кинетике испитиване реакције. Деградиција целулозе праћена на је температурама 42,5 и 65,0°C.

Да би се установио утицај степена полимеризације на ток деградиције, паралелно су испитивана два узорка целулозе, полазних степена полимеризације 448 и 669.

Промене у току сазревања алкалицелулозе праћене су одређивањем степена полимеризације и снимањем рендгенских дифрактограма.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У раду је испитивана буюка целулоза за високоу добијена сулфатним поступком с парном претхидролизом. Основне карактеристике испитиване целулозе су:

α — целулоза, 93,8% (метода TAPPI T-203 os-61),

β — целулоза, 3,4% (метода TAPPI T-203 os-61),

γ — целулоза, 2,8% (метода TAPPI T-203 os-61),

Пентозани, 4,0% (метода TAPPI T-223 os-62),

Степен белине, 90,0% (метода JUS. H. N. 8).

Припрема целулозе за испитивање деградиције састојала се у претходном испирању узорака дестилованом водом, да би се уклониле површински активне материје и њиховом сушењу на собној температури до константне тежине. Узорци су затим третирани раствором натријум-хидроксида (21%) на температурама 42,5 и 65,0°C двостепеним поступком. У првом ступњу (алкализација) који је трајао 30 минута хидромодел је износио 1:5, а у следећем ступњу (сазревање алкалицелулозе) износио је 1:3. После одређених времена сазревања узорци су потапани у воду, испирани до неутралне реакције и сушени на ваздуху.

Степен полимеризације је одређиван методом SCAN-C-15-62.

Хигроскопна вода је одређивана термогравиметријском методом на TGS-2 апарату Perkin-Elmer.

Рендгенски дифрактограми узорака снимани су помоћу Siemens-Kristaloflex 4 дифрактометра. Узорци су припремани у облику таблета коришћењем Perkin-Elmer-ове пресе за ИЦ-спектроскопију. Индекс кристаличности израчунат је према Segal-у<sup>14</sup>. Раздвајање рефлексија 002 и 101 равни на добијеним дифрактограмима урађено је рачунским путем на рачунару IBM 1130 по методи Patil-a и Dweltz-a<sup>15</sup>. Програм је написан на језику Fortran IV.

## ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

У процесу сазревања алкалицелулозе, који се одвија у набубрелом систему целулозних молекула, може се претпоставити да вероватноћа кидања гликозидних веза не зависи од положаја везе у макромолекулу<sup>16</sup> и да се промена броја гликозидних веза са временом дешава по закону за I ред реакције:

$$-\frac{ds}{dt} = ks$$

где је:  $s$  — број гликозидних веза:  $t$  — време:  $k$  — константа брзине деполимеризације.

Ако се у горњој једначини укупан број веза изрази у функцији степена полимеризације као  $s = c(x - 1)$  где је  $c$  моларна концентрација, а  $x$  средњи степен полимеризације, добија се једначина која пружа могућност израчунавања константе брзине деполимеризације преко степена полимеризације:

$$\ln \frac{(x - 1)}{x} = \ln \frac{x_0 - 1}{x_0} - kt.$$

Међутим, применом горње једначине, добијене су за испитивање узорке у току 40 часова сазревања алкалицелулозе све мање вредности константе брзине у току времена. Стога је покушано са применом једначине Казејева која је са успехом коришћена код многих хетерогених реакција. Једначина Казејева има следећи облик:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$$

где је:  $\alpha$  — степен реаговања,  $t$  — време, а  $k$  и  $n$  константе. И на овај начин израчунате константе  $k$  и  $n$  имале су све мање вредности у току времена. Опадање вредности за константу  $n$ , указивало је на све већи утицај дифузије на ток реакције деполимеризације. Познато је да је за реакције које се одвијају у кинетичкој области  $n = 1$  а за дифузионе  $n = 0,5$ .

Све већа улога дифузије у процесу могла би да буде последица недовољне концентрације кисеоника у гасној фази, а такође и присуства сређењих кристалних области које су мање доступне кисеонику а које се без обзира на јако бубрење алкалицелулозе у њој задржавају. Сем тога, као што је већ наглашено, набубрела алкалицелулоза представља погодну средину за процес рекристализације.

Врло добро слагање експерименталних података са законом за први ред реакције постигнуто је када је степен реаговања изражен у следећем облику:

$$\alpha = \frac{s_0 - s_t}{s_0 - s_\infty}$$

где  $s_0$ ,  $s_\infty$  и  $s_t$  представља укупан број гликозидних веза на почетку, на крају и у времену  $t$ , одређен мерењем степена полимеризације. На тај начин је узета у обзир и гранична вредност степена полимеризације, која је последица одвијања реакције претежно у приступачним, несређеним подручјима. Гра-

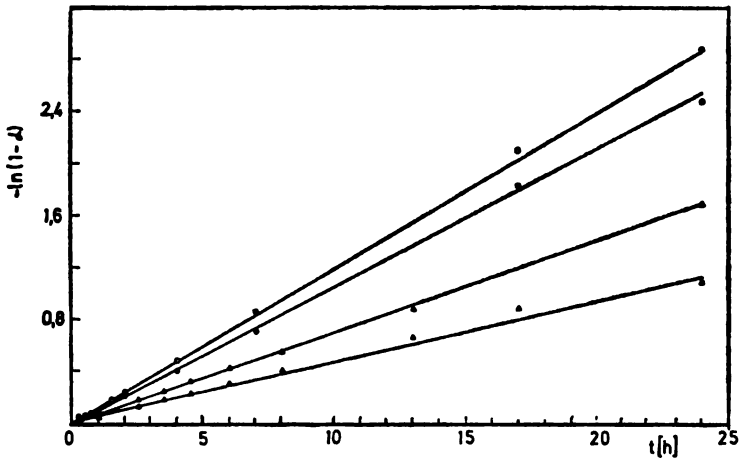
ничне вредности степена полимеризације на испитиваним температурама постигнуте су после 40 часова (табл. I).

ТАБЛИЦА I TABLE

Граничне вредности степена полимеризације,  $x_{\infty}$   
The level-off degree of polymerization,  $x_{\infty}$

Узорак (полазни степен полимеризације) Sample (the starting degree of polymerization) $x_0$	Температура сазревања алкалицелулозе Alkalicellulose aging temperature °C	
	42,5	65,0
448	204,0	93,8
669	230,0	96,0

Графички приказ примене једначине  $-\ln(1-\alpha) = kt$  дат је на слици 1. Константе брзине деполимеризације израчунате су помоћу методе најмањих квадрата (табл. II). Одговарајуће енергије активације су: за први



Слика 1 Figure

Приказ примене једначине за први ред реакције на процес деполимеризације алкалицелулозе.

Representation of application of the equation for first-order reactions on the alkali cellulose depolymerization process.

○ ● — 65°C, △ ▲ — 42,5°C, ● ▲ —  $x_0 = 669$ , ○ △ —  $x_0 = 448$ .

узорак ( $x_0 = 448$ ) 21,7 kJ/mol а за други узорак ( $x_0 = 669$ ) 31,3 kJ/mol. Добијене вредности указују на сличан ток разградње оба узорка, што би значило да постојећа разлика у вредностима полазних степена полимеризације не утиче битније на брзину деполимеризације.

Зависност константи брзине од температуре ( $k_{t+10^\circ}$ ) и мале енергије активације говоре о утицају дифузије на ток реакције<sup>17,18</sup>.

Да би установили да ли у току сазревања алкалицелулоза долази до структурних промена, снимљени су рендгенски дифрактограми алкалицелу-

лозе ( $x_0 = 448$ ) после потапања у раствор натријум-хидроксида ( $t = 0$ ) и после сазревања ( $t = 24$  h) на температури  $65^\circ\text{C}$  (сл. 2). Приликом потапања

ТАБЛИЦА II TABLE

Константа брзине деполимеризације  
The depolymerization rate constant  $k \times 10^5 \text{s}^{-1}$

Узорак (полазни степен полимеризације) Sample (the starting degree of polymerization) $x_0$	Температура сазревања алкалицелулозе Alkalicellulose aging temperature $^\circ\text{C}$	
	42,5	65,0
448	1,94	3,36
669	1,32	2,91

у раствор натријум-хидроксида долази до наглог бубрења и структура целулозе I се трансформише у структурни облик алкалицелулозе са битно промењеним међураванским растојањем елементарне ћелије<sup>18-28</sup>. Међутим, повећана дифузивност линије дифрактограма после сазревања алкалицелулозе у току 24 часа говори о смањењу величине присутних честица, а повећани интегрални интензитет ( $P_0/P_{24} = 1,1436$ ) о напредовању трансформације. На истом дифрактограму запажа се и пораст дифракције на  $2\theta = 10^\circ$  што би указивало на пораст бочне сређености у равни 101. Уочене промене настале у току сазревања алкалицелулозе, одражавају се и на рендгенским спектрима после испирања натријум-хидроксида и сушења узорака (сл. 3), када се они добијају у облику целулозе II (структурна модификација карактеристична за регенерисана влакна и узорке који су третираны растворима натријум-хидроксида, концентрација већих од 10%, а затим испрани водом). Узорци су снимани у овом облику да би се избегао рад са нестабилним узорцима алкалицелулозе. На слици 3 приказани су дифрактограми неких карактеристичних узорака (целулоза II), као и поређења ради, дифрактограм полазне целулозе (целулоза I).

Из дифрактограма свих испитиваних узорака израчунати су индекси кристалиничности који су у зависности од времена сазревања алкалицелулоза приказани на слици 4. Криве на овој слици указују на нагли пораст индекса кристалиничности у току првих 7 часова разградње алкалицелулоза, када се истовремено дешавају и нагле промене у степену полимеризације. Ово би значило да рекристализација не омета ток разградње све до вредности индекса кристалиничности од око 72%.

Испитујући исту реакцију Vink<sup>3</sup> је добијао оштрије расподеле када се молекулска тежина смањује, што не би требало очекивати у случају статистичке деградације. Као једно од могућих објашњења за ово Vink наводи пораст кристализације алкалицелулозе када се молекулска тежина смањује, што утиче на приступачност и опадање брзине деградације.

Поред индекса кристаличности израчунат је за један узорак ( $x_0 = 448, 65^\circ\text{C}$ ) и однос висина пикова 002 и 101 равни, који је мерило трансформације целулозе у кристалографски облик II. Да би висине пикова могле да буду тачно одређене, урађено је раздвајање пикова применом методе коју у дали Patil и Dweltz<sup>15</sup>.

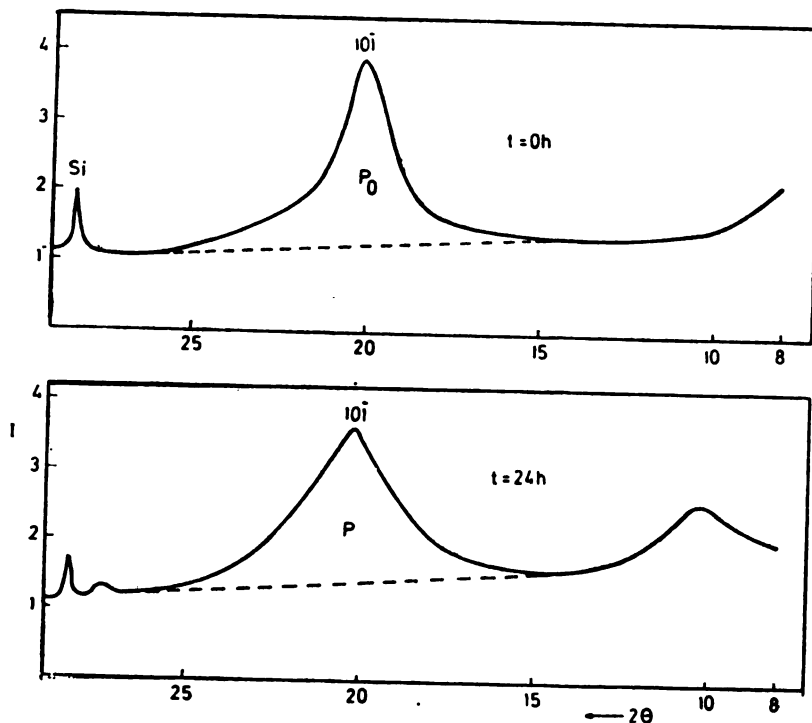
Однос  $h_{002}/h_{10\bar{1}}$  има највећу вредност после алкализације ( $t = 0$ ) која за овај узорак износи 1,15, а после 24 часа сазревања свега 1,04 (табл. III). Опadaње вредности  $h_{002}/h_{10\bar{1}}$  је доказ сређивања кристала у равни  $10\bar{1}$ .

ТАБЛИЦА III TABLE

Однос интензитета дифракције 002 и  $10\bar{1}$  равни ( $h_{002}/h_{10\bar{1}}$ ) и хигроскопна вода

Ratio of heights of 002 and  $10\bar{1}$  peaks ( $h_{002}/h_{10\bar{1}}$ ) and hygroscopic water

Време сазревања алкализације, h	0	2	4	7	17	24
Time intervals of alkalicellulose aging, h						
$h_{002}/h_{10\bar{1}}$	1,15	1,14	1,08	1,08	1,07	1,04
Хигроскопна вода	8,6	10,0	10,8	9,0	8,2	7,2
Hygroscopic water %						

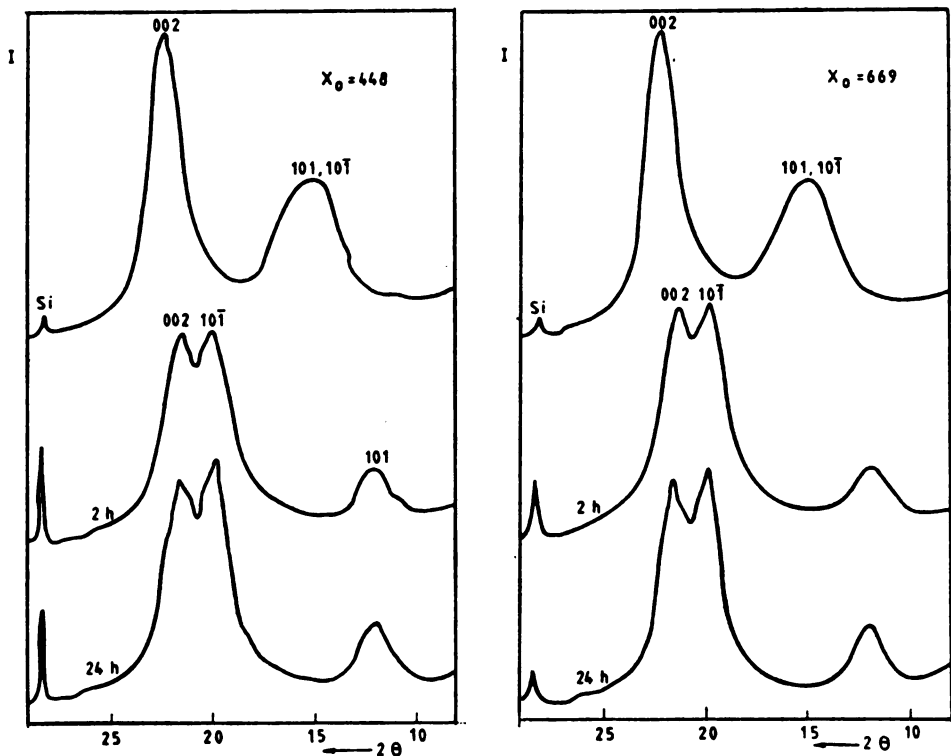


Слика 2 Figure

Рендгенски дифрактограми узорака алкалицелулоза после 0 и 24 часа сазревања на  $65^\circ$  ( $P_0/P_{24} = 1,1436$ ).

The x-ray diffractograms of the alkali cellulose samples after zero and 24 hours of aging at  $65^\circ\text{C}$ .

Ћутим, константно опадање ових вредности после 4 часа сазревања може се довести у везу са рекристализацијом узорака при чему садржај влаге опада и приближава се оном за нетретирани узорак.



Слика 3 Figure

Рендгенски дифрактограми нативне целулозе ( $x_0 = 448$  и  $x_0 = 669$ ) и одговарајућих узорака целулозе II после 2 и 24 h сазревања на  $65^\circ$

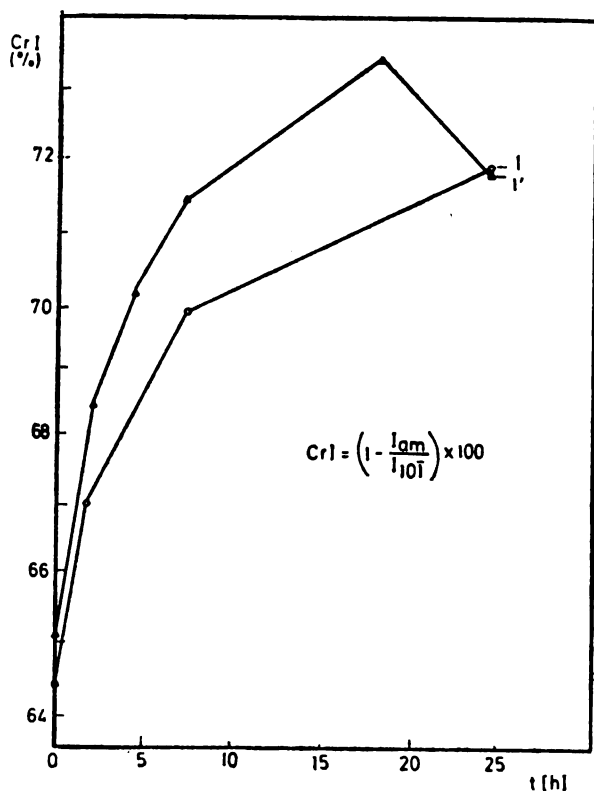
The x-ray diffractograms of the native cellulose ( $x_0 = 448$  and  $x_0 = 669$ ) and corresponding cellulose II samples after 2 and 24 h of aging at  $65^\circ\text{C}$ .

### ЗАКЉУЧАК

Показало се да се реакција оксидативне деполимеризације алкалицелулозе у испитиваном температурном опсегу покорава закону за I ред реакције ако се степен реаговања изрази преко концентрације гликозидних веза и узме у обзир гранична вредност степена полимеризације.

За исти узорак у табlici III наведене су и вредности за хигроскопну воду. Пораст хигроскопне воде у току првих часова сазревања алкалицелу-

Мале апсолутне вредности енергије активације добијене за испитиване узорке,  $E_1 = 21,7 \text{ kJ/mol}$  за узорак полазног степена полимеризације 448 и  $E_2 = 31,3 \text{ kJ/mol}$  за узорак полазног степена полимеризације 669, указује на утицај дифузије на ток процеса деградације целулозе.



Слика 4 Figure

Индекс кристалиничности (CrI) у зависности од трајања сазревања алкалицелулозе: 1.  $x_0 = 448$ ; 2.  $x_0 = 669$   
 Crystallinity index (CrI) as a function of alkali cellulose aging time: 1.  $x_0 = 448$ ; 2.  $x_0 = 669$ .

Констатовано је да у току испитиване реакције долази до промена у надмолекуларној структури целулозе које се одржавају на степену кристалиничности узорка. Промене су установљене одређивањем хигроскопне влаге узорка и снимањем рендгенских дифрактограма.

## S U M M A R Y

## OXIDATIVE DEGRADATION OF CELLULOSE IN ALKALINE MEDIA

MARIJA TODOROVIĆ, LJILJANA MAJDANAC and MILOŠ STANKOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The depolymerization kinetics of alkali cellulose, obtained by treatment of cellulose samples having different polymerization degrees ( $x_0 = 446$  and  $669$ ), with 21% sodium hydroxide solution, was investigated at temperatures of 42.5 and 65.0°C. It was established that the reaction of oxidative alkali cellulose depolymerization obeys the equation of the first order reaction, if the conversion is expressed through the concentration of glycoside splitting bonds and if the level-off degree of polymerization is taken into consideration. The small activation energies ( $E_1 = 21.7$  kJ/mol and  $E_2 = 31.3$  kJ/mol) suggest the diffusion influence on the cellulose degradation process. The effects of structural changes on the degradation development in the course of the investigated temperature interval was also considered. The crystallinity index and changes in the diffraction intensity by 002 and 10 $\bar{1}$  lattice planes ( $I_{002}/I_{10\bar{1}}$ ) were calculated after specified periods of alkali cellulose aging.

(Received 1 October 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Серков, „Вискозные волокна”, Издательство „Химия”, Москва 1981
2. Н. Ruck, *Papier* **16**, 703 (1962)
3. Н. Vink, Н. Johansson, *Svensk Papperstidning* **18**, 711 (1963)
4. М. Marx-Figini, М. Coun-Matus, *Makromol. Chem.* **182**, 3603 (1981)
5. А. Sharples, *J. Polym. Sci.* **12**, 393 (1954)
6. А. Sharples, *Ibid.* **14**, 95 (1954)
7. R. J. Elema, *J. Polym. Sci.: Symp.* **42**, 1545 (1973)
8. А. Г. Япунская, Е. М. Коновалова, *Хим. волокна* № 5, 32 (1964)
9. Ю. В. Бресткин, М. М. Чочнева, *Ж. прикл. хим.* **40**, 2049 (1967)
10. Г. Л. Аким, Э. Ю. Бейзер, С. И. Мельяченко, Г. П. Полетаева, *Хим. волокна* **6**, 44 (1972)
11. Г. М. Орловская, С. Н. Грибова, В. Я. Бытенский, *Ж. прикл. хим.* **46**, 2290 (1973)
12. S. Jovanović, A. Palma, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **175**, 3503 (1974)
13. Lj. Majdanac, V. Galogaža, M. Teodorović, *Cellul. Chem. Technol.* **17**, 333 (1983)
14. L. C. Wadsworth, I. A. Cuculo, „*Modified Cellulosics*”, Editors R. Rowel, R. Young, Academic Press, New York 1978, str. 130
15. N. B. Patil, N. E. Dweltz, T. Radhakrishnan, *Textil. Res.* **32**, 460 (1962)
16. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кворре, „*Курс химической кинетики*”, Москва 1974.
17. Ю. Непенин, „*Технология целлюлозы*”, Гослесбумиздат, Москва 1963
18. I. S. Goldstein, H. Pereira, J. Lynn Pittman, B. A. Strouse, F. P. Scaringelli, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **13**, 17 (1983)
19. G. Jaume, E. Roffael, *Papier* **23**, 405 (1969)
20. А. Ш. Гойхман, А. Л. Каллер, Г. В. Поякова, Н. П. Мацибора, *Высокомолекул. соед.* **19A** 2599 (1977)
21. Л. И. Новикова, Н. В. Шулятикова, А. А. Конкин, *Хим. волокна* **6**, 35 (1967)
22. J. Schurz, *Lenzinger Ber.* **49**, 15 (1980)
23. A. Sarko, T. Okano, H. Nishimura, „*Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry*”, Tappi Press, Atlanta 1983
24. B. Alinče, *Colloid, Polym. Sci.* **253**, 720 (1975).





## POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF CITRACONIC AND MESACONIC ACID DIBROMIDES IN PHOSPHATE BUFFER

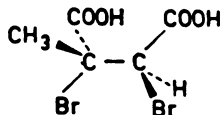
ILINKA SPIREVSKA and VLADIMIR REKALIĆ

Faculty of Chemistry, Cyril and Methodius University, YU-91000 Skopje, and Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

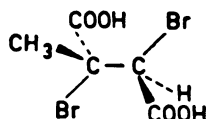
(Received 10 September 1984)

The examination of the polarographic behaviour of citraconic and mesaconic acid dibromides have shown that the pH value of the solution has a great influence on the number of waves, their heights and values of the half-wave potential. By the reduction of citraconic acid dibromide three waves are produced. The first wave corresponds to the reduction of citraconic acid dibromide to citraconic acid (at pH 3.4) and to mesaconic acid (at pH 6.1). The third wave results from the reduction of the corresponding unsaturated acid to methylsuccinic acid. The second wave results perhaps from the reduction of a product obtained during the hydrolysis of citraconic acid dibromide. By the reduction of mesaconic acid dibromide two waves appear, the more positive one results from the reduction of mesaconic acid dibromide to mesaconic acid and the more negative one corresponds to the reduction of mesaconic acid to methylsuccinic acid.

The aim of this study was to examine the polarographic behaviour of the bromination products of citraconic and mesaconic acids. The trans-addition of bromine to the double bond takes place, according to the literature<sup>1-4</sup>, by the action of bromine on citraconic and mesaconic acids. In the first case citraconic acid dibromide (*DL-threo- $\alpha,\beta$ -dibromomethylsuccinic acid*) is produced:



and in the second case mesaconic acid dibromide (*DL-erythro- $\alpha,\beta$ -dibromomethylsuccinic acid*) is obtained:



While the polarographic behaviour of meso or racemic 2,3-dibromosuccinic acids, which are prepared by the action of bromine on maleic and fumaric acids, has

been reported in literature<sup>5,6</sup>, there exists no information about citraconic and mesaconic acid dibromides.

## EXPERIMENTAL

The citraconic and mesaconic acid dibromides were prepared according to the procedures of Vaughan and Milton<sup>2</sup>. The purity of the products was checked by recording IR spectra.

The polarographic curves were recorded on a polarograph Radiometer Polariter PO4. Capillary characteristics were determined in distilled water at a potential of 0 V (with respect to the saturated calomel electrode) and with a height of mercury column of 35 cm. Mercury drop time was 4.0 s, while the rate of flow was 2.29 mg s<sup>-1</sup>. The oxygen was being removed from the investigated solution by bubbling purified nitrogen for 8 to 10 min. An inert atmosphere above the solutions during the measurements was maintained by flushing with nitrogen. All the measurements were done at 25 ± 0.5°.

Phosphate buffers of the desired pH-values were obtained by neutralization of phosphoric acid of a corresponding concentration by means of concentrated solution of potassium hydroxide<sup>2</sup>. For maximum suppression freshly prepared 1% gelatine solution was used. Its concentration in the investigated solution was 0.005%.

## RESULTS

### a. Citraconic acid dibromide

Citraconic acid dibromide gives in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> phosphate buffer in the presence of 1 mol dm<sup>-3</sup> KCl in the pH-range from 4 to 7, three waves (Fig. 1),

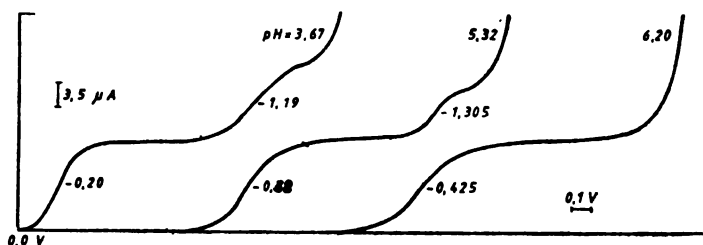


Fig. 1. Polarographic waves of mesaconic acid dibromide (2 mmol.dm<sup>-3</sup>) in phosphate buffer (0.1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + KOH, 1 mol dm<sup>-3</sup> KCl) at different pH values

whose heights and values of half-wave potentials change by altering the acidity of the solution. The heights of the first and the third waves reduce with the increase of pH and the height of the second wave increases. The total height of the first and the second waves is constant. The half-wave potentials of the first and the third waves changes considerably between pH 3.4 and 6.95 (for the first wave from -0.07 V to -0.30 V, and for the third from -1.08 V to 1.31 V). The half-wave potential of the second wave is constant in the mentioned range of pH values (-0.52 V)

The first wave results from the two-electron, irreversible ( $\alpha = 0.36$  at pH 4.07) reduction of citraconic acid dibromide. The values of half-wave potentials, especially at lower pH, are near to the values of the half-wave potential of anodic

dissolution of mercury in the presence of chloride ions and the wave is not often properly developed. The better formed waves can be obtained in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer, in which case the presence of  $\text{KCl}$  is unnecessary.

The second wave at pH of solution under 4.0 does not appear at all, if the recording is made immediately after the preparation of the solution. After 24 hours of standing of the solution, the height of the first wave decreases and the second increases. This shows that at higher pH-values, especially after standing, the hydrolysis of citraconic acid dibromide takes place. This phenomenon has been noticed by Kingsbury<sup>7</sup> who has found the values of hydrolysis constant in strong basic medium being of the order of magnitude of  $10^{-4}$ . Among the products of hydrolysis he discovered as the major products *cis* and *trans* forms of bromomethacrylic acid, 2,3-hydroxy-2-methylsuccinic acid, 2-hydroxy-2-methyl-3-bromosuccinic acid, 3-oxybutane acid and acetone. Therefore the second wave is produced by the reduction of the product obtained by hydrolysis of citraconic acid dibromide.

The identity of the third wave is shown by comparing the wave of citraconic acid dibromide with the wave of citraconic acid (Fig. 2, curve 3), or mesaconic acid (Fig. 2, curve 2).

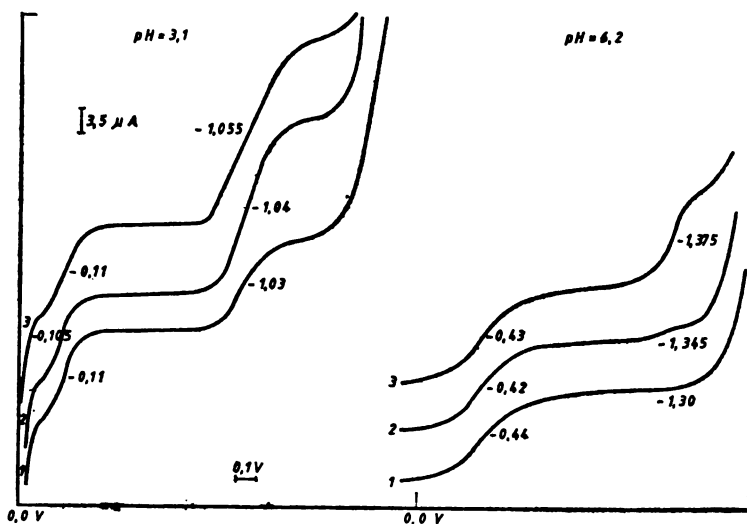


Fig. 2. Polarographic waves of 2 mmol mesaconic acid dibromide (1), in the presence of 2 mmol  $\text{dm}^{-3}$  mesaconic acid (2) and in the presence of 2 mmol  $\text{dm}^{-3}$  citraconic acid (3) in  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{KCl}$ , pH 6.2 and 3.1

The mentioned examinations were performed in phosphate buffer at pH 3.4 and 6.1. It can be observed from the curves 1 and 2 that the wave at pH 6.1 is scarcely visible. This is in accordance with the polarographic behaviour of mesaconic acid at this pH-value and we can assert that the third wave is a result of a reduction of mesaconic acid. In the solutions of pH 3.4, the half-wave potentials of the third waves from curves 1 (citraconic acid dibromide alone) and 2 (citraconic acid dibromide and citraconic acid) are very close  $-1.08 \text{ V}$  and  $-1.10 \text{ V}$ .

So it was concluded that by the reduction of citraconic acid dibromide, citraconic acid has been produced. This conclusion, however, does not exclude the possibility of formation of some mesaconic acid at this pH which might be similar to the phenomenon that Rosenthal and Elving<sup>5</sup> discovered with racemic dibromosuccinic acid. These conclusions give the answer to the question which are the products of the reduction of citraconic acid dibromide on the dropping mercury electrode.

With regard to the polarographic determination of citraconic acid dibromide it is preferable to use the first wave, which is the more characteristic one. Besides, it is better to perform the recording in the presence of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer, and at is the best at pH about 2, where the height of the wave slightly changes by changing pH.

#### b. Mesaconic acid dibromide

Mesaconic acid dibromide gives in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer in the presence of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl at lower pH, two well-defined polarographic waves. The height of the first wave, the more positive one, is almost unchangeable by pH 5.32. Above this value appears a hardly visible doubling of the wave.

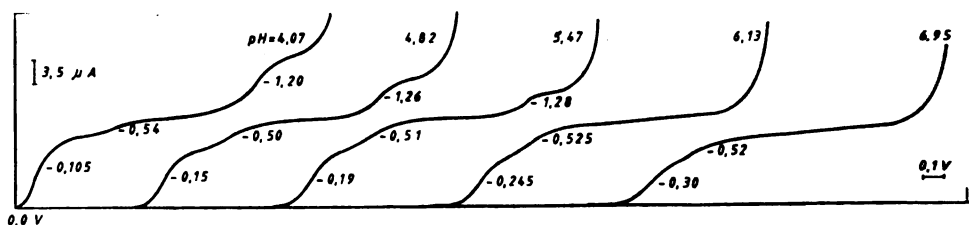


Fig. 3. Polarographic waves of citraconic acid dibromide ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) in phosphate buffer ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KOH}$ ,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl) at different pH values

The height of the second wave is constant by pH 4. Above this pH value, the wave height begins to decrease, and at pH 6.97 the wave completely disappears. The half-wave potentials are shifted to the more negative values with the decrease of the solution acidity. By changing pH from 2.0 to 6.20 the half-wave potential of the more positive wave changes from  $-0.04 \text{ V}$  to  $-0.43 \text{ V}$ , and of the more negative one from  $-0.92 \text{ V}$  to  $1.35 \text{ V}$ .

The first wave results from the two-electron, irreversible ( $\alpha = 0.21$  at pH 3.67) reduction of mesaconic acid dibromide and is controlled by the diffusion current. The values of half-wave potentials, especially at lower pH, are close to the values of the half-wave potential of anodic dissolution of mercury, in the presence of chloride ions and both waves are joined, as with citraconic acid dibromide. The better developed waves can be obtained in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer, because in this case the presence of potassium chloride is unnecessary.

With regards to the second wave, the values of the half-wave potentials of this wave and the height at different pH-values are close to the values of mesaconic acid, obtained in the same conditions. With the intention to find out whether mesaconic or citraconic acids are formed by the reduction of mesaconic acid dibromide, we added mesaconic acid (Fig. 4, curves 2) and citraconic acid (Fig.

4, curves 3) to the solutions of mesaconic acid dibromide (Fig. 4, curves 1) in phosphate buffer at pH 3.1 and 6.2. At pH 3.1 the half-wave potentials of the second waves from the curves 1 (mesaconic acid dibromide alone) and 2 (mesaconic acid dibromide and mesaconic acid) are almost the same ( $-1.03$  V and  $-1.04$  V) so we have concluded that the second wave is a result of the reduction of mes-

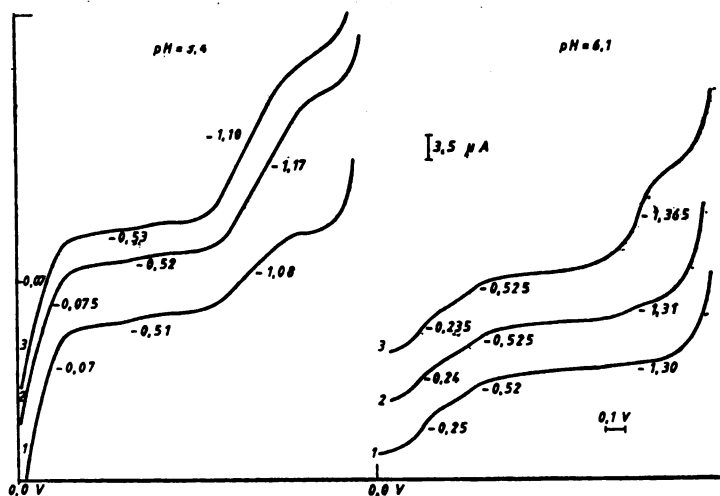
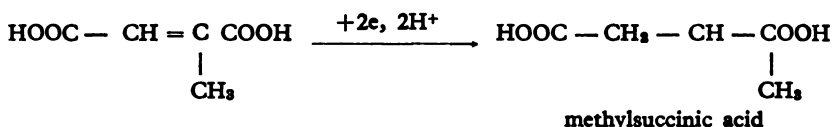
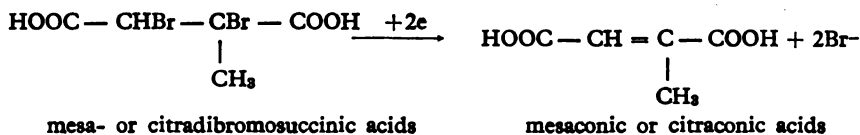


Fig. 4. Polarographic waves of  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  citraconic acid dibromide (1), in the presence of  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  mesaconic acid (2) and in the presence of  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  citraconic acid (3) in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl, pH 3.4 and 6.1

aconic acid. At pH 6.2 the second wave is hardly visible on the curves 1 and 2, that is in accordance with polarographic behaviour of mesaconic acid at this pH value<sup>8</sup>. We have therefore concluded that in this case too occurs the reduction of mesaconic acid. These conclusions give the answer to the question which are the reduction products of mesaconic acid dibromide, as in the case of citraconic acid dibromide.

The schemes of the electrode processes of reduction of citraconic and mesaconic acid dibromides can be expressed by the following equations:



With regard to the polarographic determination of mesaconic acid dibromide it is better to use the first wave which is a more characteristic one. The recording should be performed in the presence of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphate buffer at pH about 2.

## ИЗВОД

ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ ЦИТРА И МЕЗАДИБРОМ ЋИЛИБАРНИХ  
КИСЕЛИНА У ФОСФАТНОМ ПУФЕРУ

ИЛИНКА СПИРЕВСКА

*Хемиски факултет на универзитетној „Кирил и Методиј“, Скопје*

■

ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитетна у Београду*

Испитивања поларографског понашања цитра- и мезадибромћилибарне киселине показују да на број таласа, њихову висину и вредност полуталасног потенцијала има значајан утицај рН-вредност раствора. При редукцији цитрадибромћилибарне киселине јављају се три таласа. Први талас одговара редукцији цитрадибромћилибарне киселине до цитраконске (при рН 3,4) и мезаконске киселине (при рН 6,1). Трећи талас се јавља услед редукције одговарајуће незасићене киселине до метил ћилибарне киселине. Други талас вероватно настаје редукцијом производа добивеног хидролизом цитрадибромћилибарне киселине. Редукцијом мезадибромћилибарне киселине јављају се два таласа, позитивнији који настаје редукцијом мезадибромћилибарне киселине до мезаконске и негативнији који потиче од редукције мезаконске до метил ћилибарне киселине.

(Примљено 10. септембра 1984)

## REFERENCES

1. R. Fittig, P. Krusemark, *Ann. Chem.* **206**, 1 (1880)
2. W. R. Vaughan, K. M. Milton, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5497 (1951)
3. R. Fittig, *Ber.* **26**, 40 (1893)
4. E. Hadjoudis, E. Kariv, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1056 (1972)
5. J. Rosenthal, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1880 (1951)
6. P. J. Elving, J. Rosenthal, A. J. Martin, *Ibid.* **77**, 5218 (1955)
7. C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **33**, 3247 (1968)
8. I. Spirevska, V. J. Rekalić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **49**, 45 (1984).

## КОРОЗИЈА ПРАХА ЦИНКА У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ, ДРАГИЦА П. ОВЦИН\*,  
НУРУДИН С. ЈУСИЋ\* и МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ\*

*Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад и \*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 9. маја 1983; ревидирано 29. октобра 1984)

Испитивана је корозија праха цинка у растворима калијум-хидроксида и калијум-цинката путем мерења запремине издвојеног водоника у току 50 часова. Варирана је концентрација (mol/kg) слободног калијум-хидроксида (2,62—15,86) при константној концентрацији калијум-цинката (0,105), концентрација калијум-цинката (0,105—1,654) при константној концентрацији калијум-хидроксида (12,5) и температура раствора (15—45°). Нађено је да у почетном периоду корозије (за време до 10 h) запремина издвојеног водоника приближно линеарно зависи од времена, тј. да је брзина корозије константна. За дужа времена корозије (10—50 h) запремина издвојеног водоника у функцији времена има облик параболе  $n$ -тог степена ( $n = 0,8$ ), а брзина издвајања водоника опада са временом. Концентрација хидроксида има мали утицај на брзину корозије при нижим концентрацијама (до око 5 mol/kg). При вишим концентрацијама хидроксида, повећање концентрације хидроксида доводи до пораста брзине корозије, а експерименталне вредности реда процеса корозије по хидроксида јонима су 0,8—1,2. Пораст концентрације калијум-цинката доводи до смањења брзине корозије, а експерименталне вредности реда процеса корозије по јонима цинката крећу се од  $-0,2$  до  $-0,4$ . Вредности енергије активације процеса корозије износе од 26,0 до 15,8 kJ/mol.

У концентрованим алкалним растворима цинк подлеже интензивној корозији уз издвајање водоника. Ова појава представља један од најозбиљнијих проблема за успешну техничку реализацију неких електрохемијских извора енергије (система HgO/Zn, AgO/Zn, и др.) код којих цинк функционише као негативна електрода у концентрованом алкалном раствору<sup>1</sup>.

Корозија цинка уз издвајање водоника у концентрованим алкалним растворима је доста проучавана<sup>2-12</sup>, али још увек постоје знатна неслагања у резултатима, а такође и у њиховој интерпретацији. У овом раду предузета су испитивања зависности брзине корозије праха цинка (од кога се пресовањем добијају порозне негативне електроде за електрохемијске изворе енергије) на различитим температурама у функцији концентрације хидроксида и цинката у раствору. При интерпретацији добијених експерименталних резултата учињен је покушај да се установљене зависности повежу са теоријским сазнањима о кинетици и механизмима електрохемијског растварања цинка<sup>13-18</sup> и издвајања водоника на цинку<sup>19-21</sup>, као полуреакција у процесу корозије.



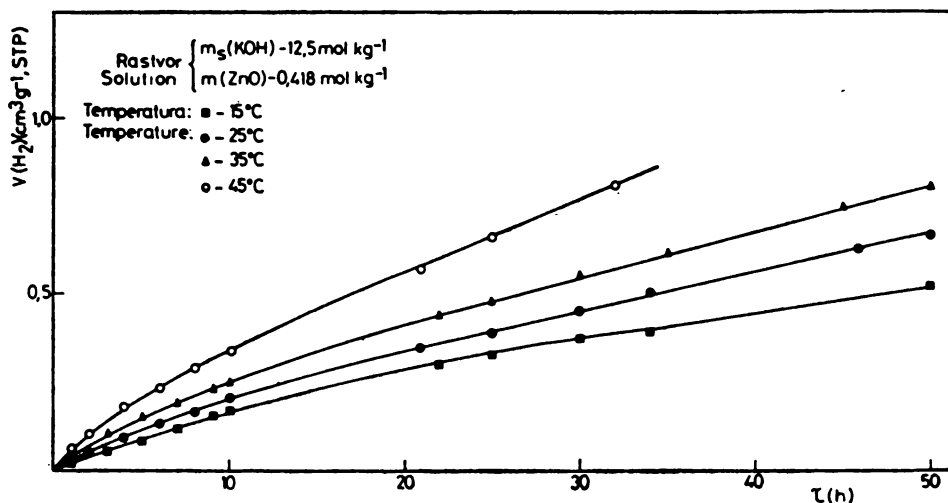
## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

Раствори су припремани из калијум-хидроксида и цинк-оксида квалитета р.а. Припремљене су две серије раствора за испитивање брзине корозије цинка: 1) са променљивом концентрацијом слободног калијум-хидроксида (2,62—15,86 mol/kg) и константном концентрацијом калијум-цинката (0,105 mol/kg) и 2) са променљивом концентрацијом калијум-цинката (0,105—1,654 mol/kg) и константном концентрацијом слободног калијум-хидроксида (12,5 mol/kg). У сваком од припремљених раствора одређивана је брзина корозије праха цинка на различитим температурама (15—45°). За испитивања је коришћен прах цинка квалитета р.а. (99,995% Zn) са величином специфичне површине 1,25 m<sup>2</sup>/g, при чему је као стандардна проба узиман 1 g праха на 10 cm<sup>2</sup> раствора, тако да је однос површине праха према запремини раствора износио 1250 cm<sup>-1</sup>.

Одређивање брзине корозије праха цинка вршено је мерењем запремине издвојеног водоника у току 50 часова. При томе су коришћене стаклене посуде са градуисаном цеви, облика сличног већ описаном у литератури<sup>12</sup>, постављене у водени термостат. Водоник који се развија у сферичном доњем делу посуде у коме је прах цинка у контакту са раствором, потискује раствор у градуисаној цеви, што омогућује очитавање запремине издвојеног водоника. Мада ова метода има недостатака, нарочито у погледу тачности очитавања запремине издвојеног водоника, погоднија је од других метода за праћење корозије у дужем временском периоду.

## РЕЗУЛТАТИ

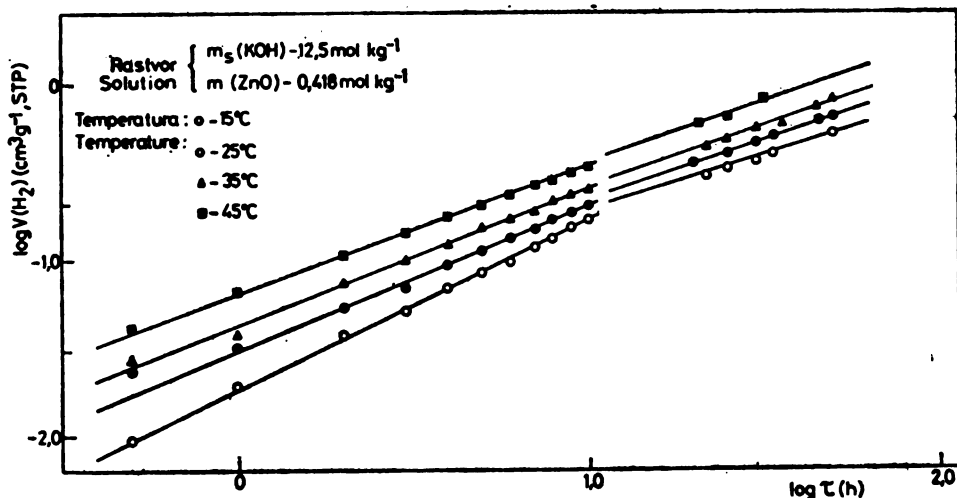
На сл. 1 приказане су типичне зависности запремине издвојеног водоника (сведене на стандардне услове и обрачунате на јединицу масе праха цинка) од времена контакта праха цинка са раствором, одређене на различитим температурама. Криволинијски облик приказаних  $V(\text{H}_2)$ - $t$  зависности, који одговара параболичној функцији  $n$ -тог степена по времену, добија се и под свим другим експерименталним условима, а индицира да брзина корозије опада са временом.



Слика 1 Figure

Зависност запремине издвојеног водоника од времена (утицај температуре)  
 Dependence of the volume of evolved hydrogen on time (influence of the temperature)

На сл. 2 приказане су зависности  $\log V(\text{H}_2)$ - $\log \tau$  израчунате на основу дијаграма са сл. 1. Добијају се две праволијне зависности са различитим



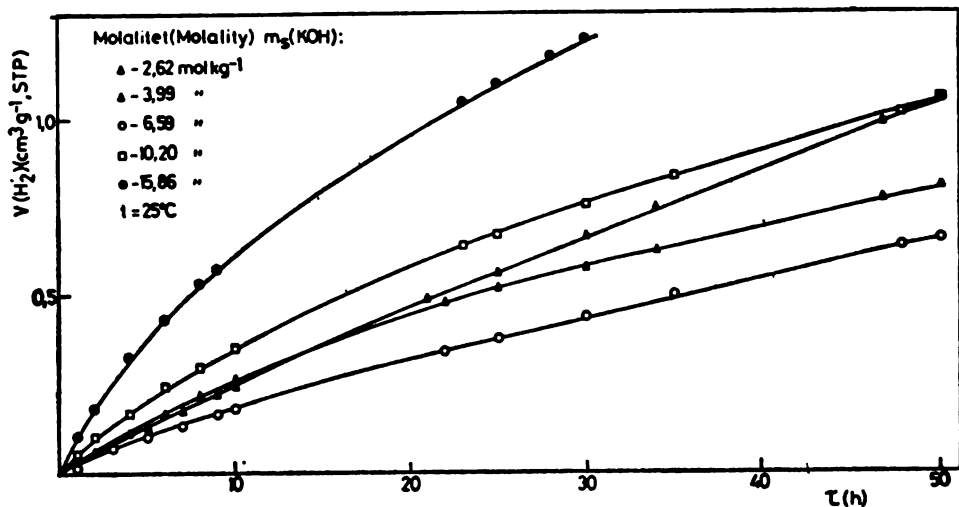
Слика 2 Figure  
Зависност  $\log V(\text{H}_2)$  од  $\log \tau$   
Dependence of  $\log V(\text{H}_2)$  on  $\log \tau$

нагибима (прелаз је за времена корозије око 10 часова). У почетном периоду корозије (0—10 часова) нагиб зависности  $\log V(\text{H}_2)$ - $\log \tau$  је близак јединици, тј. запремина издвојеног водоника расте приближно линеарно са временом. За дужа времена корозије нагиб ове зависности је нижи и износи приближно 0,8.

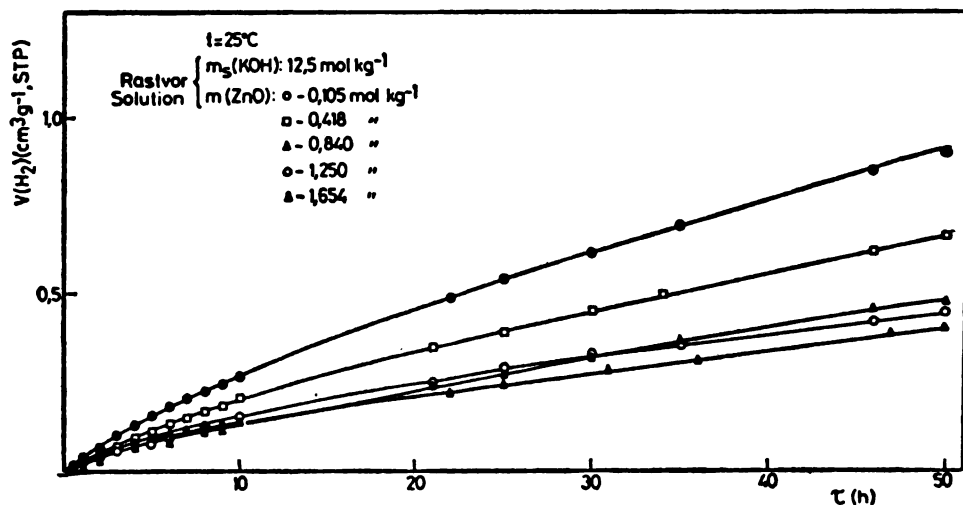
Утицај концентрације слободног калијум-хидроксида на запремину водоника издвојену током времена илуструје сл. 3. Да би се из приказаних зависности добила зависност брзине корозије,  $V(\text{H}_2)$ , од концентрације хидроксида, одређене су за сваку криву брзине корозије за три различита времена корозије — 2, 10 и 30 часова, тако што су повучене тангенте на криве у тачкама које одговарају наведеним временима и израчунат нагиб тангенти. Овако одређене брзине за време од 2 и 10 часова одговарају почетном периоду корозије, када је зависност  $V(\text{H}_2)$ - $\tau$  приближно линеарна, док брзина за 30 часова одговара завршном периоду корозије, тј. параболичној зависности  $V(\text{H}_2)$ - $\tau$ . Зависности  $\log V(\text{H}_2)$ - $\log m_s(\text{KOH})$  добијене на овај начин су линеарне, али имају различит тренд у области мањих и већих концентрација хидроксида. За мање концентрације хидроксида (до око 5 mol/kg) брзина мало зависи од концентрације хидроксида и има тенденцију опадања. При већим концентрацијама хидроксида (изнад око 5 mol/kg) брзина корозије расте са концентрацијом хидроксида, а вредности  $d \log V(\text{H}_2)/d \log m_s(\text{KOH})$  у овој области износе 1,2 ( $\tau = 2$  h), 1,0 ( $\tau = 10$  h) и 0,8 ( $\tau = 30$  h).

Зависности  $V(\text{H}_2)$ - $\tau$  за различите почетне концентрације калијум-цирката (на 25°) приказане су на сл. 4. Из оваквих зависности, добијених на различитим температурама, изведене су зависности логаритма брзине издва-

јања водоника (за времена корозије 2, 10 и 30 h) од логаритма почетног молалитета калијум-цинката. Ове зависности су линеарне, а вредности  $d \log V(\text{H}_2)/d \log m(\text{ZnO})$  износе  $-0,2$  до  $-0,25$  ( $\tau = 2$  h),  $-0,4$  ( $\tau = 10$  h) и  $-0,35$  ( $\tau = 30$  h).



Слика 3 Figure  
Зависност запремине издвојеног водоника од времена (утицај KOH)  
Dependence of the volume of evolved hydrogen on time (influence of KOH)



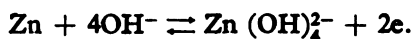
Слика 4 Figure  
Зависност запремине издвојеног водоника од времена (утицај ZnO)  
Dependence of the volume of evolved hydrogen on time (influence of ZnO)

Утицај температуре на брзину корозије праха цинка испитиван је у низу раствора различитог састава (резултате за један од њих илуструје сл.

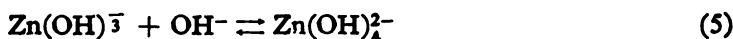
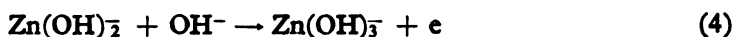
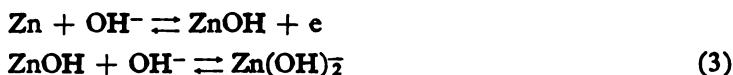
1). Из зависности  $V(\text{H}_2)$ - $\tau$  за различите температуре конструисане су линеарне  $V(\text{H}_2)$ - $1/T$  зависности из чијих нагиба су одређене енергије активације сумарног процеса корозије и нађено да износе 26,0 ( $\tau = 2$  h), 18,9 ( $\tau = 10$  h) и 15,8 ( $\tau = 30$  h) kJ/mol. Овако ниске енергије активације индицирају да је брзина сумарног процеса корозије контролисана дифузијом.

## ДИСКУСИЈА

Електрохемијско растварање цинка, као анодна полуреакција процеса корозије, може се у концентрованим алкалним растворима приказати једначином



Кинетика и механизам ове реакције проучавани су у више радова<sup>13-18</sup>. Постављено је неколико реакционих путева и механизма од којих је за сврхе анализе експерименталних резултата у овом раду прихваћен механизам дат у раду<sup>15</sup>:



Електрохемијско издвајање водоника на цинку, као катодна полуреакција процеса корозије, може се у алкалним растворима приказати једначином



Механизам ове реакције, на основу вредности параметара кинетике<sup>20</sup>, може се представити са



Према томе може се претпоставити да се на површини праха цинка који кородира успостављају следеће парцијалне густине струје (ознаке имају уобичајено електрохемијско значење, а индексом о означене су концентрације на површини честица праха):

1) електрохемијског растварања цинка

$$j_+ = k_+ [\text{OH}^-]_0^3 \exp(3FE/2RT) \quad (10)$$

2) електрохемијског таложења цинка

$$j_- = k_- [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_0 [\text{OH}^-]_0^{-1} \exp(-FE/2RT) \quad (11)$$

3) дифузије цинката са површине честица праха у раствор који се налази унутар слоја праха

$$j_d = k_d ([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_0 - [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s) \quad (12)$$

(где је  $k_d$  константа брзине дифузије, а индексом  $s$  означена је концентрација у раствору унутар слоја праха цинка), и

4) електрохемијског издвајања водоника

$$j_-(\text{H}_2) = k_-(\text{H}_2) \exp(-FE/2RT) \quad (13)$$

Ако се успостави стационарно стање растварања праха, укупна густина струје растварања,  $j$ , је дата са

$$j = j_+ - j_- = j_d \quad (14)$$

а са друге стране важи

$$j = j_-(\text{H}_2) = j_k \quad (15)$$

где је  $j_k$  густина струје корозије, а  $j_-(\text{H}_2)$  густина струје издвајања водоника.

За одабране експерименталне услове може се претпоставити да је брзина процеса растварања ограничена дифузијом. Са овом претпоставком, може се на основу једначина (10)–(15) извести израз за струју корозије.

После рутинских извођења, која су овде изостављена, добија се

$$j_k^4(j_k + k_d[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s) = k_1[\text{OH}^-]^4 \quad (16)$$

где је  $k_1 = k^4(\text{H}_2)k_d k_+ / k_-$  константа.

Ако је почетна концентрација цинката у раствору довољно висока ( $\geq 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ), тада је  $j_k \ll k_d[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s$  и једначина (16) постаје

$$j_k = k_2[\text{OH}^-] [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s^{1/4} \quad (17)$$

где је  $k = k_1^{1/4}$ , а  $[\text{OH}^-]$  почетна концентрација хидроксилних јона у раствору (обзиром на присуство хидроксида у знатном вишку  $[\text{OH}^-]_0 \approx [\text{OH}^-]$ ).

Када се има у виду стехиометрија процеса корозије



могу се поставити релације

$$v(\text{H}_2) = \frac{dV(\text{H}_2)}{d\tau} = \frac{RT}{2F} \frac{S}{p_n} j_k = k_3 S j_k \quad (19)$$

$$V(\text{H}_2) = V_0(\text{H}_2) + k_3 S j_k \tau = k_3 S j_k \tau \quad (20)$$

где је  $p_n$  нормализовани притисак,  $S$  површина праха,  $k_3 = RT/2Fp_n$  константа и  $V_0(\text{H}_2)$  интеграциона константа (једнака нули за  $\tau = 0$ ). Заменом (17) у (19) и (20) добија се

$$V(\text{H}_2) = k_4 S [\text{OH}^-] [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]^{-1/4} \tau \quad \text{и} \quad (21)$$

$$v(\text{H}_2) = k_4 S [\text{OH}^-] [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]^{-1/4} \quad (22)$$

где је  $k_4 = k_2 k_3$  константа.

Релације (21) и (22) добро описују експериментално одређене криве  $V(\text{H}_2)$ - $\tau$  и из њих изведене зависности брзине издвајања водоника од по-

четних концентрација хидроксида и цинката за краће време корозије (до 10 h). Наиме, ове релације предвиђају вредности  $dV(\text{H}_2)/d\tau = 1$  (експериментално  $\approx 1$ ),  $d \log v(\text{H}_2)/d \log [\text{OH}^-] = 1$  (експериментално 1,0—1,2) и  $d \log v(\text{H}_2)/d \log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s = -1/4$  (експериментално  $-0,2$  до  $-0,25$  под претпоставком да је  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s$  блиско или пропорционално почетној концентрацији цинката у раствору, што вероватно важи за краће време корозије).

При дужим временима корозије (изнад 10 h) долази до одступања експерименталних зависности  $V(\text{H}_2) - \tau$  и из њих изведених брзина издвајања водоника од релација (21) и (22), што је вероватно последица акумулације цинката у раствору унутар слоја праха који кородира. Промена концентрације цинката са временом може се описати приближном релацијом (занемарујући брзину дифузије цинката из слоја праха у раствор).

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s \simeq [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + \frac{S}{2FV_s} j_k \tau \quad (23)$$

где је  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$  почетна концентрација цинката у раствору, а  $V_s$  запремина раствора унутар слоја праха.

Заменом (17) у (23) добија се после сређивања

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s^{1/4} ([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s - [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]) = \frac{S}{2FV_s} k_2 [\text{OH}^-] \tau \quad (24)$$

Пошто се за дуже време корозије може претпоставити  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s \gg$

$\gg [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ , то из (24) следи

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_s = k_5 [\text{OH}^-]^{4/5} \tau^{4/5} \quad (25)$$

где је  $k_5 = (k_2 S / 2FV_s)^{4/5}$  константа. Заменом (25) у (21) и (22) добија се

$$V(\text{H}_2) = k_6 S [\text{OH}^-]^{4/5} \tau^{4/5} \quad \text{и} \quad (26)$$

$$v(\text{H}_2) = k_6 S [\text{OH}^-]^{4/5} \tau^{-1/5} \quad (27)$$

где је  $k_6 = k_4 k_5$  константа.

Једначина (26) предвиђа  $V(\text{H}_2) - \tau$  зависност облика параболе  $n$ -тог степена са вредношћу  $n = 4/5$  као што је експериментално и нађено за дуже време корозије. Са друге стране, једначина (27) предвиђа да брзина издвајања водоника опада са временом, што је такође експериментално утврђено за дуже време корозије. Најзад, једначина (27) предвиђа нижу вредност нагиба зависности  $\log v(\text{H}_2) - \log m_s(\text{KOH})$  (једнаку  $4/5$ ) него гра краћим временима корозије, што је експериментално потврђено (експериментална вредност  $\approx 0,8$ ).

Релације изведене на основу савремених знања о кинетици и механизмима електрохемијског растварања цинка и издвајања водоника на цинку у алкалним растворима омогућују, према томе, задовољавајућу интерпретацију експерименталних података о брзини корозије праха цинка, добијених мерењем запремине издвојеног водоника током дужег периода времена, без обзира на грубост учињених апроксимација. Озбиљније неслагање јавља се једино у погледу утицаја концентрације хидроксида на брзину корозије у

области нижих концентрација хидроксида. Чињеница да концентрација хидроксида у овој области мало утиче на брзину корозије уместо да је повећава може се, међутим, објаснити таложењем цинк-оксида на површини честица праха према реакцији



Ова реакција, када се анјони цинката акумулирају у раствору између честица праха, долази до изражаја при нижим концентрацијама хидроксида, а није узета у обзир при разматрањима. Створени ZnO блокира површину честица праха и на тај начин смањује брзину издвајања водоника, што може да компензује утицај хидроксида на брзину корозије у ограниченој области промене његове концентрације.

#### S U M M A R Y

### ZINC POWDER CORROSION IN ALKALINE SOLUTIONS

OLIVERA Ž. PAVLOVIĆ

*Faculty of Technology, University of Novi Sad, Veljka Vlahovića 2,  
YU-21000 Novi Sad*

DRAGICA P. OVCIN, NURUDIN S. JUSIĆ and MILAN V. VOJNOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11000 Belgrade  
Yugoslavia*

Zinc powder corrosion in potassium hydroxide and potassium zincate solutions was investigated by measuring the volume of evolved hydrogen for 50 hours. The concentration of free hydroxide (2.62—15.86 mol/kg) at the constant potassium zincate concentration (0.1 mol/kg), the concentration of potassium zincate (0.105—1.654 mol/kg) at the constant potassium hydroxide concentration (12.5 mol/kg) and the temperature of solutions (15—45°C) were varied. It was found that the volume of evolved hydrogen is approximately linearly dependent on time in the initial period of the corrosion process (up to 10 h), i.e. the corrosion rate is constant. The dependence of the volume of evolved hydrogen on time is a parabola of the  $n$ -th degree ( $n = 0.8$ ) for a long period of the corrosion process (10—50 h) and the hydrogen evolution rate decreases with time. The hydroxide concentration has a minor influence on the corrosion rate at lower concentrations (up to 5 mol/kg). At higher hydroxide concentrations, the increase of the hydroxide concentration brings to increase of the corrosion rate, and the experimental values of the order of the corrosion process with respect to potassium hydroxide are 0.8—1.2. The increase of the potassium zincate concentration brings to the decrease of the corrosion rate, and the experimental values of the order of corrosion process with respect to potassium zincate are between -0.2 and -0.4. Values of the activation energy of the corrosion process are between 26.0 and 15.8 kJ/mol.

(Received 9 May 1983; revised 29 October 1984)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. McBreen, E. J. Cairns, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **11**, 273 (1978)
2. R. N. Snyder, J. J. Lander, *Electrochem. Technol.* **3**, 161 (1967)

3. T. P. Dirkse, R. Timmer, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 162 (1969)
4. G. Schneider, *Electrochim. Acta* **11**, 2223 (1968)
5. N. Ramasamy, et al., *Corr. Sci.* **11**, 873 (1971)
6. L. Vorkapić, D. Dražić, A. Despić, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1385 (1974)
7. F. Mansfield, S. Gilman, *Ibid.* **117**, 1328 (1970)
8. F. Mansfield, *Corr. Sci.* **11**, 557 (1971)
9. T. Keily, T. J. Sinclair, *J. Power Sources* **6**, 47 (1981)
10. D. P. Gregory, P. C. Jones, D. P. Redfearn, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1288 (1972)
11. F. G. Stickland, *J. Appl. Chem.* 155 (1960)
12. P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 301 (1967)
13. T. P. Dirkse, *Ibid.* **128**, 541 (1979)
14. T. P. Dirkse, *Ibid.* **128**, 1457 (1979)
15. J. O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanović, *Ibid.* **119**, 285 (1972)
16. D. A. Payne, A. J. Bard, *Ibid.* **119**, 1665 (1972)
17. T. P. Dirkse, *Ibid.* **127**, 1452 (1980)
18. T. P. Dirkse, *Ibid.* **128**, 1412 (1981)
19. Э. А. Иофа, Л. В. Комлев, В. С. Баготский, *Ж. физ. хим.* **35**, 1571 (1961)
20. T. S. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1278 (1971)
21. T. S. Lee, *Ibid.* **120**, 707 (1973).





## КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ — ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

ИРИНА П. КУШТАЛОВА, ЛЮБОМИР Ф. СТАСЮК, СТАМЕНКА М.  
РАДИЧ\*, ДРАГАН Р. УСКОКОВИЧ\* и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ\*

*Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев, СССР и \*Институт технических наук Сербской академии наук и искусства, 11000 Београд, Югославия*

(Поступило в редакцию 1 октября 1984)

В работе исследовано взаимодействие в системе алмаз-переходный металл при высоких температурах и под высоким давлением. Установлено, что на контакте между этими материалами происходит образование карбидов переходных металлов.

В современном материаловедении при создании инструментов алмазо-металлических композиций важное значение имеет прочность соединения алмаз - металл.

Наибольший интерес представляет контактное взаимодействие в системе алмаз — металл при высоких температурах, которые, как правило, являются необходимым условием получения композиционных материалов и алмазных инструментов и часто развиваются в процессе эксплуатации этих материалов.

Исследование твердофазного взаимодействия в системах титан — алмаз и хром — алмаз проводилось под высоким давлением (до 70 кбар) при температурах 1200 — 1400°C в камере типа „тороид“. Кристаллы алмаза размером 1 — 1,5 мм помещали в центре компактных титановых образцов или в засыпку порошка хрома.

Для исследования зоны контакта делали поперечный шлиф зоны контакта. Состав переходной зоны между металлом исследовали с помощью рентгеновского микроанализатора типа Микроскан-5 при следующем режиме работы: ускоряющее напряжение при определении титана и хрома 15 и 25 кВ соответственно, диаметр зонда 1 мкм, сила тока, пропускаемого через образец, 5 — 10 А, при определении углерода диаметр зонда увеличивается до 2 — 5 мкм, ток до 0,8 А.

В качестве эталонов использовали чистые металлы — титан и хром, поправки вводили по Батыреву и Рьднику<sup>1</sup>. Для контроля точности анализа было определено содержание титана и хрома (при таких же условиях работы прибора) в образцах карбидов известного состава.

Модельные эксперименты по исследованию механизма взаимодействия алмаза с титаном и хромом проводили на природных алмазах размером 1 —

1,5 мм, помещенных в центр титановых образцов или в засыпку порошка хрома. Для исследования межфазной границы делали поперечный шлиф зоны контакта. Состав переходной зоны между алмазом и металлом исследовали с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Исследования взаимодействия проводили в области термодинамической стабильности алмаза при температурах и давлениях, несколько выше линии равновесия графит — алмаз по диаграмме состояния углерода<sup>2</sup>.

Исследование микроструктуры в паре алмаз — титан, подверженной воздействию температуры  $1400^\circ$  при давлении 50 кбар в течение 15 мин обнаруживает наличие переходного слоя на межфазной границе. Сканирование зонда по линии алмаз — металл с записью интенсивности отражения углерода и титана (рис. 1 а) показывает образование карбидного слоя толщиной  $\approx 4$  мкм и слоя твердого раствора углерода в титане толщиной  $\approx 10$  мкм. Съемка шлифа в характеристическом  $C K_\alpha$  излучении подтверждает наличие зон карбида и твердого раствора (рис. 1 б).

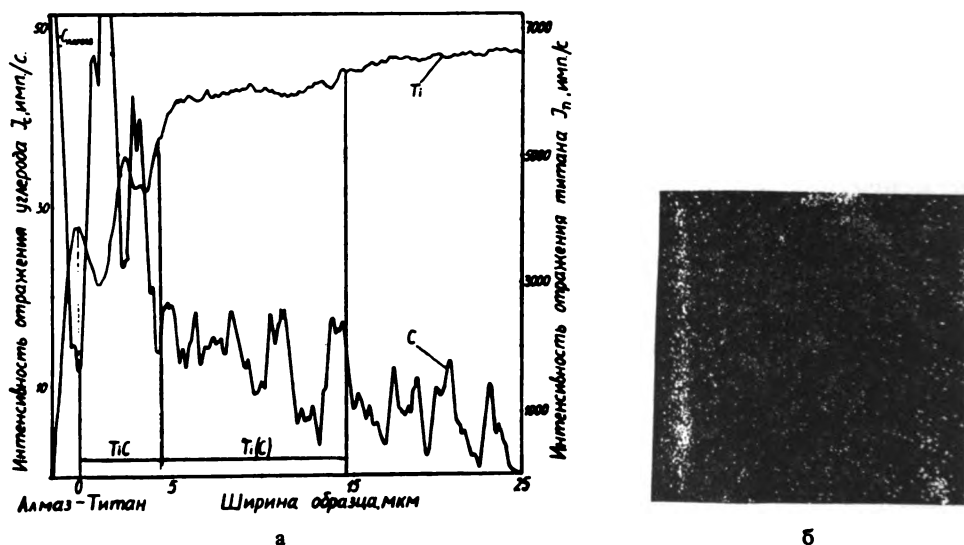


Рис. 1. Структура зоны взаимодействия в паре алмаз-титан ( $1400^\circ\text{C}$ , 55 кбар, 15 мин): а) распределение углерода и титана; б) в характеристическом  $C K_\alpha$  излучении ( $\times 200$ )

Повышение температуры до  $1700^\circ$  при давлении 65 кбар и времени 10 минут приводит к увеличению толщины переходного слоя, причем ширина зоны по периметру алмаза различна, что может быть связано с градиентами температуры в камере высокого давления и близостью температуры взаимодействия к температуре плавления титана. Картина распределения титана и углерода при перемещении электродного зонда по прямой, перпендикулярной границе фаз, показывает наличие зоны карбида титана шириной в среднем 9 мкм и слоя твердого раствора толщиной приблизительно 12 мкм (рис. 2 а). Изображение шлифа в рентгеновском  $Ti K_\alpha$  излучении

показывает уменьшение содержания металла в направлении от титана к алмазу (рис. 2 б).

Запись интенсивности излучения углерода в переходном слое после воздействия температуры  $1600^\circ$  и давления 63 кбар в течение 12 минут с

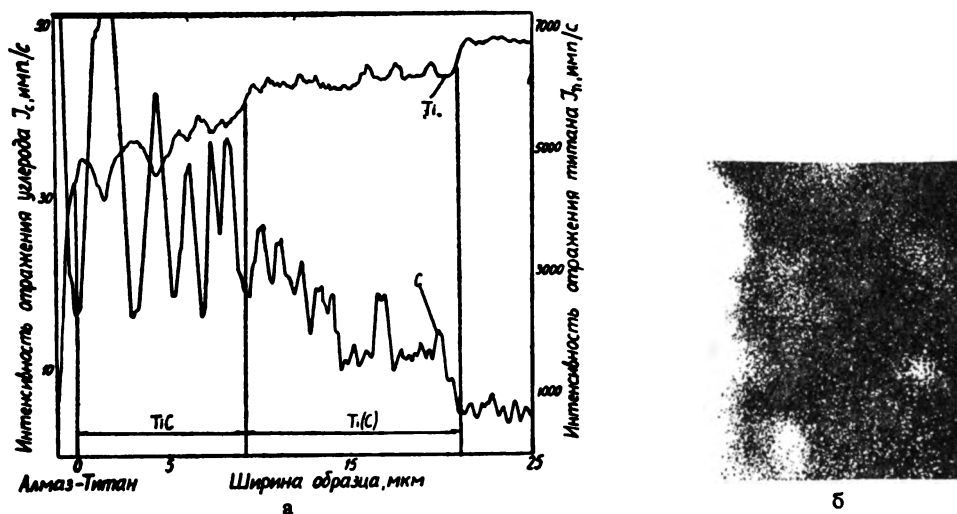


Рис. 2. Структура зоны взаимодействия в паре алмаз-титан ( $1700^\circ\text{C}$ , 63 кбар, 10 мин): а) распределение углерода в титане; б) в характеристическом  $\text{Ti K}\alpha$  излучении ( $\times 1500$ )

одновременной записью интенсивности углерода в карбидах известного состава вблизи границ области гомогенности  $\text{TiC}_{0,95}$  и  $\text{TiC}_{0,56}$  показывает изменение содержания углерода по толщине слоя (рис. 3). При этом, карбид не достигает насыщения по углероду (что также наблюдалось на порошковых смесях) и соответствует составу  $\approx \text{TiC}_{0,8}$  на границе с алмазом. По мере удаления от границы раздела фаз состав карбида уменьшается до минимального по содержанию углерода. Ширина зоны карбида составляет  $\approx 7$  мкм, а твердого раствора  $\approx 10$  мкм.

Проведение эксперимента при давлении и температуре ниже линии равновесия алмаз — графит,  $1500^\circ$ , 43 кбар, в области термодинамической стабильности графита<sup>3</sup> приводит к тому, что наряду с образованием карбида титана идет процесс графитизации, о чем свидетельствует образование слоя графита на поверхности алмаза. Это значит, что фактически взаимодействие протекало между титаном и графитом и образование слоя карбида, сопоставимого по толщине со слоями, образующимися при взаимодействии в паре алмаз — титан, говорит об одинаковой реакционной способности алмаза и графита.

Образование слоев карбидов в системе алмаз — титан размеров, сопоставимы по величине с переходными зонами, образующимися при аналогичных условиях в паре графит - титан (учитывая большую временную выдержку в опытах с алмазом), подчеркивает, что интенсивность межфазного

взаимодействия зависит более от природы реагирующих атомов и сил связи между ними, чем от структуры, в которую они организованы. Силы связи между атомами углерода в решетке графита в слое не менее прочны, чем в решетке алмаза.

В паре алмаз — хром при температуре  $1500^\circ$ , давлении 60 кбар и времени выдержки 12 минут образуется переходный слой толщиной около

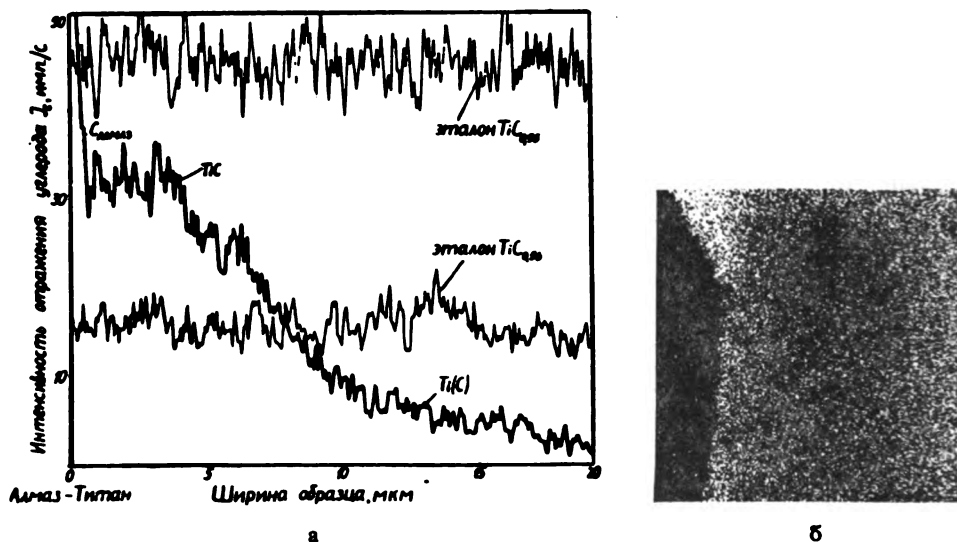


Рис. 3. Интенсивность отражения углерода на межфазной границе алмаз-титан ( $1600^\circ\text{C}$ , 63 кбар, 12 мин): а) структура переходного слоя; б) в характеристическом  $\text{Ti K}_\alpha$  излучении ( $\times 2800$ )

25 мкм. Съемка шлифа в характеристическом  $\text{C K}_\alpha$  излучении показывает наличие на межфазной границе слоя с различным содержанием углерода (рис. 4 б). При сканировании зонда по линии алмаз — хром, с одновременной записью интенсивности углерода в карбиде эталона  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , карбидный слой обнаруживает зональное строение (рис. 4 а). Зона, прилегающая к алмазу, шириной  $\approx 4$  мкм, представляет собой карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Во второй зоне шириной  $\approx 20$  мкм содержание углерода уменьшается и соответствует карбиду  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Дальше идет зона твердого раствора углерода в хроме с включением карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Образование промежуточной фазы из трех слоев карбидов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  соответствует наличию этих карбидов на диаграмме состояния системы хром — углерод<sup>б</sup>.

При температуре  $1700^\circ$  (давление 65 кбар, время 10 мин) толщина слоя карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  увеличивается до 12 мкм (рис. 5 а). Следующем к нему примыкает слой карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , достигающий толщины 25 мкм, с включением карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Картина шлифа в рентгеновском  $\text{C K}_\alpha$  излучении подтверждает неравномерность распределения углерода (рис. 5 б). Наблюдаемые скачки концентрации углерода на границе раздела фаз характерны для процессов диффузионного насыщения поверхности твердых тел, сопровождаемых

химическими реакциями и фазовыми превращениями. Единственным отличием диффузии углерода в хrome под давлением от насыщения в вакууме<sup>6</sup> является наличие включений одной фазы в слое другой.

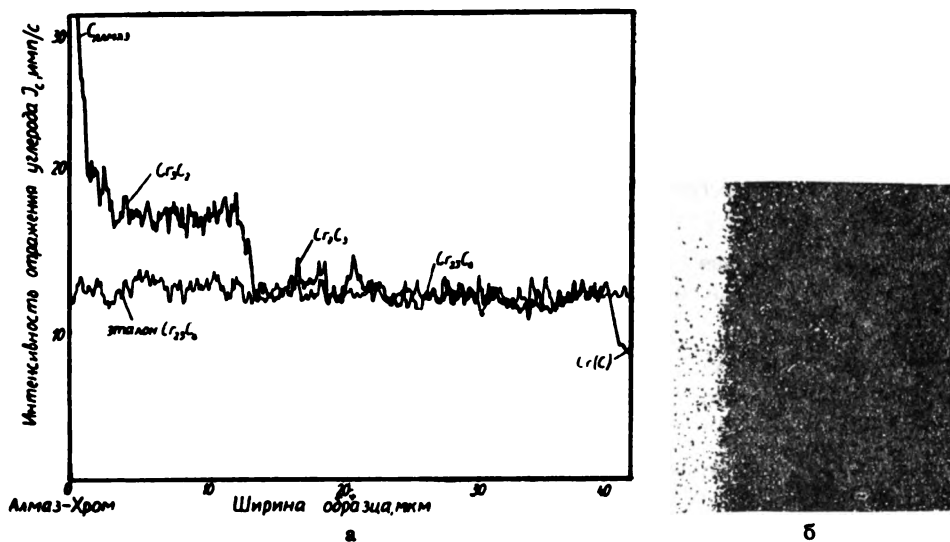


Рис. 4. Структура переходной зоны в паре алмаз-хром ( $1500^\circ\text{C}$ , 60 кбар, 12 мин): а) распределение углерода; б) в характеристическом  $C K_\alpha$  излучении ( $\times 800$ )

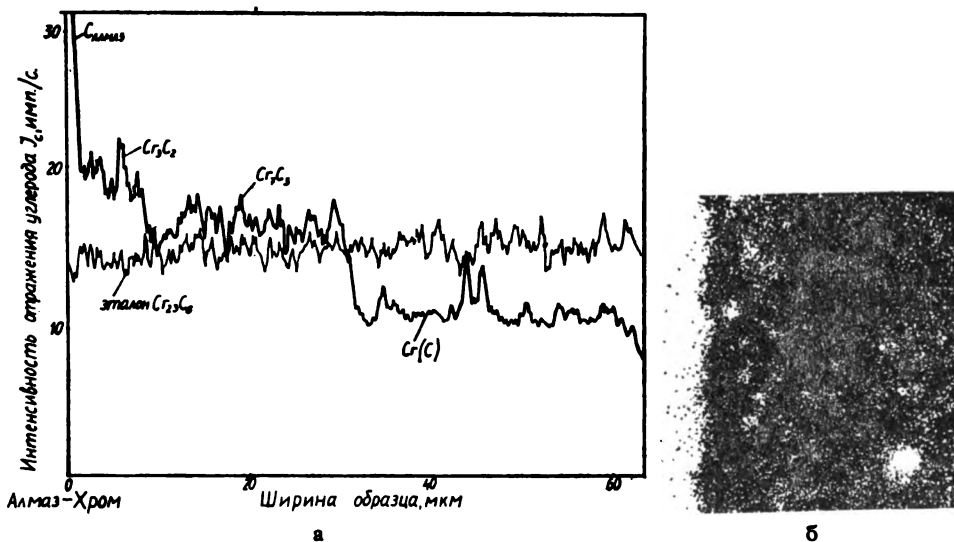


Рис. 5. Структура межфазной границы в паре алмаз-хром ( $1700^\circ\text{C}$ , 65 кбар, 10 мин): а) распределение углерода; б) в характеристическом  $C K_\alpha$  излучении ( $\times 3000$ )

Большая, чем в системе алмаз — титан, ширина слоев карбидов в системе алмаз — хром при аналогичных условиях обработки давлением и температурой, объясняется разной диффузионной подвижностью углерода в слое более термодинамически прочного карбида титана мала и это определяет меньшую скорость роста слоя. Аналогичная закономерность наблюдалась также и в работе 6.

### ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие в системах алмаз — титан и алмаз — хром, причем особое внимание уделено межфазной границе. Состав переходной зоны исследован с помощью рентгеновского микроанализатора.

В системе алмаз — титан на местах контакта обнаружена фаза, которая вблизи границ области гомогенности  $TiC_{0,95}$  и  $TiC_{0,58}$  соответствует составу  $TiC_{0,8}$ .

В системе алмаз — хром обнаружено зональное строение промежуточной фазы. Зона, прилегающая к алмазу соответствует составу  $Cr_3C_2$ . Дальше к хрому идут зоны  $Cr_7C_3$  и  $Cr_{23}C_6$ .

При аналогичных экспериментальных условиях ширина карбидных слоев в системе алмаз — хром больше, чем в системе алмаз — титан.

### ИЗВОД

#### КОНТАКТНА ИНТЕРАКЦИЈА У СИСТЕМУ ДИЈАМАНТ — ПРЕЛАЗНИ МЕТАЛ

И. П. КУШТАЛОВА, Л. Ф. СТАСЈУК, С. М. РАДИВ\*, Д. Р. УСКОКОВИЧ\*  
и М. М. РИСТИВ\*

*Институт за супертверде материјале АН УССР, Кијев, СССР и \*Институт техничких наука САНУ, Београд*

Проучавана је интеракција у системима дијамант — титан и дијамант — хром, при чему је нарочита пажња обрађена на границу између фаза. Састав прелазне зоне проучаван је помоћу рендгенске микроанализе. У систему дијамант — титан на местима контакта откривена је фаза која близу граница области хомогенности  $TiC_{0,95}$  и  $TiC_{0,58}$  одговара саставу  $TiC_{0,8}$ . У систему дијамант — хром утврђена је зонална грађа међуфаза. Зона која се граничи са дијамантом одговара саставу  $Cr_3C_2$ . Даље према хрому налазе се зоне  $Cr_7C_3$  и  $Cr_{23}C_6$ . При аналогним експерименталним условима ширина карбидних слојева у систему дијамант — хром већа је него у систему дијамант-титан.

(Примљено 1. октобра 1984)

## SUMMARY

## CONTACT INTERACTION IN THE SYSTEM DIAMOND — TRANSITION METAL

IRINA P. KUSHTALOVA, LYUBOMIR F. STASYUK, STAMENKA M. RADIĆ\*,  
DRAGAN R. USKOKOVIĆ\* and MOMČILO M. RISTIĆ\*

*Institute of Superhard Materials of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, USSR, and*  
\**Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade*  
*Yugoslavia*

The contact interaction occurring in diamond — titanium and diamond — chromium systems was studied with particular attention paid to interphase boundaries. The composition of transition zones was investigated by an X-ray microanalyser. In the diamond — titanium system, at contact points, a phase was found which in the vicinity of the  $TiCo_{0.95}$  and  $TiCo_{0.55}$  homogeneity boundary approximately corresponds to  $TiCo_{0.8}$ . In the diamond — chromium system a zonal composition of the interphase layer was found too. The zone facing the diamond corresponds to the composition of  $Cr_3C_2$ , while  $Cr_7C_3$  zones appear further towards chromium. It was also noticed that at analogous experimental conditions, the width of carbide layers is greater in the diamond — chromium system than in the diamond — titanium system.

(Received 1 October 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Кислый И. П. Кушталова, С. Н. Кузьменко, А. Ф. Никитюк, Твердофазное взаимодействие карбидообразующих металлов с алмазами, в сб. „Композиционные сверхтвердые материалы”, Киев, ИСМ АН УССР, 1979, стр. 42—43.
2. E. P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **38**, 3, 631 (1963)
3. А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич, „Фазовые превращения в углеводе и нитриде бора”, Наукова думка, Киев 1979, стр. 188.
4. А. В. Ножкина, Взаимодействие алмаза с металлами при изготовлении и эксплуатации алмазного инструмента. Тезисы докладов международного семинара „Сверхтвердые материалы”, Киев 1981, т. 1, с. 221—222.
5. Т. Я. Косолапова, „Карбиды”, Металлургия, Москва, 1968, с. 4300.
6. Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак, „Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов”, Наукова думка, Киев 1977, с. 186.





## ДИЈАГНОСТИКА ПЛАЗМЕ КАСКАДНОГ ЛУКА U-ОБЛИКА ПРИ РЕАЛНИМ СПЕКТРАЛНОАНАЛИТИЧКИМ УСЛОВИМА. I. КОНСТРУКЦИЈА ЛУКА ЗА ДИРЕКТНО МЕРЕЊЕ РАДИЈАЛНЕ РАСПОДЕЛЕ ПАРАМЕТАРА ПЛАЗМЕ

НЕБОЈША З. ПАВЛОВИЋ и МОМИР Д. МАРИНКОВИЋ\*

*Фабрика обојених мейала „Буро Салај“, В. Влаховића бб, 18000 Ниш и \*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, й.йр. 522, 11001 Београд*

(Примљено 18. септембра 1984)

Описана је нова конструкција каскадног лука U-облика, са додатним сегментима за разбијање плазмених пера и испитана могућност коришћења овог лука за дијагностику плазме без примене поступка Абелове инверзије. Испитивање је вршено распршивањем раствора NaCl, концентрације 2 mol/dm<sup>3</sup>, а добијени резултати показују да је помоћу овог лука могуће директно мерење радијалне расподеле параметара плазме.

Дијагностика плазме извора за екситацију представља важан ступањ у њиховом изучавању. Наиме, када су познати параметри плазме (као што су: температуре, функције расподела брзина и енергија честица, концентрације појединих врста честица у плазми, парцијални притисци појединих хемијских врста итд.) као и њихова радијална расподела, код аксијално симетричних извора, могуће је извести закључке о појединим физичким и физичкохемијским процесима у плазми, а могу да се израчунају и различите физичке и физичкохемијске величине. Поред тога, на основу ових података могу да се изведу закључци и о појединим хемијским реакцијама у плазми. Познавање хемијских реакција у плазми извора за екситацију пружа могућност да се објасне различите хемијске интерференције, које се јављају у практичном аналитичком раду, а исто тако омогућава да се објасне процеси којима се аналит трансформише из хемијског облика у коме се налази у узорку у облик који даје аналитички сигнал. Све ово је значајно са спектралноаналитичког становишта, јер омогућава оптимизацију радних услова и побољшање аналитичких карактеристика (линеарног опсега рада, осетљивости, граница детекције итд.) спектрохемијских метода.

Посебно је важно да се дијагностика плазме врши при реалним спектралноаналитичким условима, односно када су у њој присутни: узорак који се анализира, спектрохемијски уједначивачи, јонизациони пуфери и сл., јер се поједини параметри плазме значајно мењају у присуству појединих хемијских једињења и елемената.

## ПОСТУПАК АБЕЛОВЕ ИНВЕРЗИЈЕ

Електричним луковима класичне конфигурације, где лук гори између две електроде постављене једна наспрам друге, својствена је аксијална симетрија и радијална расподела параметара плазме, ако се из разматрања изузму приелектродне области. Мерење радијалне расподеле се не врши директно, већ се, полазећи од аксијалне симетрије стуба лучне плазме, користи тзв. поступак Абелове инверзије. Овај сложени поступак се, у основи, састоји из три дела, како је ниже дато.

Први део се састоји у постављању експерименталних услова, тако да се нормално на улазни разрез спектралног апарата пројектује лик лучне плазме, при чему ширина разреза одређује дебелину цилиндричног сегмента у коме се изучава радијална расподела, а висина разреза одређује ширину исечка цилиндра лучне плазме за који се врши појединачно мерење. Апсолутни интензитет радијације,  $I(x)$ , која се емитује из овог слоја лучне плазме, дебелине  $x$ , је основни извор информације, а његова веза са емисивношћу,  $J(r)$ , на растојању  $r$  од осе лучне плазме дата је Абеловом интегралном једначином, чије решавање представља други ступањ у овом поступку. Решавање се врши применом Лапласове трансформације<sup>1</sup>, при чему се добија инверзна једначина Абеловој, одакле потиче назив за цео поступак. Решавање интеграла инверзне Абелове једначине је последњи и најсложенији део поступка Абелове инверзије, а врши се графички или методама нумеричке анализе.

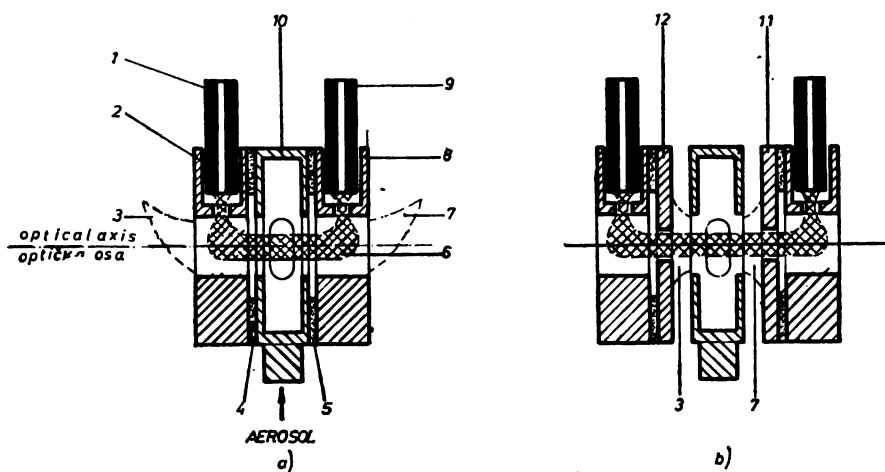
О сложености целог поступка довољно говори податак да је од првог рада којим је предложено мерење радијалне расподеле температуре и електронске густине применом Абелове инверзије до данас прошло скоро 50 година<sup>2</sup>, а још увек се јављају радови који се односе на формализам овог поступка<sup>3</sup>. Исто тако је јасно да сваки од појединачних ступења поступка Абелове инверзије уноси сопствену грешку, која се одражава на тачности мерења радијалне расподеле. Постоје многи критички чланци који се односе на овај поступак, а овде ће бити поменуте само неке од монографија у којима је он детаљно описан и критички обрађен<sup>4-6</sup>.

Из горњег излагања се види зашто се у овом раду тежило за таквом конструкцијом испитиваног лука која би омогућила директно мерење радијалне расподеле параметара плазме, односно без коришћења поступка Абелове инверзије.

## КОНСТРУКЦИЈА КАСКАДНОГ ЛУКА U-ОБЛИКА ЗА ДИРЕКТНУ ДИЈАГНОСТИКУ ПЛАЗМЕ

Према терминологији Интернационалне уније за чисту и примењену хемију<sup>7</sup>, стабилизирани лукови се деле на: зидно стабилизоване, гасно стабилизоване и магнетно стабилизоване. Овде је за изучавање лука употребљен израз „каскадни лук“, јер у основи представља комбинацију зидно и гасно стабилизованог лука и тешко је дати предност једном или другом називу, имајући у виду саму конструкцију која је приказана на слици 1. Поред тога, овај лук је прихваћен у спектрохемијској литератури под наведеним називом<sup>8</sup>,

а стабилизација лучне плазме је постигнута у „каскади“, као и код првобитних каскадних лукова. Наиме, назив „каскадни лук“ примењен је за прву конструкцију зидно стабилизованог лука<sup>9</sup>, код кога је стабилизација постигнута низом хлађених дијафрагми са отворима на средини у којима се вршила констрикција плазме лучног стуба. Тај лук је прво служио за квантитативна спектrophизичка мерења, а затим и у спектрохемијској анализи<sup>10</sup>. Овде описани лук је у првобитној конструкцији имао класичну конфигурацију<sup>11-13</sup>, која је модификована у U-облик ради примене у атомској апсорпционој спектрометрији, и при томе трпела веће или мање измене<sup>11,14-18</sup>. Ова конфигурација лука се показала бољом и за емисиону спектрометријску анализу<sup>19,20</sup>. Детаљан опис и начин функционисања овог лука су већ дати на другом месту<sup>14,15,20</sup>, па ћемо се овде осврнути само на модификације које су сада извршене.



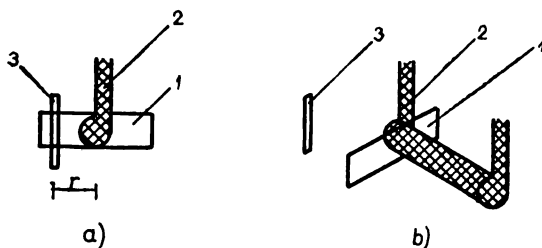
Слика 1 Figure

Схематски приказ лучне коморице: а) пре модификације, б) после модификације. 1 и 9 су графитне електроде, 2 и 8 су водом хлађени метални сегменти, међусобно изоловани, 3 и 7 су плазмена пера, 4 и 5 су изолатори, 6 је лучни стуб, а 10 централни и 11 и 12 су додатни водом хлађени сегменти са узаним правоугаоним отворима.

Schematic representation of the arc device: a) before modification, b) after modification. 1 and 9 are graphite electrodes, 2 and 8 are water cooled metal segments electrically insulated from one another, 3 and 7 are plasma plumes, 4 and 5 are insulators, 6 is the arc column and 10 is a central segment. 11 and 12 are additional water cooled segments with narrow rectangular openings.

У овом раду извршена је даља модификација каскадног лука U-облика, додавањем још једног пара хлађених сегмената са узаним процепима. Задатак ових сегмената са узаним процепима је да разбија тзв. „плазмена пера“, која се јављају при изласку носећег гаса из централне зоне лука, а која су приказана на слици 1а. Ова плазмена пера су у једном раду коришћена и као зона посматрања за квантитативну спектрохемијску анализу<sup>21</sup>. Појава ових пера у емисионој спектрохемијској анализи представља проблем, јер као зона ниже температуре доводи до самоапсорпције у извору, а самим тим и до смањења линеарног опсега аналитичких кривих. У дијагностици плазме

овај проблем је далеко већи, јер појава самоапсорпције доводи до погрешних резултата у мерењу температура, посебно када су у мерења укључене резонантне линије, а самим тим и до погрешне информације о равнотежама у плазми, као и о другим од температуре зависним величинама и процесима. Са овим изузетком (тј. појавом плазмених пера), каскадни лук U-облика је веома погодан за директно мерење радијалне расподеле параметара плазме лучног стуба, јер на разрез спектралног апарата долази радијација емитована из слоја плазме паралелног оси лучног стуба, па поступак Абелове инверзије није потребан. У овом случају висина и ширина разреза спектралног апарата дефинишу ширину и висину посматраног слоја плазме, респективно. Дужина тог слоја плазме једнака је дужини хоризонталног дела лучног стуба. Конструкција лука са додатним сегментима приказана је на слици 1b. Разбијање плазмених пера се врши на тај начин што додатни сегменти имају толико узане процепе да кроз њих може да прође плазма централног дела лучног стуба, али не и плазмена пера, па се она разбијају на зидовима сегмената. Како су процепи на овим сегментима хоризонтални, односно нормални у односу на разрез спектралног апарата, померањем целог лучног извора у правцу процепа, на разрез се пројектују делови плазме на различитим растојањима од осе лучног стуба, односно врши се радијално посматрање. Узајамни положај лучног стуба, процепа додатног сегмента ближег разрезу и разреза спектралног апарата приказан је на слици 2.



Слика 2 Figure

Схематски приказ осветљавања разреза за директно посматрање радијалне расподеле параметара плазме: а) аксијално посматрано, б) коса пројекција. 1 је правоугаони отвор на додатном сегменту ближег разрезу спектралног апарата (у случају модификоване коморице), 2 је лучни стуб, а 3 разрез спектралног апарата.  $r$  је радијус за који се мере параметри плазме.

Schematic representation of illumination of the slit for direct observation of radial distribution of plasma parameters: a) axial view, b) off-axis view. 1 is the rectangular opening of the additional segment closer to the slit of the spectral apparatus (in the case of the modified arc device), 2 is the arc column, and 3 is the slit of the spectral apparatus.  $r$  is the radius for which the plasma parameters are measured.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Да би проверили ефикасност нове конструкције лука за примену у директној дијагностици плазме, вршили смо мерење профила линија натријумовог резонантног дублета: Na I 588,995 nm и Na I 589,592 nm. Мерење је вршено за време распршивања раствора NaCl концентрације 2 mol/dm<sup>3</sup> у лук. Натријум је изабран јер његове резонантне линије имају малу енергију експитације од 2,11 и 2,10 eV респективно, па лако долази до самоапсорпције и реверснои линија.

Као извор једносмерне струје служио је трофазни исправљач, који је давао напон отвореног кола од 300 V. У раду је лук напајан струјом од 6 A, што представља уобичајену вредност у спектралноаналитичком раду. Проток главне струје аргона је био  $3,0 \text{ dm}^3/\text{min}$ , а за добијање аеросола је коришћен агуларни распршивач са комором. Аеросол раствора NaCl је убациван помоћу главне струје аргона у централни сегмент каскадног лука.

Као монохроматор је служио направљени спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss), коме је уместо касете за спектрографску плочу прикључен излазни разрез са фотомултипликатором. Употребљена је оптичка решетка од 650 уреза/mm, која је коришћена у првом реду. Ширина улазног и излазног разреза је била 0,05 mm, што одговара спектралној ширини разреза од 0,04 nm. Коришћен је оптички филтер WG-5 (Carl Zeiss). Фотомултипликатор R 212 (Hamamatsu TV Co.) је напајан помоћу извора стабилизованог напона HNC 2000-10 (Heizinger). За регистровање спектра коришћен је писач са уграђеним појачивачем B1G1 (Carl Zeiss). Пошто постоји радијална расподела емитованог зрачења, на улазни разрез је пројектована зона плазме у којој је најинтензивнија емисија радијације резонантног дублета натријума. Начин пројектовања лика извора на улазни разрез приказан је схематски на слици 2.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

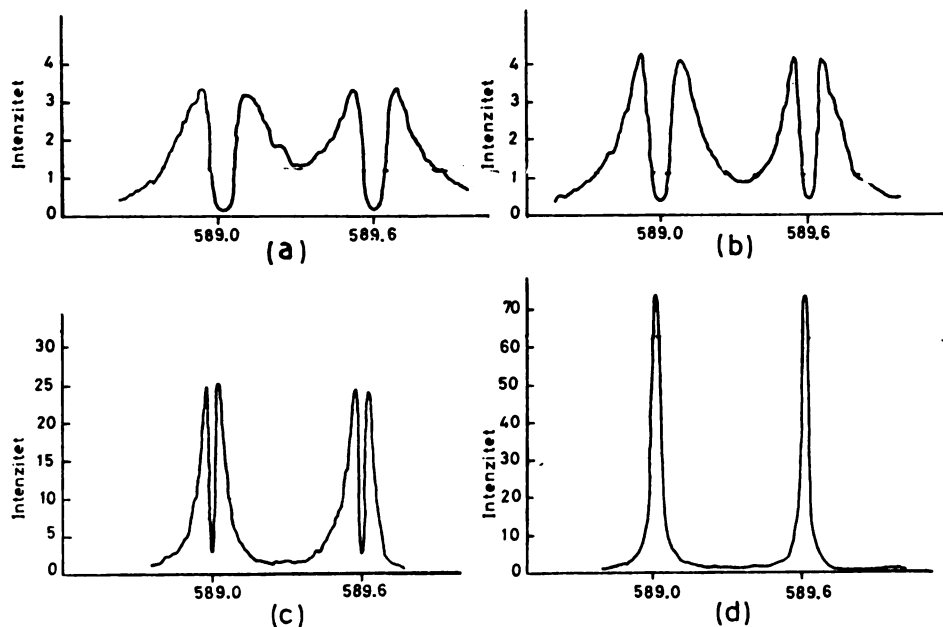
Прво су снимљени профили линија натријума за немодификован лук, а затим за лук са додатним сегментима. У оба случаја прво је на разрез пројектована катодна, а затим анодна страна лука. На тај начин добијена су четири спектрофотограма, приказана на слици 3.

Поређењем спектрофотограма добијених помоћу каскадног лука без додатних сегмената (сл. 3a и 3b) са одговарајућим спектрофотограмима за новоконструисан лук (сл. 3c и 3d), уочава се да је у првом случају реверсност линија израженија, а интензитет мањи. Повећање интензитета код другог лука износи за катодну страну око 7 пута (сл. 3a и 3c), а за анодну страну око 20 пута (сл. 3b и 3d). Са спектрофотограма је уочљиво да се и код нове конструкције лука у случају катодне стране задржава реверсност линија (сл. 3c).

Повећање интензитета и смањење реверсности линија, односно потпуно одсуство реверсности у случају пројектовања лика анодне стране новоконструисаног лука (сл. 3d), може да се објасни разбијањем плазмених пера, у којима је температура нижа од оне у плазми лучног стуба а концентрација непобуђених атома довољно велика да дође до знатне апсорпције радијације у извору. Разлика у понашању катодне и анодне стране, посебно у случају новоконструисаног лука (сл. 3c и 3d), потиче од различитих концентрација натријума у овим зонама лука. Наиме, један део атома натријума ипак успева да прође кроз процепе додатних сегмената и њихова концентрација је већа на катодној страни, где доспевају у облику  $\text{Na}^+$  јона, услед дејства аксијалног електричног поља. При овоме треба имати у виду да је концентрација натријума у овом експерименту била изузетно велика ( $2 \text{ mol/dm}^3$ ), и то било да је реч о концентрацији анализата у емисионој спектрохемијској анализи или концентрацији „термометријских елемената“ у дијагностици плазме.

На основу добијених резултата, може да се закључи да убацивање додатних сегмената за разбијање плазмених пера и пројектовање лика анодне стране лука на разрез спектрометра омогућава директно мерење радијалне расподеле параметара плазме, односно њену дијагностику без коришћења поступка Абелове инверзије.

Поред тога, ови резултати указују и на то да је могуће да се у квантитативној емисионоспектрографској и емисионоспектрометријској анализи (применом новоконструисаног каскадног лука U-облика) користе резонантне линије са малом енергијом ексцитације уз повећање линеарног опсега аналитичких кривих. О овоме ће бити више речи у аналитичком делу овог рада.



Слика 3 Figure

Спектрофотографи линија натријумовог резонантног дублета, Na I 588,995 nm и Na I 589,592 nm, добијени распршивањем раствора NaCl, концентрације 2 mol/dm<sup>3</sup>, у лук: а) немодификован лук посматрана катодна страна, б) немодификован лук посматрана анодна страна, с) модификован лук посматрана катодна страна и d) модификован лук посматрана анодна страна.

Spectrophotograms of the sodium resonance doublet, Na I 588.995 nm and Na I 589.592 nm, obtained by nebulization of NaCl solution, concentration 2 mol/dm<sup>3</sup>, in the arc: a) unmodified arc device cathodic side viewed, b) unmodified arc device anodic side viewed, c) modified arc device cathodic side viewed, and d) modified arc device anodic side viewed.

## S U M M A R Y

## PLASMA DIAGNOSTICS OF U-SHAPED CASCADE ARC UNDER ACTUAL CONDITIONS OF SPECTRAL ANALYSIS. I. CONSTRUCTION OF ARC DEVICE FOR DIRECT MEASUREMENT OF RADIAL DISTRIBUTION OF PLASMA PARAMETERS

NEBOJŠA Z. PAVLOVIĆ and MOMIR D. MARINKOVIĆ\*

*Non-ferrous Metals Works „Đuro Salaj”, V. Vlahovića bb, YU-18000 Niš, Yugoslavia, and \*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade Yugoslavia*

A new construction of a cascade U-shaped arc device is described. The device has additional segments for elimination of plasma plumes. The applicability of the arc device for plasma diagnostics without the Abel inversion procedure was investigated. The investigation was performed by nebulizing a NaCl solution, concentration of 2 mol/dm<sup>3</sup>, in the arc plasma. The results obtained suggest that the arc device is suitable for direct measurement of the radial distribution of plasma parameters.

(Received 18 September 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Angot, „*Compléments de mathématique*”, 5<sup>e</sup>ed. ,Editions de la Revue d’optique, Paris 1965, p. 600
2. H. Horman, *Z. Physik* **97**, 539 (1935)
3. M. M. Prost, *Spectrochim. Acta* **37B**, 541 (1982)
4. H. R. Griem, „*Plasma Spectroscopy*”, McGraw-Hill Co., New York, San Francisco, Toronto, London 1964
5. P. W. J. Boumans, „*Theory of Spectrochemical Excitation*”, Hilger and Watts, London 1964
6. W. Lochte-Holtgreven, Editor, „*Plasma Diagnostics*”, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1968
7. IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **53**, 1913 (1981)
8. Kh. I. Zil’bershtein, „*Spectrochemical Analysis of Pure Substances*”, Adam Hilger Ltd. Bristol 1977
9. H. Maecker, *Z. Naturforsch.* **11a**, 457 (1956)
10. M. Riemann, *Deut. Akad. Wiss. Berlin* **5**, 316 (1963)
11. M. Маринковић, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, Београд 1968
12. M. Marinković, B. Dimitrijević, *Spectrochim. Acta* **23B**, 257 (1968)
13. M. Kliska, M. Marinković, *Ibid.* **25B**, 545 (1970)
14. M. Marinković, V. Bojović, D. Pešić, *Proc. 14th Coll. Spectr. Int.*, Debrecen 1967, Vol. **3**, p. 1181
15. M. Marinković, T. J. Vickers, *Appl. Spectry* **25**, 319 (1971)
16. N. Pavlović, M. Pavlović, *Abstracts 21st Coll. Spectr. Int.* Cambridge 1979, p. 375
17. Н. З. Павловић, *Магистарски рад*, Природно-математички факултет у Београду, Београд 1981
18. N. Z. Pavlović, M. Marinković, *Abstracts 23rd Coll. Spectr. Int. Amsterdam* 1983, *Spectrochim. Acta* **38B**, Supplement, 262 (1983)
19. D. A. Murdick, E. H. Piepmeier, *Anal. Chem.* **46**, 678 (1974)
20. M. Marinković, V. G. Antonijević, *Spectrochim. Acta* **35B**, 129 (1980)
21. W. E. Rippetoe, E. R. Johnson, T. J. Vickers, *Anal. Chem.* **47**, 436 (1975).





## АПСОРПЦИОМЕТРИЈСКА И ФОТОХЕМИЈСКА ИСПИТИВАЊА МЕТОКСИЛОВАНОГ ФЛАВИЛИЈУМСКОГ ЈЕДИЊЕЊА

ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ, ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ,  
ВИДОСАВА М. ГЕОРГИЈЕВИЋ-ВУКАНОВИЋ и ДРАГАН М. АМИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд, Фармацеутичко-хемијска индустрија „Галеника”, ООУР Контрола квалитета, Београд и Пољопривредни факултет, Осјек*

(Примљено 29. септембра 1984)

Спектроапсорпциометријска мерења извршена на флавилијумском једињењу (моносупституисаном у позицијама 7-ОН-групом и 4'-ОСН<sub>3</sub>-групом) могла су поуздано да дефинишу главне индивидуалности овог молекула карактеристичне за одређене области рН вредности. Наша ранија мерења су нам омогућила и разликовање типова тих индивидуалности на основу њихових апсорпционих спектра: катјонске форме у области рН-вредности 1,12—3,30; псеудобазне флавенског типа у области неутралних рН-вредности; док се у јако алкалној средини јавља само један облик анхидробазе. Супституисање 4'-позиције метокси групом завршава ову електрохемијску трансформацију флавенским обликом анхидробазе, без појаве њеног јонизованог облика. Праћење кинетике фотохемијских промена разних структура овог хромофорног система, преко различитих трансформационих реакција, обезбеђивало је податке и о њиховој фотохемијској активности.

Врло значајна и у природи широко распрострањена класа флавилијумских једињења већ је дуже предмет наших истраживања. Неједнакост у реактивности појединих позиција узрок је и различитих трансформационих механизма ових једињења. Изузетна реактивност позиције 7- и 4'- и њихово нијансирање путем запоседнутости различитим супституентима у структури флавилијумског молекула, има велики значај за електрохемијско и фотохемијско понашање овог хромофорног система.

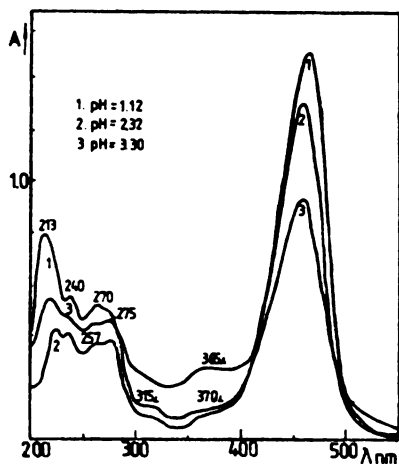
У овом раду је извршено спектроапсорпциометријско испитивање синтетизованог једињења 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум перхлората и дефинисање његових могућих структурних облика у зависности од области рН-вредности. Истовремено су праћене и фотохемијске промене преко различитих трансформационих реакција.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

Флавилијумско једињење 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлорат, које је коришћено у овом раду, синтетизовали смо према једној новијој референцији<sup>1</sup>. После вишеструког прекристалисавања извршили смо контролу његове чистоте одређивањем тачке топљења, *R<sub>f</sub>*-вредности и карактеристичне апсорп-

ције основног максимума<sup>2</sup>. Као растварачи су коришћени Britton-Robinson-ови пуфери константне јонске јачине ( $\mu = 0,15$ ). Мерења апсорпционих спектра су вршена преко Beckman АСТА СIII спектрофотометра у области од 200 до 700 nm. При раду је прво справљан закишељен метанолски раствор овог једињења концентрације реда величине  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, који је имао улогу основног раствора. За справљање осталих раствора узиман је један cm<sup>3</sup> основног и допуњаван до 10 cm<sup>3</sup> одређеним пуферским раствором чиме је обезбеђивана приближна константна концентрација мерених раствора (реда величине  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>).

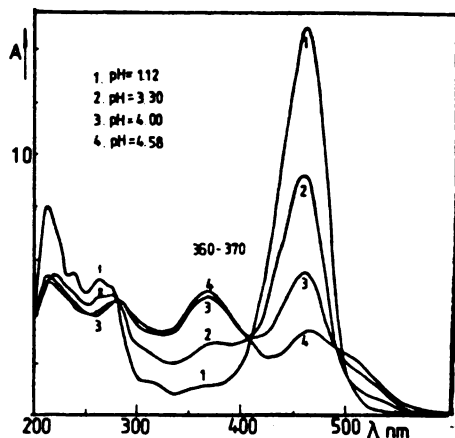
Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум перхлората у киселим растворима показују карактеристичну апсорпцију катјонског облика овог једињења у пуферима рН 1,12—3,30, као што је показано на сл. 1. Она је окарактерисана основним, најдуготаласнијим максимумом код  $\lambda_1 = 456$  nm и превојем код  $\lambda_1 = 365$  nm. Апсорпција у UV-области није карактеристична за катјонски флавилијумски облик овог молекула, већ за његове могуће трансформационе форме о којима ћемо говорити у Дискусији. При повећавању рН-вредности раствора у области од рН = 4,00 до 5,00 (види сл. 2) интен-



Слика 1 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у киселим растворима.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in acid solutions.



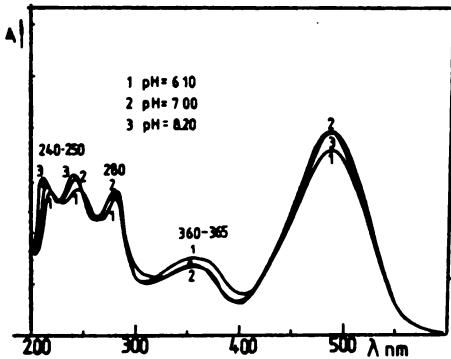
Слика 2 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у растворима следећих рН-вредности: рН = 1,12 — 4,58.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in acid solutions with рН-values: рН = 1.12 — 4.58.

зитетски се смањује карактеристична апсорпција катјонског облика на  $\lambda_1 = 456$  nm уз јављање апсорпционе траке код  $\lambda = 360 - 370$  nm и њено интензификовање са даљим порастом рН-вредности раствора, које је обрнуто сразмерно понашању интензитета на максимуму  $\lambda_1$ . Као доказ узајамности наведених промена, одн. успостављања извесне равнотеже је постојање и изозбестне тачке код  $\lambda_{18} = 410$  nm. Код рН-вредности 4,58 јавља се приметна

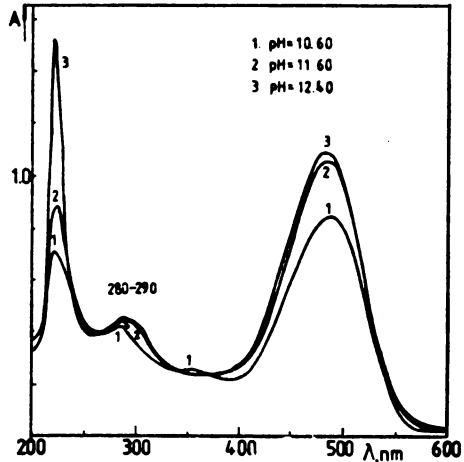
инфлексija на дуготаласном делу основног максимума  $\lambda_1 = 480 \text{ nm}$  која наговештава настајање анхидробазе. Идући ка већим рН-вредностима (од 6,10 до 8,20; вици сл. 3) уочавамо већу промену карактеристичне апсорпције:



Слика 3 Figure

Апсорпциони спектри 7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у приближно неутралним растворима.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in nearly neutral solutions.



Слика 4 Figure

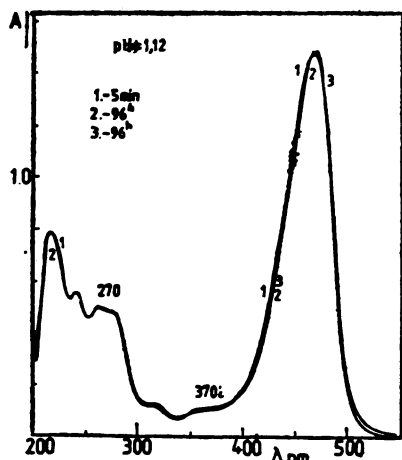
Апсорпциони спектри 7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>-флавилијум перхлората у алкалним растворима.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in alkaline solutions.

основни максимум  $\lambda_1$  трпи изузетан батохромни померај ка  $\lambda = 480 \text{ nm}$ , максимум код  $\lambda \approx 365\text{--}360 \text{ nm}$  се задржава, као и апсорпција у читавој UV-области  $\lambda = 280, 250\text{--}240 \text{ nm}$ , која је у назначеним условима много изражајнија. У изразито алкалној области рН-вредности карактеристична апсорпција се делимично мења: апсорпциони максимум код  $\lambda = 480 \text{ nm}$  остаје непромењен по таласној дужини, уз знатно интензификовање са повећањем алкалности (види сл. 4). Апсорпциона трака код  $\lambda \approx 365 \text{ nm}$  изчезава, а и апсорпција у UV-области је измењена и сведена на две траке  $\lambda = 290\text{--}280 \text{ nm}$ , и  $\lambda = 225 \text{ nm}$  које су интензитетски врло неуједначене.

У циљу проверавања фотохемијског понашања овог једињења у мереним пуферским растворима, испитивали смо горе назначене растворе у функцији времена осветљавања дифузним дневним светлом. Њихове смо спектре поредили са спектрима истих раствора који су били заштићени од дневног осветљавања, одн. који су били у мраку. На сл. 5 су приказани спектри овог једињења у изразито киселом пуферу, рН = 1,12, при осветљавању и неосветљавању у временском интервалу од 5 минута до 96 сати. Као што се са сл. 5 види, спектри означени кривама 1, 2 и 3 су међусобно потпуно идентични. Ово несумњиво указује да ни дифузно дневно осветљавање, нити мрак не ремете стабилност овог молекула у изразито киселој

средини. Ситуација је готово идентична и у јако алкалној средини,  $\text{pH} = 12,40$ , као што је приказано на сл. 6. Ипак су овде уочљиве интензитетске промене, као на максимуму  $\lambda = 490 \text{ nm}$ , тако и на максимуму  $\lambda = 290 \text{ nm}$ . Осветљавањем овог раствора интензитет апсорпције на  $\lambda = 480 \text{ nm}$  се смањује,



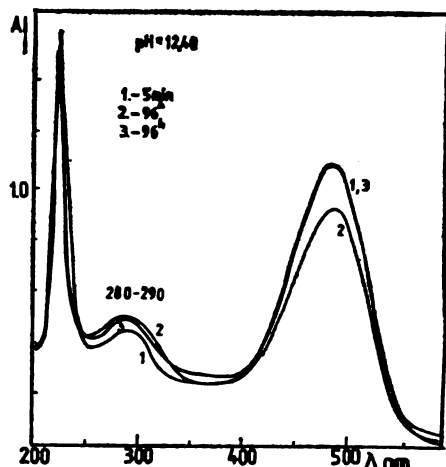
Слика 5 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у киселом пуферском раствору  $\text{pH}$ -вредности 1,12 у функцији времена и осветљавања: крива 1 — непосредно по справљању раствора; крива 2 — при осветљавању; крива 3 — без осветљавања.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>)·ClO<sub>4</sub> in acid solution  $\text{pH}$  1.12: 5 min after the preparation of the solution — curve 1; 96 h in diffuse daylight — curve 2; 96 h kept in darkness — curve 3.

а на  $\lambda = 290 \text{ nm}$  расте, док су код раствора који је стајао у мраку промене само у повећавању интензитета на максимуму  $\lambda = 290 \text{ nm}$ . Код раствора са  $\text{pH} = 3,30$  (види сл. 7) промене су много изразитије и то нарочито код неосветљених раствора. Интензитет максимума  $\lambda_{\text{I}} = 456 \text{ nm}$  се изразито смањује, нарочито код неосветљеног раствора, уз појављивање интензивног максимума код  $\lambda = 370 \text{ nm}$ .

У области приближне неутралности идући од  $\text{pH}$ -вредности,  $\text{pH} = 6,10$  (види сл. 8) и  $\text{pH} = 7,00$  (види сл. 9) промене су врло интензивне:  $\lambda_{\text{I}}$  скоро изчезава уз повећање интензитета  $\lambda_{\text{II}} = 370 \text{ nm}$  које не достиже апсорпцију максимума  $\lambda_{\text{I}}$ . Карактер апсорпције UV-области се доста упрошћава, приликом стајања горњих раствора, било на светлу или у мраку.



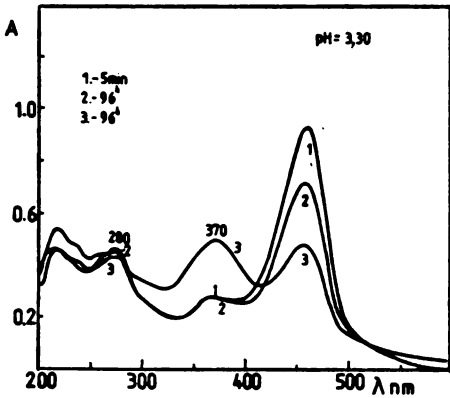
Слика 6 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у алкалном пуферском раствору  $\text{pH} = 12,40$  у функцији времена и осветљавања: крива 1 — непосредно по справљању; крива 2 при осветљавању; крива 3 — без осветљавања.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>)·ClO<sub>4</sub> in alkaline solution,  $\text{pH}$  12.40: 5 min after the preparation of the solution — curve 1; 96 h in diffuse daylight — curve 2; 96 h kept in darkness — curve 3.

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧЦИ

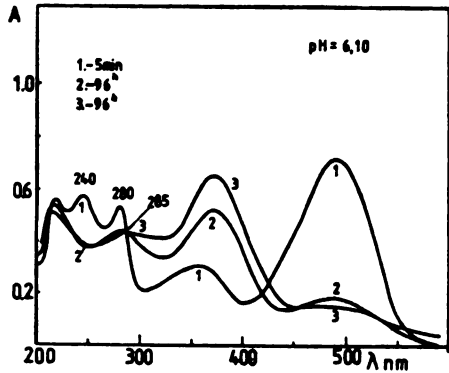
Спектроапсорпциометријска мерења извршена на 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub> флавилијум перхлорату могла су поуздано да дефинишу главне индивидуалности овог молекула карактеристичне за одређене рН-вредности. Катјонски облик овог једињења је нарочито стабилан у киселим растворима вредности рН = 1,12—3,30 уз назначено присуство флавенске псеудобазе изражене преко њене апсорпције у области од 280—240 nm (види сл. 1).



Слика 7 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у пуферском раствору рН = 3,30 у функцији времена и осветљавања: крива 1 — непосредно по справљању; крива 2 — при осветљавању; крива 3 — без осветљавања.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in acid buffer solution pH 3.30: 5 min after the preparation of the solution — curve 1; 96 h in diffuse daylight — curve 2; 96 h kept in darkness — curve 3.



Слика 8 Figure

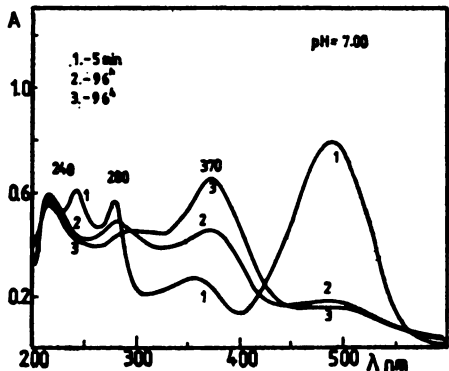
Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у пуферском раствору рН = 6,10 у функцији времена и осветљавања: крива 1 — непосредно по справљању; крива 2 — при осветљавању; крива 3 — без осветљавања.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in the buffer solution pH-value 6.10: 5 min after the preparation of the solution — curve 1; 96 h in diffuse daylight — curve 2; 96 h kept in darkness — curve 3.

Слика 9 Figure

Апсорпциони спектри 7-ОН,4'-ОСН<sub>3</sub>-флавилијум-перхлората у пуферском раствору рН = 7,00 у функцији времена и осветљавања: крива 1 — непосредно по прављању; крива 2 — при осветљавању; крива 3 — без осветљавања.

Absorption spectra of (flavylium-7-OH,4'-OCH<sub>3</sub>) · ClO<sub>4</sub> in neutral buffer solution pH-value 7.00: 5 min after the preparation of the solution — curve 1; 96 h in diffuse daylight — curve 2; 96 h kept in darkness — curve 3.



У области рН-вредности 4,00, 4,58, хишохромни ефекат на апсорпцији катјонског облика на максимуму  $\lambda_1$  и појављивање халконских трака (као што се види на сл. 2) указује на делимично нарушавање флавилијумске структуре и стварања халконске. Апсорпциона трака код  $\lambda = 370-360$  nm је како према нашим радовима<sup>3</sup>, тако и према раду Basso-а и др.<sup>4</sup> поуздан и карактеристичан доказ за настали 2,7-дихидрокси-4'-метокси халкон у који се наш хромофорни систем разграђује (види сл. 2, криве 3 и 4). Томе у прилог иде и изобестна тачка код  $\lambda_{is} = 410$  nm (види сл. 2) као најбољи доказ равнотежне солватохромије између флавилијумске и халконске структуре. Истовремено, она указује и на нестабилност флавилијумске структуре у мање киселим пуферским растворима.

Даље повећање рН-вредности ка неутралној и слабо алкалној средини условљава и појављивање изразитије флавенске псеудобазе. Апсорпционе траке у области таласних дужина од 280 до 240 nm (види сл. 3) су доказ претпоставки, које су биле уобличене и у нашим ранијим радовима<sup>5</sup>. Настајање форме флавенске псеудобазе је дефаворизовано са повећањем алкалности средине.

У алкалној области рН-вредности долази до формирања анхидробазе, процесом депротонације, која показује карактеристичну апсорпцију са основним максимумом код  $\lambda = 490$  nm (види сл. 4), уз ишчезавање апсорпционих трака псеудобазе. Јонизовани облик анхидробазе, који се јавља код 7-ОН, 4'-ОН-флавилијум перхлората<sup>6</sup>, при оваквој супституцији изостаје. Супституисана позиција 4'-метокси групом, као што је то случај код нашег једињења, завршава ову електрохемијску трансформацију одговарајућим обликом анхидробазе.

Постојаност молекула овде проучаваног једињења у посматраним растворима у функцији времена и осветљавања односно неосветљавања раствора је различита. Катјонски облик у јако киселој средини (рН = 1,12) је прилично стабилан под посматраним условима (види сл. 5). Исто се може закључити и за анхидробазни облик али у јако алкалној области рН = 12,40 (види сл. 6) са ипак нешто мањим интензитетским променама. Међутим, код раствора рН-вредности 3,30 (сл. 7), 6,10 (сл. 8) и 7,00 (сл. 9) тренд промена је идентичан, било да су раствори били изложени дневном дифузно светлу, или заштићени. Према приказаним апсорпционим тракама, евидентно је да се ове промене завршавају стабилизованим халконима. Апсорпционе траке транзиентних форми псеудобазе ишчезавају, као што се то види са слика 7, 8 и 9 (криве 2 и 3). Напред изложене промене нам указују да при посматраним условима нису доминантни фотохемијски утицаји, већ пре електрохемијски, тј. протонациони и депротонациони процеси што их условљавају погодне рН-вредности средине. Присуство молекула воде, код слабо киселих, неутралних и слабо алкалних раствора, добија доминантну улогу вршећи квазинеутрализационе реакције катјонског облика флавилијумске хромофоре уз грађење транзиентне форме флавенске псеудобазе и њену брзу дециклизацију у одговарајућу халконску структуру.

Према изложеном можемо закључити да постојање метокси групе у позицији 4'-, поред ОН-групе у позицији 7-, условљава одређене карактеристичне промене одн. трансформацију флавилијумске структуре која се прилично разликује од исте код флавилијумског молекула са ОН-групама

у позицијама 7- и 4'-<sup>6</sup>. То наглашава не само значај позиције 7- и 4'- на трансформациони карактер флавилијумске хромофоре, поред позиције 3- коју је истакао Jurd<sup>7</sup> већ и природу супституената у њима.

Испитивање стабилности овог једињења указује на његову непогодност за коришћење као бојени адитив у одговарајућим прехранбеним производима, па самим тим и недовољну технолошку примену. Известан допринос је ипак у том смеру дат баш због прецизирања нестабилности бојених структура овог молекула управо у оној области рН-вредности која се обично користи у наведеној примени. Међутим, то свакако не умањује значај доприноса разјашњењу реактивности овако супституисаног молекула у контексту наших даљих студија релације структурних трансформација и реактивности супституисаних позиција флавилијумских хромофора преко електронских спектра.

## S U M M A R Y

## SPECTROABSORPTIOMETRIC AND PHOTOCHEMICAL STUDIES OF A METHOXYLATED FLAVYLIIUM COMPOUND

JELISAVETA M. BARANAC, DRAGIŠA Č. SPIRIDONVIĆ, VIDOSAVA M. GEORGIJEVIĆ-VUKANOVIĆ and DRAGAN M. AMIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Quality Control, Galenika-Lekovi, Belgrade, and Faculty of Agriculture, Osijek, Yugoslavia*

Spectroabsorptiometric measurements carried out on the flavylium compound (mono-substituted in the positions 7-OH, 4'-OCH<sub>3</sub>) gave a reliable possibility to define the principal individualities of this molecule characterizing its behaviour in the regions of well specified pH-values. Taking into account our former measurements we were able to distinguish the types of the mentioned individualities by using their absorption spectra: cationic forms in the pH-region 1.12—3.30; pseudobasic forms of the flavenic type in the region of the neutral pH-region. Only one form of the anhydrobase type was found to characterize the region of strongly alkaline media. Thus, the substituted position 4'- with the methoxy group appear to finalize this series of electrochemical transformation by a flavenic form of anhydrobase without any indication of ionized individuality. Following the kinetics of the photochemical transformations of various structures of this chromophoric system through their electrochemical reactions, some useful data of its photochemical reactivity were also obtained.

(Received 28 September 1984)

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Freudenberg, K. Weinges, J. Porter, *Chem. Ber.* **90**, 960 (1957)
2. F. Ch. Werner, *Inauguraldissertation*, Marburg, 1964
3. S. M. Ristić, J. M. Baranac, *Proc. XIV Colloq. Spectrosc. Intern.*, Debrecen 1967, p. 1219
4. H. H. Szamt, A. J. Basso, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3497 (1952)
5. S. M. Ristić, J. M. Baranac, D. Č. Spiridonović, *Proc. XVIII Colloq. Spectrosc. Intern.*, Firenze 1973, Vol. 1, p. 289
6. С. М. Ристић, Ј. М. Баранац, Н. С. Вукелић, Д. Ч. Спиридоновић, *Гласник Хем. дру-*
7. L. Jurd, *J. Org. Chem.* **28**, 987 (1963).





TRACE METAL ANALYSIS OF FRACTIONS OF AN  
D.M.S.O. EXTRACT OF KOSOVA BASIN COAL

NEXHAT M. DACI, ESAT M. HOXHA and GORAN VUJIČIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kosova, YU-38000 Prishtinë, and \*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

(Received 19 March 1984)

A sample of Kosova Basin coal was extracted in an autoclave with DMSO. The yield of the extract after 24 h was 10.2 wt.% of the coal substance. The extract was fractionated by a series of solvents of increasing polarity. After ashing of the extract and its fractions by a wet method (acid digestion) thirteen elements (Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Mn, Cr and Cd) were analysed by atomic absorption spectroscopy. Seven other elements (Al, Ba, Sr, Be, B, Ga and V) were monitored by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The way of bonding of these metals in the coal is discussed.

Coal extraction experiments, carried out at temperatures sufficiently low to prevent thermal cleavage of chemical bonds, lead to the conclusion that the contents of extractable substances in bituminous coals can be quite high. Therefore, a study of the mechanism of coal extraction, as well as identification of extractable substances and their metal analyses, may contribute to the elucidation of significant elements of coal structure<sup>1</sup>. The key to the understanding of the extraction mechanism is inherent in a correlation between solvent properties and their effectiveness in coal extraction, and in the chemical nature of extractable substances.

The effluent gases from coal combustion are known to contain elements that are minor and trace constituents of coal. The emission of the volatile elements is generally due to the vaporization of the elements from coal<sup>2</sup>. It became recently evident that the growing concern over environmental pollution will ultimately require a thorough knowledge of the elements present in coal even in trace amounts. Many trace elements are now being considered not only as potential environmental pollutants, but also as poisons of costly catalysts in certain of the proposed coal gasification and liquefaction schemes<sup>3-5</sup>.

The coal is composed not only of those elements generally considered to be organic (C, H, O and N), which are utilized in converting coal to synthetic fuels, but it is extremely heterogeneous and contains significant quantities of „inorganic“ elements. These elements are associated primarily with individual mineral phases in the coal, but a part of them is associated with individual fragments of coal organic macromolecules<sup>6,7</sup>.

## EXPERIMENTAL

*Instrumentation* — A Perkin-Elmer 370 A model atomic absorption spectrometer was used for determination of concentrations of the following elements: Na, K, Ca, Mg, Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Cr and Cd. The metal concentrations of elements: Al, Ba, Sr, Be, B, Ga and V were determined using a model 35000-C ARL (Applied Research Laboratories, Sunland, Ca.) inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES).

*Sample preparation* — Investigated coal sample in this study was taken from the surface exploited coal mine in Bellaqevc (Belačevac) with following characteristics: moisture content 26.83 wt.%, ash content 26.58 wt.% (on a dry basis), sulphur 1.61 wt.%, oxygen 32.73 wt.%. Among the oxygen functionalities dominate carboxyl oxygen (25.73 wt.%), hydroxyl oxygen (26.91 wt.%) and ethereal oxygen (35.89 wt.%).

Dimethyl sulphoxide (DMSO) extract was obtained in a Sutjeska autoclave. The temperature and pressure conditions of extraction were constant (411 K and 2.5 bar). Typically, 20 g of dried coal samples were mixed with 200 cm<sup>3</sup> of DMSO in brown laboratory reagent bottles and placed in a temperature and pressure controlled autoclave for a constant period of hydrolysis time. After each two hours, the mixtures were separated by filtration, the retained coal portions treated with new portions of DMSO until the period of extraction time of 24 h. The extract solutions were freed from solvent by vacuum distillation. The extract yield amounted to 10.21 wt.% of total organic coal substance.

Separation of the DMSO extract was done by a series of solvents of increasing polarity by a scheme shown in Fig. 1.

*Analyses* — The desolution of the DMSO extract and its fractions was done by a method of wet ashing (acid digestion) to prevent the loss of potentially volatile elements that are part of the coal organic substance. The wet ashing procedure included treatment of the extract and its fractions with a mixture of HClO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> in a 1 : 1.5 ratio (10 cm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> 15 cm<sup>3</sup>) in Teflon beakers. The beakers were placed in a sand bath and the mixture in them evaporated to dryness. This process was repeated according to the amount of treated matter (one to three times) until the total dissolution of it. Into the Teflon beaker than were added 5 cm<sup>3</sup> of HNO<sub>3</sub> the contents transferred to volumetric flasks and made to volume with redistilled water.

## RESULTS AND DISCUSSION

A chemical-class separation of the DMSO extract, and trace metal analyses were done on each fraction after drying and wet ashing, as previously described.

High level of oxygen content in the studied sample of Kosova Basin coal, especially high percentage of carboxyl and hydroxyl oxygens show that this coal present a young type of lignite where the carbonization process is in its beginning phase. Oxygen functionalities may permit some ionic bonding of trace metals in forms of O-Me-O and O-Me-C types of compounds.

Table I contains the analytical results for the concentrations of metals in: benzene soluble, chloroform soluble, ethyl acetate soluble, methanol soluble, water soluble and water insoluble fractions of the DMSO extract.

From the data shown in Table I it can be seen that detectable concentrations were noted for all elements except for (1) Be in all fraction of DMSO extract, (2) V in chloroform, ethyl acetate, methanol and water fractions, (3) Ga in chloroform and ethyl acetate fractions, (4) Pb in chloroform, ethyl acetate and water fractions, (5) Cr in all fractions, (6) Ni in chloroform and ethyl acetate fractions, (7) Co in chloroform and ethyl acetate fractions and (8) Cd in chloroform, ethyl acetate and methanol fractions.

The absence of Pb, Ni, Co and V in fractions of the DMSO extract that were separated by means of polar solvents show that these elements are bound with the hydrocarbon matrix of the coal substance.

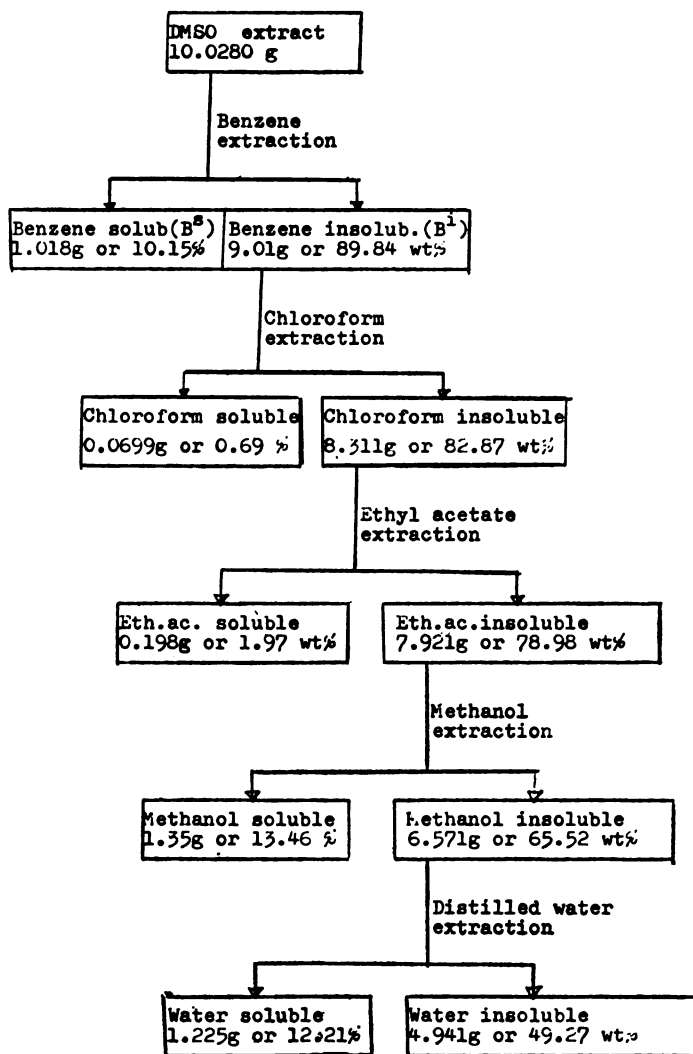


Fig. 1. Scheme of fractionation of the DMSO extract

Very high levels of concentrations of Na, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Ca, Mg, Al, Ba, Sr, and B in fractions of the DMSO extract that were separated by polar solvents point out the possibility of replacing of hydrogen atoms as protons in the carboxylic or phenol hydroxyl groups.

High level of concentrations of Fe, Co, Ni and Ga in the benzene fraction of the DMSO extract show the possibility of their bonding as metal alkyls, metal-chelates, metal porphyrins, metal-carbonyls, metallocenes and arene carbonyls.

TABLE I. Metal analysis data for fractions of DMSO extract

Fractions	micrograms/gram substance									
Benzene soluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	5893	9607	24852	9823	11788	12	7121	1473	1964	1070
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	373	0	13	137	125	49	0	222	821	110
Chloroform soluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	100143	60658	1430	11445	4005	0	61516	21459	1387	0
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	0	0	0	1087	1974	572	0	16452	0	0
Ethyl acetate soluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	959	8838	2626	505	757	0	5050	2525	5050	0
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	0	0	0	303	697	202	0	6616	0	0
Methanol soluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	13703	3852	10592	8740	25185	6	6740	1185	2243	1481
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	77	0	0	3822	1523	244	0	326	74	0
Water soluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	3714	2204	832	12245	8979	0	9387	1796	252	816
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	175	0	8	1469	1678	254	0	1461	702	0
Water insoluble	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni
	1680	14572	3238	3845	24894	7	1922	1659	1026	607
	Co	Cr	Cd	Al	Ba	Sr	Be	B	Ga	V
	121	0	3	971	519	89	0	120	174	24

## ИЗВОД

## АНАЛИЗА МЕТАЛА У ТРАГОВИМА У ФРАКЦИЈАМА ЕКСТРАКТА DMSO ИЗ УГЉА КОСОВСКОГ БАЗЕНА

НЕЦАТ М. ДАЦИ, ВСАТ М. ХОЦА и ГОРАН ВУЈИЋИЋ\*

*Природно-математички факултет, Приштина и \*Природно-математички факултет, Загреб*

Узорак угља Косовског Базена екстрахован је у аутоклаву са DMSO. Принос екстракције након 24 сати био је 10,21%. Екстракт је фракционисан са једном серијом растварача растућег поларитета. Након разарања екстракта и његових фракција једном микром методом тринаест елемената (Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Pb, Zn, Mn, Sr и Cd) анализирано је атомском апсорпцијом. Седам осталих елемената (Al, Ba, Sr, Be, B, Ga и V) одређивани су ICP-AES спектроскопијом. Дискутоване су могућности везивања ових елемената у угљу.

(Примљено 19. марта 1984)

## REFERENCES

1. D. Bodzek, A. Marcec, *Fuel* **60**, 47 (1981)
2. S. H. D. Lee, J. Johnson, J. Fisher, *Ibid.* **59**, 816 (1980)
3. R. R. Ruch, H. J. Gluskoter, N. F. Shimp, *Environ. Geol. Notes, Ill. State Geol. Surv.* **72**, 96 (1974)
4. J. W. Kaakinen R. M. Jorden, M. H. Lawasani, *Environ. Sci. Technol.* **9**, 862 (1975)
5. A. Bailey, *Proc. V. Acad. Sci.* **47**, 46 (1975)
6. H. J. Gluskoter, R. R. Ruch, W. G. Miller, R. A. Cahill, G. B. Dreher, J. K. Kuhn, *Ill. State Geol. Surv., Circ.* **499**, 154 (1977)
7. S. P. Baby, „Trace Elements in Fuel“, Advances in Chemistry Series 141, Am. Chem. Soc., 1975.



## НАСТАВА ХЕМИЈЕ НА БЕОГРАДСКОМ ЛИЦЕЈУ И ВЕЛИКОЈ ШКОЛИ У 19. ВЕКУ

СНЕЖАНА БОЈОВИЋ

*Виша педагошки школа, Душанова 13, 11000 Београд*

(Примљено 12. октобра 1984)

Дат је развојни ток наставе хемије на Лицеју и Великој школи од 1839. године, када је хемија уведена у наставу, па до 1905. године, када је Велика школа прерасла у Универзитет. Читав овај период подељен је у шест краћих раздобља. Свако раздобље обухвата основне високошколске реформе, организацију наставе, анализу програма и уџбеника, практичне радове и опремљеност лабораторије. При истраживању коришћени су следећи извори: архивска грађа, стручни и научни часописи, заоставштине, објављена грађа, дневна штампа и литература.

Хемија у Србији почела је да се развија четрдесетих година прошлог века. За српску хемију специфично је да се прво развила високошколска настава, потом примењена хемија, наука, па средњошколска настава. Овакав развојни ток условљен је историјским и политичким приликама у којима се Србија нашла у првој половини прошлог века. Сам развој високошколске наставе, на који су неоспорно утицале просветне реформе, текао је често мимо спољашњих околности, неравномерно, уз нагле успоне али и дуже периоде стагнације.

Да би се лакше пратио развој наставе на Лицеју и Великој школи, читав период од 1839. до 1905. године поделили смо у следећих шест раздобља: 1839—1853, 1853—1863, 1863—1873, 1873—1894, 1894—1899 и 1899—1905. Ову поделу наметнула је сама динамика развоја. Сваки од ових интервала омеђен је школским реформама изузев петогодишњег периода, 1894—1899, који је због специфичних околности издвојен мимо школских реформи.

### НАСТАВА ХЕМИЈЕ У ПЕРИОДУ ОД 1839. ДО 1853. ГОДИНЕ

Лицеј је отворен у Београду 1838. године у условима који нису били одговарајући за овакву врсту наставе\*. Физика се појавила у наставном програму Лицеја већ 1839. године. У првом периоду развоја Лицеја хемија је предавана у оквиру наставе физике. Баша су је први пут слушали без претходног знања из природних наука, а професори који су предавали нису имали

\* Постојала је само једна петоразредна гимназија која није пружала неко озбиљније образовање па је Лицеј првих година на неки начин допуњавао гимназијско образовање.



одговарајућих квалификација. Због тога је настава физике у првим годинама била сиромашна садржајем, али је већ први програм из физике у себи садржавао и нешто хемије.

У четрнаестогодишњем периоду изменило се пет професора физике\*. У програму сваког од њих хемија је била различито заступљена. На први траг о настави хемије наишли смо у извештају Ђорђа Мушицког министру просвете из новембра 1842. у коме извештава да су „Слушатељи 2ге г. Философије у теченије месеца Октовриа показали у Фисики, а имено у Хемији приличан успех“<sup>1</sup> Но нека хемијска учила поручена су већ новембра 1839. године<sup>2</sup> што говори да је хемија била заступљена у првом програму из физике\*\*. Први сачувани програм из физике који садржи поглавље из хемије јесте из 1846. године, али се по њему предавало од 1843. године. У овом програму који је саставио Јанко Шафарик од укупно девет глава три се односе на хемију:

Део први: Основна хемија. Глава прва: наука о првоосновцима. Глава друга: о хемичком сродству и сложеним телима. Глава трећа: о хемичким пословима и походима, особито изложен је поход врења<sup>3</sup>.

Из програма произилази да је хемија заузимала добар део наставе физике, једну трећину од укупног програма првог семестра. Од посебне важности је треће поглавље које се односи на хемијске „послове“ и указује на важност која се придавала експерименталној настави. На основу осталих сачуваних програма може се сматрати да се првобитни програм у основном садржају није мењао, осим што је прошириван и модернизован. Прва два професора, Арнот и Мушицки, предавала су по истом програму у коме је хемија била мало заступљена. Шафарик је цео програм из физике проширио а посебно је обрадио део који се односио на хемију.<sup>4</sup> Вук Маринковић, постављен за професора 1849,<sup>5</sup> унапредио је наставу хемије и у стручном погледу и проширивањем. Написао је први уџбеник физике на српском језику\*\*\*, у коме је хемијски садржај изложио на 70 страна: обухватио је елементе (56), једињења, хемијске силе, различите хемијске поступке и чак нешто органске хемије. Први пут је хемијска номенклатура почела да добија место у научној терминологији. Овај програм већ представља основу будуће наставе хемије као посебног предмета.

Оно што је од необичне важности за прве кораке у настави хемије јесте експериментална настава. Сачувани су бројни спискови физичких и хемијских учила и захтеви за опремом физичког кабинета. Није могуће са сигурношћу рећи шта је од поруџбина реализовано јер нису сачувани инвентари физичког кабинета, али је веома значајно за оно време прихватање наставе физике и хемије као експерименталне. У списковима из 1839.<sup>6</sup> и 1841.<sup>7</sup> налазе се хемикалије, посуђе и апарати. Чим су пристигле прва учила одвојена је посебна просторија за њихово чување, односно основан је физички кабинет и у оквиру њега будући хемијски кабинет<sup>8</sup>. Године 1843. Шафарик се жалио

\* Константин Бранковић (1839), Антоније Арнот (1839—1841), Ђорђе Мушицки (1841—1843), Јанко Шафарик (1843—1849) и Вук Маринковић (1849—1853).

\*\* Овај списак од 100 учила садржавао је флаше, реторте, кондензатор и десетак хемикалија.

\*\*\* Рукопис је предао 1850, а штампан је 1851. године.

на оскудност у „предметима хемичним“<sup>9</sup> и тражио да се за ову „преважну грану физике“ набави, поред посуђа и хемикалија, збирка хемијских елемената и комплет оруђа за анализе на сувом и мокром путу<sup>10</sup>. Да је ова поруџбина реализована могло би већ да се говори о будућој хемијској лабораторији. Али пошто су три године касније поново тражене исте ствари<sup>11</sup>, сигурно је да се ова училиа још нису налазила у физичком кабинету. До појединих хемикалија и стакленог посуђа професори су лакше долазили, набављали су их у апотеци<sup>12</sup>. Но без обзира колико се од тражених хемијских училиа нашло у Лицеју, само наручивање и навођење потребе за овим стварима из хемије утрло је пут отварању хемијске лабораторије.

Тако се у свом развојном путу од 1839. до 1853. године хемија постепено уграђивала у програм физике, заузимала све већи простор и значај да би се на крају овог периода, 1853. године, издвојила као засебна дисциплина.

### НАСТАВА ХЕМИЈЕ У ПЕРИОДУ ОД 1853. ДО 1863. ГОДИНЕ

На почетку овог периода, 1853. године, извршена је реформа наставе на Лицеју<sup>13</sup>. Отворено је, између осталог, ново Одељење за природне и техничке науке и у оквиру њега основана Катедра за хемију и хемијску технологију. За професора је постављен Михаило Рашковић који је завршио филозофију, рударство, хемијску технологију и металургију<sup>14</sup>.

Доласком Рашковића отпочео је нагли развој хемије. Према наставном плану хемија је предавана на другој години са пет часова недељно, а технологија на трећој години са четири часа недељно. У распореду часова за 1861/2. годину јавља се и „хемичка практика“, понедељком и средом од 14—16 часова<sup>15</sup>.

Први сачувани програм из хемије, хемијске технологије и аналитичке хемије носи датум 1861. године<sup>16</sup>. Акт који је приложен уз програм указује да се он није мењао од 1853/54, односно да је Рашковић предавао по истом програму од доласка на Лицеј. Програм из хемије садржи 24 главе од којих се 18 односи на неорганску а 6 на органску хемију. Неорганска хемија подељена је на општи и посебни део. Општи део обухвата дефиницију хемије, поделу, хемијске силе, структуру кристала, киселине, базе и соли и „справе и хемичне послове“. Глава која носи назив „закон о једињењима стихија са кисеоником“ вероватно се односи на сталност хемијског једињења и стехиометријске законе. Посебни део обухвата кисеоник, водоник, флуор, азот, сумпор, фосфор и арсеник. Затим следе киселине (хлороводонична, флуороводонична и сумпорна), амонијак и његова једињења, угљеник и његова једињења с кисеоником, силицијумом, азотом и водоником. На крају су изложени метали (18). Овај део завршава се поглављем о еквивалентима. Свако поглавље које се односи на одређени елемент почиње с добијањем и особинама тог елемента, а потом следе његова једињења.

За органски део хемије карактеристично је да нигде није изричито поменута подела на биљна и животињска једињења, мада се у целом овом делу програма говори о биљним материјалима. Истакнуто је добијање и пре-

чишћавање следећих једињења: шећера, алкохола, масти и сапуна. Обухваћени су угљени, бојене материје и добијање органских база и киселина\*.

Програм из хемијске технологије обухватио је све познате процесе за добијање метала, грађевинског материјала, индустријских производа и производа из свакодневног живота.

Од изузетног значаја био је програм из аналитичке хемије који говори да је постојао експериментални рад. Обухваћена је хемијска анализа, оруђе за анализе, реагенси за анализе на сувом и мокром путу, растварачи и растварање, таблица по којој су се систематски испитивали елементи, поступци за испитивање талога, база и киселина, метали, реагенси за анализе на сувом путу и анализе сложених тела. Из каснијег периода постоји податак да је Рашковић и на испиту постављао питање из аналитичке хемије.

За оно време а нарочито прилике у Србији, када се у средњој школи природне науке нису предавале, програми су били довољно опширни и стручни и обухватили су све важније хемијске појмове.

Од изузетног значаја за развој наставе хемије а и хемије уопште јесте оснивање лабораторије. Лабораторија је основана већ 1853. године<sup>17</sup> и исте године почела је да се опрема. Сума од 500 талира<sup>18</sup> која се годишње издвајала за све кабинете и лабораторије није била довољна за скупу лабораторијску опрему и на Рашковићево тражење у првим годинама овог периода често су издвајана додатна средства за хемијска учила<sup>19</sup>. Најбројнију и најскупочију опрему лабораторија је стекла 1856. године када је у ову сврху из државне касе издвојено 3.699 форинти<sup>20</sup>. С тим новцем Рашковић је у Бечу поручио око 300 врсти учила (апарата и посуђа)<sup>21</sup>. Исте године хемијска лабораторија добила је једну просторију за чување апарата и једну за чување хемикалија<sup>22</sup>, а у лабораторији су направљени ормани за посуђе<sup>23</sup>. Крајем овог периода у лабораторији се налазило неколико вага, апарат за дестиловање, разне врсте пећи (за загревање, за сагоревање, за топљење), разне врсте лампи, апарат за гасну анализу, кали-апарат, водена купатила, велики број посуђа, кристални модели од гипса, збирка препарата и др.<sup>24</sup> Тако је у првим годинама развоја лабораторија добила бројну, за оно време врло скупочену опрему која је омогућавала разноврсне квалитативне и квантитативне анализе.

Необично важан чинилац у настави хемије био је ученички рад у лабораторији. У 1857. години купљено је 12 столица, а нешто касније и неколико столова и тиме је основано 12 ђачких радних места<sup>\*\*23</sup>. О томе да су ђаци радили у лабораторији указују два документа. У једном акту из 1855. године, који се односи на набавку хемикалија, каже се следеће: „... да се сума на хемијски материјал определи да не би се по скупој цену материјал за опите, радњу ученика и збирку хемијску, из апотеке набављати морао“<sup>25</sup>. У другом документу из 1861. стоји да у хемијској лабораторији може да ради и државни хемичар али „изван часова предавања и практичке радње уче-

\* Подсетимо да се у то време органска хемија тек почела да развија и да се још није била одвојила од неорганске; владала је виталистичка теорија и теорија еквивалената.

\*\* Овај број радних места остао је исти кроз цео 19. век, па и по прерастању Велике школе у Универзитет.

ника<sup>26</sup>. У Европи су ђачке лабораторије тек почеле да се отварају педесетих година прошлог века, а на Великој школи вежбе су постале обавезни део наставе тек законом из 1896. године. Због тога је овако рано увођење ђачких вежби у наставу свакако један од кључних момената у развоју ове науке.

Но без обзира на добар почетак у развоју хемије на Лицеју, мора се рећи и то да крајем овог периода настава хемије није стајала на сасвим чврстом тлу. Целокупно устројство Лицеја из 1853. године није се показало успешним. Нарочито се то запажало на Природно-техничком одељењу на коме се предавао велики број предмета а није се стицала практично никаква стручна квалификација. У пројектима који су се односили на ново устројство школе хемија и хемијска технологија нису се налазиле у наставним плановима<sup>27</sup>. До оваквих пројеката довели су државни и друштвени интереси: требало је стварати административни државни апарат са чиновницима образованим у правној струци: све остале струке биле су од мањег значаја. Но крајем овог периода, можда бар делимично и Рашковићевом заслугом, изменили су се просветни токови и у новом устројству школе хемија је још чвршће уграђена у наставу природних наука.

Тако се у овом првом периоду развоја хемија утемељила у наставни садржај школе и научни живот Србије.

#### НАСТАВА ХЕМИЈЕ НА ВЕЛИКОЈ ШКОЛИ У ПЕРИОДУ ОД 1863. ДО 1873. ГОДИНЕ

Године 1863. Лицеј је прерастао у Велику школу и преселио се у Капетан-Мишино здање. Велика школа добила је три факултета: Филозофски, Технички и Правни. Хемија је предавана на Техничком факултету као општеобразовни предмет али су је слушали и ђаци Правног факултета<sup>28</sup>. Ученици Правног факултета слушали су хемију на првој години (уторком и четвртком од 9—10 сати), а ученици Техничког факултета на трећој (уторком и четвртком од 9—10, и средом од 8—11 сати)<sup>29</sup>. Ђаци Техничког факултета имали су три часа више хемије од ђака Правног факултета и то су вероватно били часови за рад у лабораторији<sup>\*\*</sup>.

Ново устројство школе донело је велики преображај у настави и наставним програмима. Хемију је до 1872. предавао Михаило Рашковић, а од 1872. Сима Лозанић. Нов програм из хемије далеко је опширнији, богатији садржајем и модернији од оног на Лицеју. У време када је Лицеј прерастао у Велику школу измениле су се прилике не само у високошколској и средњошколској настави у Србији него се у међувремену и настава хемије у свету нагло развила. Многе битне поставке, теорије и хипотезе радикално су измењене. Судаћи по Рашковићевом програму сасвим је сигурно да је он пратио развој хемије и да је многе нове садржаје унео у програм. Док је на Лицеју програм из хемије обухватао и неорганску и органску хемију

\* Планирало се да Рашковић, ако се хемија више не буде предавала, држи наставу физике; пред крај овог периода он је неколико година предавао физику.

\*\* Број ђака Правног факултета био је увек преко 50, што је онемогућавало њихов рад у лабораторији.

Цео садржај подељен је на увод, металоиде и метале. Увод је, у односу на ранији програм, проширен и модернизован. Садржи опште појмове о материји, разлику између простих и сложених тела, делљивост материје, и у извесној мери и структуру материје, законе, ознаке за елементе, формуле и поделу елемената. У делу који се односи на металоиде најбројани су сви металоиди и њихова једињења. Метали су подељени на лаке и тешке, дате су њихове физичке и хемијске особине и дејство различитих реагенаса на њих. Следе метални оксиди, соли, киселине и базе и анализе на сувом и мокро-мочу путу. У последњем делу изложени су поједини метали. Лаки метали класификовани су у алкалне, земљано-алкалне и земљане. Код сваког метала наведени су оксиди, соли и друга важнија једињења и на крају реагенси. На крају програма дата је „наука хемијски еквивалентна“ и „теорија атома“. Чињеница да се теорија еквивалентна и атомска теорија налазе једна до друге и то на крају програма указује можда на Рашковићеву колебање између ове две теорије: при предавању он се држао теорије еквивалентна како је то било уобичајено и у добром делу Европе. Програмом су били обухваћени сви важнији хемијски појмови, сви елементи и сва једињења која су се учили и у другим сличним школама. Али начин објашњавања хемијских појава и материје унеколико је заостајао за модерном хемијом. У уводу нема свих хемијских закона а потребан простор није посвећен структури материје. Поред тога у програму се још не налазе нови називи за соли него се употребљавају стари називи који потичу од Берцелијуса. Стари називи задржани су и за оксиде: различити оксиди не називају се бројевима већ додавањем префикса и наставка (оксид, оксидић, пероксидић). Но без обзира на стару терминологију она је јасна и прецизна и не доводи у забуну око назива једињења. Остали термини углавном су се задржали и касније. Сви називи за елементе остали су непромењени: иако су годинама појединци покушавали да измене називе елемената додатком наставка иј, ија или ије (калиј, калија или калије). У погледу назива једињења Рашковићева терминологија је чак била више у духу српског језика него касније Лозанићева. Он је за једињења употребљавао придевске облике (платинин оксид, калијума оксид) док Лозанић то није чинио (натријум-хлорид а не натријума хлорид).

Рашковићев програм из органске хемије није сачуван и не зна се колико и на који начин је предавао. По неким документима може се закључити да се неорганска хемија држала у првом, а органска у другом семетру.

У последњој години овог периода дошло је до промене на Катедри хемије. Уместо умрлог Рашковића за професора је постављен Сима Лозанић<sup>31</sup>. Долазак Симе Лозанића представљао је квалитативан скок у настави хемије. Он се школовао у највећим хемијским центрима оног времена\* где се управо у то време стварала нова хемија, нарочито органска: и он је нова знања донео са собом на Велику школу. Не постоје програми његових предавања, али је он из свих предмета које је предавао написао уџбенике. Из овог периода постоји само уџбеник из неорганске хемије\*\*<sup>32</sup>. Због тога ћемо овде говорити само о том уџбенику.

Садржај програма из неорганске хемије подељен је на општи и посебан део. Општи део представља увод у неорганску хемију и обухвата појмове

\* Две године у Цириху код Вислиценуса и две године у Берлину код Хофмана.

\*\* Рукопис је предао на преглед и оцену 1872, а уџбеник је изашао из штампе 1874. године.

о материји, елементе, једињења, смеше, јединство материје, структуру материје, појам атома и молекула, квантиваленцу, номенклатуру, метарски систем и класификацију. Овај део садржи и неке сасвим модерне приступе хемијским теоријама, преко експеримената (да би се показала разлика између анализе и синтезе, стални запремински однос и др.). Специјални део садржи елементе и њихова важнија једињења. Овај део подељен је на металоиде и метале. Металоиди су разврстани у пет група. Код сваког елемента редослед излагања је исти: где се налази, добијање и особине и сва његова једињења, а на крају сваке групе и одређене карактеристике те групе. Метали су подељени према „квантиваленци“ у шест група. На крају су изложени оксиди, сулфиди, хлориди, бромиди, јодиди и флуориди. Поделу елемената какву је извршио у овом првом уџбенику Лозанић је касније њешто изменио. Чак је и садржај уџбеника па и организација садржаја различита у следећем издању: вероватно се у овом првом уџбенику у извесној мери равнао према Рашковићевом програму. Но оно што треба истаћи у овом програму јесте његов нов квалитет. Суштинска разлика од дотадашњег јесте у новом и динамичном начину на који су изложене хемијске појаве и закони. Поред тога Лозанић није био оптерећен старим теоријама које су се управо тих година замењивале новим (виталистичка, теорија еквивалената). Он је учио код оних који су стварали нову хемију и одмах је и без икакве резерве прихватио нова схватања и уносио их у предавања и уџбенике.

Ако се упореде Рашковићев и Лозанићев програм, не улазећи у њихову суштину о чему смо већ говорили, између њих нема велике разлике. Највећа разлика је у уводу који је код Лозанића много опширнији, садржи модерне појмове о материји, њеној структури и недељивости, садржи метарски систем и спектралну анализу. У Лозанићевом програму има неколико елемената више него у Рашковићевом, али и код Рашковића има неколико елемената које не налазимо код Лозанића. Код Лозанића још нема поделе метала на алкалне, земноалкалне, лаке и тешке, док је Рашковић ту поделу био увео. У броју и врсти једињења такође нема велике разлике. Разлика између ова два програма постоји у терминологији. Лозанић је увео интернационалне називе за соли, киселине и оксиде, и правила за читање сложених једињења. Мада су многи Лозанићу замерали што се сувише чврсто држао немачке терминологије која, примењена на наш језик, често није била граматички исправна и у духу српског језика, односно сложенице нису имале придевски облик, каснији развој хемије, многобројна сложена једињења и сложени језички називи дали су му за право. Његова терминологија била је флуентнија, једноставнија и применљивија. Упоређујући Рашковићеве и Лозанићеве програме односно њихов рад у настави мора се рећи и то да су Рашковићев рад и уопште његова личност на неки начин хендикепирани Лозанићевом појавом. Не само Лозанићево школовање, него и ниво Лозанићеве научне мисли били су изнад времена и прилика у Србији. И да се само по себи ово поређење не намеће, Рашковићев програм могли бисмо да сматрамо сасвим стручним и модерним за време и прилике у природним наукама код нас.

Када је Лицеј прерастао у Велику школу и преселио се у нову зграду и лабораторија је добила нове и веће просторије. У овом периоду она је стекла изглед који је задржала кроз цео 19. век. У лабораторији се налазио велики и био изложен на 3,5 стране, сада је програм раздвојен, а сачуван је део из неорганске хемије изложен на седам страница великог формата<sup>30</sup>.

сто за експериментисање, 10 ђачких столова и 12 столица, 4 мала стола на којима је Рашковић вероватно вршио анализе за државне потребе, два столица на извлачење, сто са дуваљком за топљење стакла, 6 ормана за посуђе, огњиште, „меови с огњиштем“ за топљење стакла, апарат за дестиловање воде с уграђеном фуруном, различите хемијске пећи (сваки сто имао је по једну пећ), лампе, ваге, водена и пешчана купатила и већи број других апарата<sup>33</sup>. Бачка радна места била су снабдевена одређеном опремом и посуђем, а остало се узимало на реверс. Према инвентару из 1865. у лабораторији је било 250 различитих врсти справа и посуђа. Поред тога у лабораторији се налазила таблица елемената с еквивалентним тежинама, збирка елемената, алкалоида и хемијских препарата, спектрална таблица и стручна литература.

Године 1868. основана је хемијска библиотека куповином првих осам књига<sup>34</sup>: касније је сваке године овај број допуњаван одређеним за то средствима.

Тако је у овом кратком десетогодишњем периоду настава хемије имала два успона; на самом почетку, када су на Велику школу уведени нови, опширни и модерни програми, и на крају, када је, доласком Лозанића, у настави хемије дошло до још једног квалитативног скока и када је хемија почела да се предаје по узору на најмодерније програмске садржаје оног времена.

#### НАСТАВА ХЕМИЈЕ У ПЕРИОДУ ОД 1873. ДО 1894. ГОДИНЕ

Крајем 1873. године извршена је реформа наставе на Великој школи<sup>35</sup>. Ова реформа је поред организационих промена донела и ново прегруписавање предмета по факултетима. Хемија је са Техничког факултета пребачена на Природно-математички одсек Филозофског факултета и први пут је предавана као стручни предмет. На другој години у првом семестру предавана је неорганска а у другом органска хемија са по шест часова недељно<sup>36</sup>. На трећој години једно време предавана је и аналитичка хемија са три часа недељно<sup>37</sup>.

Доласком Симе Лозанића на Катедру хемије отпочело је ново раздобље у развоју ове науке што се нарочито осетило после нове реформе која је пружала шире могућности у развоју наставе хемије. Лозанић је највише учинио у настави хемије својим уџбеницима из неорганске и органске хемије, хемијске технологије и превођењем два практикума. Преко ових уџбеника у Србију је ушла модерна хемија скоро у исто време кад и у многе развијеније европске земље. Свако ново издање допуњавао је новим и савременијим теоријама, мењао је систематизацију материјала, усавршавао терминологију, уносио нове садржаје и све друго што је пратило развој ове науке у свету. Пратио је модерна стремљења и мада је био изван хемијских центара, често је нове садржаје прихватао пре својих савременика који су били на извору њиховог стварања.

Први уџбеник Лозанић је написао из неорганске хемије. Прво издање које је изашло 1874. године имало је 411 страна, друго које је изашло 1880<sup>38</sup> имало је 695 страна, а треће из 1893.<sup>39</sup> 787 страна. О првом издању је већ било говора. У друго издање унео је нешто друкчију систематизацију елеме-

ната и нове садржаје. Основна разлика између ова два издања је у општем делу. Цео општи део из прве књиге задржан је у другој, али је унето много нових поглавља од којих се већина односи на кинетичку теорију гасова. Многа поглавља су проширена (поглавље о историјском развоју хемије проширено је од 2 на 35 страна, а о растворима од 8 на 20 страна). Једна од најважнијих новина је природни закон и Менделејејевљев периодни систем елемената. Објашњавајући периодни закон Лозанић је наговестио сложеност атома и законе који ће из тога проистећи. Иако је прихватио периодни систем, при класификацији елемената није га се држао него је елементе класификовао „према величини привлачне силе“.

Треће издање изашло је 13 година после другог. Између другог и трећег издања мања је разлика него између првог и другог. Градиво је у неколико поглавља проширено и унети су елементи који су у међувремену пронађени. Највећа новина у овом уџбенику јесте поглавље из термохемије изложено на 25 страна. Терминологија је била релативно нова област и њено уношење у уџбеник још није било уобичајено. Поглавље о периодном систему је проширено и јаче је наглашена његова важност. Наведено је 68 елемената (у првом 63, а у другом 64) и наговештено је да ће се њихов број „на сваки начин новим проналасцима увећати“.

Уџбеник из органске хемије изашао је 1875.<sup>40</sup> (писан 1872/73. и 1873/74) и 1883. године. Прво издање имало је 580, а друго 1008 страна. Наслов уџбеника гласио је „Хемија са гледишта модерне теорије“. Модерна теорија односила се на структурне формуле које су тек биле почеле да се уносе у уџбенике.\* Први пут код нас органска једињења представљена су као једињења угљеника и сва су систематски изложена. Алифатична једињења класификована су према броју угљеникових атома а не према функционалним групама. Сва једињења која садрже један угљеников атом сврстана су у монокарбониде, са два угљеникова атома у бикарбониде и тако редом до једињења са 30 угљеникових атома. После ових 30 група изложени су угљени хидрати, ароматична једињења (поред бензола и његових деривата убројани су камфор, терпен, смоле, балсами, пиколин базе, алкалоиди, боје, индиго и анималне материје), квалитативна и квантитативна елементарна анализа и физиологија храњења. У првом делу у коме је изложено 30 група карбонида, није свим групама посвећен једнак простор. У првој и другој групи опширно је изложен огроман број једињења. Затим је много мање простора посвећено групама до седме, од седме до једанаесте поменути су само важнији представници, и на крају су поменуте 27. и 30. група. О угљеним хидратима тада се мало знало па ипак је овај одељак опширан. Наводи се више претпоставки које су се показале исправним. Тако се на пример каже да је „врло вероватно да су тела  $C_6H_{12}O_6$  нека врста алдехида које можемо и овако написати  $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$ “. Изложени су сви познати угљени хидрати од којих многих више нема у данашњим уџбеницима. Ароматична једињења била су добро позната и испитана и у књизи им је посвећено преко 120 страна. Сасвим тачно дата је разлика између ароматичних и алифатичних једињења а сам бензол је врло добро окарактерисан. Сва друга једињења за која се није знало где спадају сврстана су у ароматична али је наглашено

\* Примера ради наводимо да у Кекулеовом уџбенику органске хемије из 1868. још нема структурних формула.



да нису ароматична. Терминологија ароматичних једињења скоро је у целости задржана и данас. За неколико сложених једињења формуле су биле погрешне (антрацен, камфор) али су исправљене у следећем издању. Код смола, балсама и каучука не наводе се никакве формуле, а за боје, анималне материје и беланчевине речено је да „нисмо у стању ни просте формуле да поставимо“. При писању овог уџбеника Лозанић се служио познатим уџбеницима оног времена (Кекуле, Пинер, Штрекер, Горуп-Безанец, Наке, Хофман)<sup>42</sup>.

Друго издање органске хемије изашло је 1883. године. Број страна скоро је удвостручен (1008). Распоред материје остао је исти, само су измењени називи појединих поглавља. Сва органска једињења подељена су на масна једињења, ароматична једињења и једињења непознате конституције. У масна једињења сврстана су сва алифатична једињења која су подељена у 30 група према броју угљеникових атома. Лозанић је у уводу уџбеника оправдао овакву класификацију тиме што је погоднија јер се „по њој види поступни развој угљеничних једињења, почев од најпростијих до најсложенијих“ и тиме што је Хофман излагао по истом систему.\* Једињења непознате конституције била су „индиферентна биљна једињења, алкалоиди, жучне киселине и жучне боје и албуминојиди или беланчевине“. У овом делу налази се и поглавље о врењу и реакције органских једињења. Поглавље о физиологији растења је избачено. У самом уводу дато је више примера структурних формула, објашњена је проста и незасићена веза, дате су опште формуле хомологих низова. У односу на претходно издање највише је проширен први део који се односи на алифатична једињења. Тај део обогачен је општим карактеристикама сваке класе чиме је уџбеник много добио у стручности и прегледности. Подела карбонида на групе остала је иста али је унет већи број једињења. Читава класификација прегледнија је од претходне, нарочито је то уочљиво код азотних једињења. Поједине дефиниције су измењене или проширене, код неколико угљоводоника дати су погоднији називи. Угљени хидрати тачно се дефинишу као „алдехидни деривати шестохидроксилиних алкохола“ и први пут су им написане рационалне формуле. Део о ароматичним једињењима није се много изменио с тим што је додат већи број једињења и реакција. Последње поглавље обухвата опште хемијске реакције: овај део рађен је по Бајлштајну.

Уџбеници из неорганске и органске хемије пружили су много више од онога што је настава хемије на Великој школи могла да прихвати. Њихов квалитет и обим обезбедио им је дуговечност: исти уџбеници служили су касније и универзитетској настави. Један од недостатака уџбеника чини нам се да и јесте њихова преобимност односно излагање огромног броја једињења од којих многа немају већу важност и само оптерећују уџбенике, отежавају учење и смањују прегледност. Но за ову опширност постојао је добар разлог. Није било никакве друге стручне литературе па су из њега црпили обавештења и сви они који су на било који начин били повезани с хемијом: уџбеници су заправо представљали малу хемијску енциклопедију. Што се тиче начина излагања материје, описа појединих класа једињења, објашњавања структура, појава и особина и приступа уопште, уџбеници имају велику стручну, научну и педагошку вредност.

\* У Хофмановим уџбеницима јесте извршена класификација према броју угљеникових једињења, али иза тога следи и класификација према хомологим редовима.

Уџбеници из хемијске технологије, њих четири, изишли су 1886, 1892. и 1894. године и носе следеће називе: О води и гориву; Основи металургије: Стакло, керамик, креч, цемент, гипс; и Хемијски производи (неоргански)<sup>43</sup>. И ови уџбеници су са стручне стране сасвим добри и обухватни, врло су приступачни, прегледни, пуни табела и слика.

Одмах по доласку на Велику школу Лозанић је превео и два практикума. Вислиценусово „Упутство за квалитативну хемиску анализу неорганских тела“ (1873)<sup>44</sup> обухвата анализе на сувом и мокром путу изложене на 26 страна. Друго издање изишло је 1879. године, а треће издање је Миливоје Лозанић предао у штампу 1914, али је због рата изашло тек 1924. године<sup>45</sup>. Други практикум, Хофманова „Аналитичка класификација метала и њихове важније реакције“ (1875)<sup>46</sup> садржавао је прегледну таблицу за испитивање елемената. Године 1848. Миливоје Лозанић штампао је и друго издање<sup>47</sup> проширено новим садржајем, али је аналитичка таблица метала била скоро истоветна оној из првог издања. Ови практикуми били су први те врсте у Србији и имали су великог значаја за практични лабораторијски рад. Чињеница да су штампани и много година касније говори да је Лозанић умео да изабере прави уџбеник, практикум који ће бити у употреби, видели смо, преко 50 година.

Лозанићеви уџбеници имају вишеструк значај и за наставу хемије и за српску хемију у целини. Сама појава уџбеника означила је прекретницу у учењу хемије: до тада се учило из бележака и превођењем страних уџбеника што је овој науци умањивало значај и онемогућивало студиозније изучавање. Уџбеници су били врло опширни чак и за данашње појмове, али они нису били намењени само ђацима за учење, већ су морали да замењују стручну литературу која није постојала. Садржаји су били модерни и свеобухватни. Предност над многим, познатијим чак уџбеницима, била је у томе што је Лозанић, с једне стране, био врло критичан и ретко је уносио оно што је још било непроверено, а с друге стране био је врло еластичан, лако је исправљао грешке и у нова издања уносио исправне чињенице. Његова научна интуитивност ретко га је варала и често је пре многих других уносио у уџбенике нове садржаје (атомска теорија, периодни систем, термохемија, структурне формуле). Кроз уџбеничку номенклатуру у потпуности је оформљена српска стручна хемијска терминологија. Уведена су правила и термини којима се и данас служимо. Додајмо на крају да сви Лозанићеви уџбеници, поред велике стручне вредности и савремености у ондашњем тренутку, имају и велику вредност с методолошког, научног и језичког гледишта.

У овом периоду лабораторија се није много изменила, али је модернизована. Број радних места остао је исти (12) али је докупљено још неколико столова за ђачки рад<sup>48</sup>. Године 1875. у лабораторију је уграђена капела<sup>49</sup>, а неколико година касније и у слушаоницу. Године 1883. набављен је апарат за произвођење гаса<sup>50</sup>, смештен је у подрум а инсталације су спроведене до свих радних места. Увођење гаса олакшало је рад у лабораторији, омогућило је боље осветљење и загревање и куповину модерније опреме на гас.

Лабораторија је била отворена преко целог дана и ђаци су у њој радили кад год нису имали предавања. Рад у лабораторији започињао је после завршеног слушања општег дела хемије и полагања првог колоквијума. Најпре

\* Овај практикум Лозанић је превео још јануара 1870, док је учво код Вислиценуса.

су рађене „реакције појединих елемената и хемијских спојева“ по Хофмановом практикуму, а пред крај првог семестра рађене су квалитативне анализе на сувом и мокром путу по Вислиценусовом практикуму<sup>61</sup>. У другом семестру вршене су квантитативне анализе по уџбенику „Anleitung in die quantitative chemische Analyse, 1875—1877, I и II“<sup>62</sup> и уџбеницима Вислиценуса и Класена (Classen). У току даљих студија ђаци који су се и даље интересовали за хемију остајали су да вежбају у лабораторији а њихов рад је најчешће био диктиран Лозанићевим стручним и научним радом.

Године 1875. донет је закон о приправницима или помоћницима<sup>63</sup>, према коме су за приправнике могли да се бирају свршени ученици Филозофског и Техничког факултета који су из већине предмета имали одличне оцене. У пракси су за помоћнике, бар за хемијске, бирани ученици који су још учили Велику школу али су положили испите из хемије. Први помоћник у хемијској лабораторији био је Јован Вулегић (1876—1878)<sup>64</sup>, затим Витомир Младеновић (1879)<sup>65</sup>, Михаило Благојевић (1885—1888)<sup>66</sup>, Милорад Јовичић (1888—1889)<sup>67</sup>, Доброслав Урошевић (1889—1892)<sup>68</sup> и Милан Бајић (1892—1894)<sup>69</sup>.

Двадесетогодишњи период од краја 1873. до почетка 1894. године карактерише се наглим успоном у развоју наставе који се протезао до половине осамдесетих година, а затим једним периодом стагнације до краја овог раздобља. Нагли скок у почетку и убрзани развој у првим годинама овог периода постигнути су доношењем нових програма из свих области хемије а још више појавом уџбеника. Крајем осамдесетих и почетком деведесетих година није дошло до даљег напредовања у настави\*.

#### НАСТАВА ХЕМИЈЕ У ПЕРИОДУ ОД 1894. ДО 1899. ГОДИНЕ

Због нередовне наставе и изузетних околности које су се стекле на Катедри хемије петогодишњи период од 1894. године, када је Сима Лозанић отишао са Велике школе, па до 1899. године, када је Марко Леко изабран за редовног професора, издвојили смо у посебан одељак. У читавом овом периоду настава није држана редовно: или су предавали хонорарни професори (Леко и Лозанић), или привремени наставник (Милорад Јовичић) или се настава уопште није изводила.

Сима Лозанић отишао је са Велике школе јануара 1894. године и Катедра за хемију и хемијску технологију остала је упражњена. Предавања нису држана летњег семестра 1894/95. и зимског семестра 1895/96. године. Маја 1894. године Савет Филозофског факултета, имајући у виду пројект око новог устројства Школе, поделио је Катедру за хемију и хемијску технологију на Катедру за хемију (неорганску и органску) и Катедру за хемијску и механичку технологију (на Техничком факултету)<sup>60</sup>. Сходно овој подели у јуну 1894. године расписан је конкурс за професора хемије и професора хемијске и механичке технологије<sup>61</sup>. Али док је конкурс још трајао донета је нова одлука по којој се Катедра за хемијску технологију одвојила од Катедре за механичку технологију<sup>62</sup>. Због тога је расписан нови конкурс за ове две катедре<sup>63</sup>. Октобра месеца Савет Велике школе вршио је избор за

\* Катедра је остала неподељена, настава није проширена, односно фонд часова није увећан и поред опширнијег програма; на Катедри је био само један професор.

све три катедре (15. 10. 1894). За Катедру хемије изабран је др Марко Лeko. Такође је изабран и професор за механичку технологију, али није изабран професор за хемијску технологију<sup>64</sup>. Иако је Лeko изабран за редовног професора. Министарство просвете није потврдило овај избор и Катедра је остала непонуђена све до краја децембра када је Лeko постављен за хонорарног професора<sup>65</sup>.

Лeko је предавао хемију три семестра према Закону из 1873. године, односно по истом плану по коме је предавао и Лозанић: неорганску хемију у првом и органску хемију у другом семестру. Како није биран и за професора хемијске технологије, овај предмет није ни предаван<sup>66</sup>. Програм који је сачуван из овог периода обухвата зимски семестар 1895/96. године<sup>67</sup> и односи се само на неорганску хемију. Овај програм разликује се од Лозанићевог највише по редоследу излагања уводног и општег дела неорганске хемије, док у укупном садржају готово нема разлике. Програм из органске хемије није сачуван. Вежбе су држане редовно, али није остало забележено по којим практикумима. Лeko је био хонорарни професор и сам није могао да мења програм па је вероватно да су и вежбе држане по истом режиму као у претходном периоду.

За време летњег распуста 1896. године министар просвете извршио је промену професора на Катедри хемије: уместо Лека поставио је Лозанића<sup>68</sup>. Како је ово постављење текло без сагласности Академског савета Велике школе, то је и Лозанић морао да предаје као хонорарни професор<sup>69</sup>. Лозанић је предавао два семестра. Поред неорганске и органске хемије предавао је и хемијску технологију<sup>70</sup>.

Крајем 1896. године донет је нови Закон Велике школе<sup>71</sup>. Предмети су груписани у стручне одсеке, а настава је модернизована. Овом закону претходиле су расправе и договори у факултетским саветима. Факултетске савете сачињавали су редовни и ванредни професори Велике школе, а како на Катедри хемије није било редовног професора то се на унапређењу наставе ништа није учинило. Додуше било је неколико предлога који би умногом унапредили наставу хемије, али нису усвојени. Тако је министар просвете Љубомир Клерић предлагао да се Катедра хемије подели на „анорганску хемију с аналитичком и органску хемију с хемијском технологијом“<sup>72</sup>. Лозанић је предлагао да једна катедра обухвата неорганску хемију и хемијску технологију, а друга органску и „биолошку“ хемију. Поред тога Лозанић је предлагао да се Филозофски факултет подели у три одсека: математички, јестаственички и физички, с тим да се у овом последњем изучавају физика, хемија и минеалогичка<sup>73</sup>. Ови предлози изнети су пред Савете Филозофског и Техничког факултета али ни један Савет их није усвојио<sup>74</sup>. Тако је новим законом хемија остала неподељена. Предавана је на Јестаственичко-хемијском одсеку Филозофског факултета са истим бројем часова као и до тада. Једино је дата већа могућност лабораторијским радовима.

Када је Лозанић напустио Велику школу октобра 1897. године, морао је да се распише нови конкурс за професора хемије: због ступања на снагу новог Закона Лeков избор више није био у важности<sup>75</sup>. До попуњења Катедре министар просвете поставио је за привременог наставника др Милорада Јовичића<sup>76</sup>. Јовичић је предавао више од годину дана, од новембра 1897. до јануара 1899. године. О његовим предавањима нема никаквих по-

датака. Извештаје о свом раду није подносио ни старешини Филозофског факултета ни ректору Велике школе (мада је то била обавеза сваког професора)<sup>77</sup>. Према новом Закону хемија се полагала писмено и усмено у оквиру првог стручног испита, после завршене друге године, а практични део из хемије полагао се у оквиру другог стручног испита после четврте године. Но за време Јовичићевог рада на Катедри хемије практични испит није могао да се полаже јер лабораторија није радила<sup>78</sup>. Неколико докумената указују на чињеницу да се за лабораторију нису издвајала средства што значи да нису могле да се набављају хемикалије<sup>79</sup>. Тако је скоро две године хемија предавана без практичних вежби.

Да би се место на Катедри хемије понунило редовним професором, у децембру 1897. године расписан је конкурс<sup>80</sup>. У одређеном року јавила су се два кандидата: Марко Леко<sup>81</sup> и Милорад Јовичић. Оба кандидата испуњавала су услове конкурса, али ни један није изабран јер није добио потребне две трећине гласова чланова Савета<sup>82</sup>. У току летњег распуста 1898. године конкурс је поновљен<sup>83</sup>. Око избора је било несугласица<sup>84</sup> и конкурс је продужен до краја 1898. године када је за редовног професора изабран Марко Леко<sup>85</sup>. Тако је после пуних пет година настава хемије опет почела редовно да се држи, јануара 1899. године.

У овом периоду први пут је покренуто питање асистента, али ни овај избор није окончан тако да је Катедра хемије остала без асистента када су на свим другим катедрама асистенти изабрани<sup>86</sup>.

Протекли период је несумњиво једини период у развоју наставе хемије када она није држана редовно и када су ђаци учили без лабораторијских вежби. Уз то, због неискоришћених законских могућности из 1896, настава хемије заостала је за другим наукама. Ово раздобље штетило је уграђивању хемије у нову организацију школе, прекинуло је њен напредак и приближавање универзитетском начину учења чему се тих година тежило.

#### НАСТАВА ХЕМИЈЕ У ПЕРИОДУ ОД 1899. ДО 1905. ГОДИНЕ

Последњи период у животу Велике школе био је врло динамичан. Припремало се њено прерастање у Универзитет и на свим одсецима чињене су значајне квалитативне измене у програмима и организацији наставе. На Јестествено-хемијском одсеку наставу хемије држао је Марко Леко. У хемији, за разлику од претходног периода, који је спречио њено напредовање, сада се у доброј мери надокнадило пропуштено и кренуло се даље у њеном приближавању захтевима будућег Универзитета.

После Закона из 1896. рађено је на томе да настава добије још стручнији карактер. Уредбом Филозофског факултета из 1900. године<sup>87</sup> сви предмети на Филозофском факултету подељени су у 11 група, а предмети у оквиру једне групе били су стручни, помоћни и споредни\*. Према овој Уредби хемија је припадала другој групи стручних предмета (са физиком и мине-

\* Стручни али главни предмети полазили су се писмено и усмено на крају последњег семестра; помоћни предмети полагали су се по завршетку предавања; споредни предмети морали су да се слушају али се нису полагали.

ралогијом), а у трећој и четвртој групи налазила се као помоћни предмет. Поред тога хемија је предавана и на првој години Техничког факултета. Хемијска технологија предавана је само на Техничком факултету као стручни предмет на одсеку машинских инжењера. Мада је у наставном плану назначен одређен број часова вежби, вежбе из хемије могле су да се раде сваког семестра.

Из овог периода нема ни једног програма из хемије. О Лековим предавањима и програмима може да се закључује посредно, на основу његових изјава и критика Лозанићевих уџбеника. Са сигурношћу може да се тврди да се његов програм разликовао од Лозанићевог и по садржају, а још више по распореду градива. Није се користио Лозанићевим уџбеницима из неорганске хемије јер је сматрао да поделом неорганске хемије на општи и посебни део „ређају се поједини одељци из хемије сасвим шаблонски“. Он није одвајао општи од посебног дела већ је на „основу експеримената и описивања хемијских појава објашњавао теорије и законе“<sup>88</sup>. Године 1903. отпочео је писање уџбеника из неорганске хемије. Уводни део написао је по Холеману<sup>89</sup> па је сасвим вероватно да је по овом уџбенику и предавао. Позната је и чињеница да је Лека закупуљала физичка хемија: године 1902. боравио је код Оствалда (Ostwald) и узимао часове из физичке хемије код његовог асистента<sup>90</sup>, али није познато колико је од тога уносио у предавања. Што се органске хемије тиче зна се само да је једињења класификовао према функционалним групама а не према броју угљеникових атома.

Првих неколико година Леко је, као и његови претходници, целокупну хемију предавао у два семестра, у првом неорганском а у другом органску хемију. Школске 1903/4. године продужио је предавања на три семестра: неорганску хемију предавао је у првом и до половине другог семестра, када је почињао да предаје органску хемију: предавања из органске хемије завршавао је следеће године у другом семестру. Разлог за овај прекид у предавањима био је што су неорганску хемију у првом семестру слушали и ученици Техничког факултета заједно са ученицима Филозофског факултета<sup>91</sup>. Поред проширења наставе неорганске и органске хемије уведена је и физичка хемија као нов предмет. Године 1903. према Лековом реферату за доцента за физичку хемију на Филозофском факултету изабран је др Милоје Стојиљковић<sup>92</sup>. Исте године Стојиљковић је предавао у првом семестру Јестествено-хемијског одсека атомску теорију и хемијску статистику, а у другом семестру статистику и динамику. Предавања је држао два пута недељно<sup>97</sup>. Уз предавања држао је и лабораторијске вежбе; али физичка хемија није могла да добије засебну лабораторију па су се вежбе држале једанпут недељно у хемијској лабораторији све до 1910. године. Увођење физичке хемије у наставу било је врло напредно и рано за оно време када се физичка хемија тек осамостаљивала као засебна наука, а поготову за прилике на Катедри хемије када су се и неорганска и органска хемија још увек предавале заједно.

Године 1904. Леко је тражио да се одвоји неорганска хемија од органске и да се оснује посебна Катедра за хемијску технологију<sup>94</sup>. У вези с тим, крајем 1904. године предложио је Милорада Јовичића за доцента за органску хемију. Јовичића је једногласно изабрало и Веће Филозофског факултета и Савет Велике школе<sup>95</sup>. Али због предстојећег прерастања Велике школе у Универзитет Министарство просвете није Јовичића поставило за доцента<sup>96</sup>.

Тако је Катедра за хемију неподељена дочекала прелазак на Универзитет и таква остала и много година касније.

Први асистент за хемију изабран је 1900. године. То је био Доброслав Урошевић који је за време студија радио као помоћник код Симе Лозанића, а по завршетку студија предавао природне науке у Гимназији, Вишој женској школи и Грађанској школи<sup>97</sup>. Урошевић је постављен за помоћника, али у актима из 1903. па надаље назива се асистентом<sup>98</sup>. Урошевић је преко целог дана боравио у лабораторији, припремао је растворе, издавао ученицима анализе, контролисао њихов рад и припремао експерименте за Лекова предавања.<sup>99</sup>

У овом периоду измењена је и лабораторија и рад у њој. У раздобљу које је претходило, пет година нису набављене хемикалије и учила и лабораторија је била запуштена. Због тога, прве године док се лабораторија обнављала и преуређивала, ђаци су вежбали у Државној лабораторији која је у оно време била најбоље уређена лабораторија у Србији<sup>100</sup>. Вежбало се једанпут недељно по три сата<sup>101</sup>. Већ следеће године вежбе су држане три пута недељно по три сата<sup>102</sup>, а од 1901. године лабораторија је била отворена преко целог дана<sup>103</sup>.

Почетком 1901/2. године ђаци су вежбали по „упутствима за квалитативну хемијску анализу“ од Шигаднер-Колбе-Абелјанца<sup>104</sup>. Превод овог практикума изашао је из штампе октобра 1903. године. Од 1903/4. вежбало се по практикуму Хабера и Штрекера „Praktische Übungen in der Chemie“<sup>105</sup>. Леко се определио за овај практикум јер се по њему најпре понови „оно што се на предавањима из хемије чуло и видело“ што олакшава стицање лабораторијске праксе будућих наставника хемије у средњим школама којима је потребно не само „да виде огледе на предавањима већ да су у стању и да их сами изврше“.<sup>106</sup> Од 1903. године у лабораторијски рад ушло је и прављење органских препарата: до тада су прављени само неоргански препарати<sup>107</sup>.

Лабораторија је обновљена и преуређена. Последњих година издвајања су огромна средства за њену опрему. Већ 1900/1. године за лабораторију је издвојено 3000 динара што је било три пута више него за остале кабинете, и много више него што је за лабораторију издвајано до тада (1893. издвојено је 1600 динара, 1894. 480 динара, а 1899. 1000 динара)<sup>108</sup>. Године 1903. и 1904. на Леково енергично тражење одвојено је чак 5000 динара<sup>109</sup>. Инвентаре из овог периода нисмо нашли, но најбројнију опрему Леко је набавио за време путовања по Европи 1902. године, по угледу на најбоље опремљене лабораторије оног времена (на пример апарат за екстраховање течности какав је видео код Вислиценуса)<sup>110</sup>.

Године 1901, после електрификације Београда и увођења електричних инсталација у Велику школу, ове инсталације спроведене су у све просторије Хемијске катедре. Крајем овог периода хемијске просторије, изузев слушаонице, налазиле су се у „авлији“ и састојале су се из четири просторије: ђачке лабораторије са 12 радних места, мале лабораторије (професорске), собе за збирке препарата и кабинета за професора хемије<sup>111</sup>. Овакав изглед Катедре за хемију задржала је и после прерастања Велике школе у Универзитет.

Тако је у последњим годинама рада Велике школе дошло до убрзаног развоја наставе хемије (проширење наставе, увођење физичке хемије, избор

асистента, проширење програма из практичних вежби, обнављање лабораторије) што јој је олакшало прелаз на Универзитет.

### ЗАКЉУЧАК

Настава хемије у 19. веку развијала се неравномерно, имала је неколико наглих успона и један период стагнације. Главни продори у настави везани су за четири године: 1853, када је на Катедру хемије дошао Рашковић, утемељио и уобличио наставу и основао лабораторију; 1863, када је Лицеј прерастао у Велику школу, настава проширена и модернизована; почетак седамдесетих година, када су доласком Лозанића уведени нови и савремени садржаји, написани уџбеници и настава достигла европски ниво; и 1899. година, када је доласком Лека изведена још једна модернизација наставе. Нагли пад у настави хемије донеле су деведесете године, када је дошло до заостајања за општим наставним напретком и када је пропуштена прилика да се настава унапреди и крене у корак са осталим природним наукама. У међувремену, између ових пресудних збивања која су обликовала наставу хемије у Србији, у дужим временским интервалима настава се споро развијала и ништа се битно није мењало.

### S U M M A R Y

#### STUDIES OF CHEMISTRY AT THE BELGRADE LYCÉE AND THE GREAT SCHOOL IN THE 19th CENTURY

SNEŽANA BOJOVIĆ

*The Higher Pedagogical School, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia*

The development of chemistry teaching at the Lycée and the Great School in Serbia in the 19th century may be divided into six more or less distinct periods. These periods are caused by school reforms, except the fifth one which is a result of specific circumstances.

In the first period, 1839—53, chemistry was taught at the Lycée to a small extent only, as a part of the course of physics.

In the second period, 1853—63, chemistry as a separate subject was taught at the Department of Science and Mathematics of the Lycée. It was a general education subject. Mihailo Rašković taught both in the theoretical and practical classes. He founded a laboratory and organized practical exercises in it. The following curricula are preserved: inorganic, organic and analytical chemistry and chemical technology. Laboratory inventories exist also.

Chemistry in the third period, 1863—73, was taught at the Technical Faculty of the Great School. It was still a general education subject. M. Rašković lectured till 1872, and Sima Lozanić during the last year. Only the inorganic chemistry curriculum is preserved, as well as laboratory inventories.

In the fourth period, 1873—94, chemistry was lectured at the Department of Science and Mathematics of the Faculty of Philosophy. It was a professional subject. The lecturer was S. Lozanić. He was the author of textbooks on inorganic chemistry (1874, 1880, 1893), organic chemistry (1875, 1883) and four books on chemical technology (1880, 1892, 1894), as well as of a translation of two books on practical laboratory works.

In the fifth period, 1894—99, chemistry was lectured at the Department of Science and Mathematics and from 1896 at the new Department of Natural Sciences and Chemistry of the



Faculty of Philosophy. The classes were not held regularly, with a gap from Jan. 1894 to Jan. 1895. Marko Leko (Lecco) as a part-time professor gave lectures from Jan. 1895 to Aug. 1896. S. Lozanić, also as a part-time assignment, lectured in 1896—97. From this time on lectures were given by Milorad Jovičić up to Jan. 1899. In the last three semesters of this period the students had only oral presentations because the laboratory was closed. The only curriculum preserved from this period is of inorganic chemistry.

The sixth period, 1899—1905, is characterized by the lectures of M. Leko at the Department of Natural Sciences and Chemistry of the Faculty of Philosophy. Very few documents of this period are preserved.

(Received 12 October 1984)

### ИЗВОРИ

1. Архив Србије (даље АС), Фонд Министарства просвете (даље Фонд МП) 1—26/1842, Мушицки министру просвете 2. 11. 1842.
2. АС Фонд МП 554/1839, списак учила од 25. 11. 1839.
3. АС Фонд МП 1—26/1847, програм из физике; Шафарик министру просвете 26. 1. 1847.
4. АС Фонд МП 4—66/1845, Шафарик ректору.
5. АС Фонд МП 50—265/1849. Вук Маринковић, рођен 1806. у Новом Саду, завршио гимназију у Новом Саду, филозофију и медицину у Пешти и Бечу.
6. Вук Маринковић, Начелз физике. За своје ученике а и за самоуке. Београд 1851.
7. АС Фонд МП 5—132/1842, списак од 82 учила
8. АС Фонд МП 5—228/1842, ректор министру просвете 10. 7. 1842.
9. АС Фонд МП 6—547/1843, месечни извештај од 1. 10. 1843.
10. АС Фонд МП 6—12/1844, Шафарик ректору 17. 9. 1844.
11. АС Фонд МП 4—320/1848, Шафарик ректору.
12. АС Фонд МП 4—320/1848, ректор министру просвете и Шафарик ректору 15. 8. 1848.
13. Д(рагољуб) Баралић, Зборник закона и уредаба о Лицеју, Великој школи и Универзитету у Београду. Научна књига, Београд 1967, стр. 26. (даље Зборник).
14. АС Фонд МП 7—77/1855, кондуит листа за 1855; АС Фонд МП 12—488/1872 кондуит листа за 1872; АС Фонд МП 5—14/1853, Платон Симоновић, главни инспектор школа министру просвете 18. 9. 1853; АС Фонд Министарства унутрашњих дела (даље Фонд МУД) 3—147/1855.
15. АС Фонд МП 2—198/1854, распоред часова; АС Фонд МП 10—58/1859; АС Фонд МП 10—1798/1861 и АС Фонд МП 6—1259/1869.
16. АС Фонд МП 10—1798/1861, програм М. Рашковића од 18. 12. 1861.
17. Д. Баралић, Зборник, стр. 34.
18. Д. Баралић, Зборник, стр. 34. и 35.
19. АС Фонд МП 2—249/1865, Панчаћ министру просвете; АС Фонд Лицеја (даље Фонд Л) 498/1854, записник са седнице Лицејског савета од 23. 11. 1853. Фонд Природно-математичког факултета (даље Фонд ПМФ), инвентар лабораторије из 1854.
20. АС Фонд МП 7—21/1856, ректор главном инспектору школа 12. 12. 1854, главни инспектор школа министру просвете 27. 4. 1856. АС Фонд МП 6—150/1856, извештај о раду Лицеја у 1855/56. АС Фонд МУД 5—2—203/1856, Председник Совјета кнезу 27. 7. 1855.
21. АС Фонд МП 5—4/1855, главни инспектор министру просвете 5. 9. 1855. АС Фонд МП 8—21/1856, ректор министру просвете 23. 3. 1856, Александар Карађорђевић министру просвете 2. 4. 1856.
22. АС Фонд МП 3—101/1856, ректор министру просвете 30. 4. 1856. АС Фонд МП 6—150/1856, извештај о раду Лицеја.
23. Фонд ПМФ, инвентар лабораторије за 1857.
24. Фонд ПМФ, инвентар лабораторије за 1857. и 1861.

25. АС Фонд Л 502/1855, записник са седнице од 10. 12. 1855.
26. АС Фонд Л 945/1861, концепт Рашковићевог писма.
27. АС Фонд МП 4—13/1858, Рашковић министру просвете 8. 7. 1857; извештај о раду Професорског савета у 1856/7; АС Фонд МП 10—29/1859, ректор министру просвете 8. 7. 1857. наставни план.
28. Д. Баралић, Зборник, стр. 39.
29. АС Фонд МП 8—1708/1868; АС Фонд МП 2—311/1864, распоред часова.
30. АС Фонд Велике школе (даље Фонд VIII) 13/1867, програм из хемије.
31. АС Фонд МП 9—65/1872, Рашковић умро 3. 10. 1872. АС Фонд МП 11—313/1872, Панчић министру просвете 5. 10. 1872, Лозанић министру 9. 10. 1872, ректор министру 18. 10. 1872. Указ о постављењу потписом Милан Обреновић 7. 11. 1872.
32. „Хемија са гледишта модерне теорије”. Са 44 дрвореза. Израдио Сима М. Лозанић. Први део: Неорганска хемија. Београд, Државна штампарија 1874. Страна 411, 13,5x13.
33. Фонд ПМФ, инвентари лабораторије од 1864—1872.
34. Фонд ПМФ, инвентар књига за 1868.
35. Д. Баралић, Зборник, стр. 52.
36. АС Фонд VIII —/1885, 6. 9. 1885.
37. АС Фонд МП 13—99/1875, распоред часова.
38. „Хемија са гледишта модерне теорије”, Израдио Сима М. Лозанић. Део први: Неорганска хемија. Друго прерађено и увећано издање. Београд. Државна штампарија 1880. Страна 3+695+3, 21x14.
39. „Хемија са гледишта модерне теорије”. Израдио Сима М. Лозанић. Део први: Неорганска хемија. Београд. Краљевско-српска државна штампарија 1893. Треће поправљено издање. Страна 787, 24,2 x 16,5.
40. „Хемија са гледишта модерне теорије”. Други део. Органска хемија. Израдио С. М. Лозанић. Београд 1875. Страна 580.
41. Dr August Kekulé, „Lehrbuch der organischen Chemie”, Erlangen 1866. (treće izdanje).
42. Ad. Pinner, „Repetitorium der organischen Chemie”, Berlin 1872. Strecker, Wialicenus, „Lehrbuch der org. Chemie”, Wiesbaden 1874. A. W. Hofmann, „Einleitung in die mod. Chemie”, Braunschweig 1871. Gogupp, Bezanez, „Hoochemische Analyse”, Braunschweig 1871; „Lehrbuch der Chemie”, Braunschweig 1862.
43. „Хемијска технологија”, Први део: О води и гориву. Израдио С. М. Лозанић. Београд 1887. Издање и штампа краљ. срп. државна штампарија. Страна 176.  
„Хемијска технологија”. Други део: Основи металургије. Израдио С. М. Лозанић. Издање и штампа краљ. срп. државна штампарија. Београд 1887, страна 149.  
„Хемијска технологија”. Трећи део: Стакло, керамика, креч, цемент, гипс. Израдио С. М. Лозанић, проф. У Београду 1982. Издање и штампа краљ. срп. државна штампарија. Страна 117.  
„Хемијска технологија”. Четврти део: Хемијски производи (неоргански). Израдио С. М. Лозанић. Издање и штампа краљ. срп. државна штампарија. У Београду 1894. Страна 170.
44. „Упутство за квалитативне хемијске анализе неорганских тела”. Израдио по Ј. Вислиценусу С. М. Лозанић. У Београду. У Државној штампарији 1873. Страна 26, 18x11,8.
45. „Квалитативне хемијске анализе”. Трећи део. Упутство за квалитативну хемијску анализу од проф. С. М. Лозанића, треће издање од професора М. С. Лозанића. Графички завод „Макарије”, А. Д. Земун—Београд 1924.
46. „Аналитичка класификација мјетала и њихове важније реакције”. Саставио за своју лабораторију А. В. Hofmann, професор хемије на Универзитету у Берлину. Посрбио С. М. Лозанић, професор хемије на вел. школи у Београду. Штампана и издање државне штампарије 1875. Страна 51.
47. А. В. Hofmann, „Аналитичке реакције и упутство за квалитативну анализу”. Издао С. М. Лозанић професор Велике школе. Друго издање М. С. Лозанић професор Универзитета. Просвета, издавачко предузеће Србије, Београд 1948. Страна 78.
48. Фонд ПМФ, инвентар лабораторије за 1876. и 1882.
49. АС Фонд VIII 74/1873, молба министру грађевине од 9. 10. 1873. АС Фонд VIII 54/1875, ректор министру, јуна 1875. Фонд ПМФ, инвентар лабораторије за 1875.

50. Фонд ПМФ, инвентар лабораторије за 1883.
51. А. Станојевић, Стогодишњица рођења С. М. Лозанића, *Гласник Хемиског друштва Београд* 12 (1947).
52. R. Fresenius, "*Einleitung d. quant. chem. Analyse*," Braunschweig 1875.
53. Д. Баралић, *Зборник*, стр. 64.
54. АС Фонд ВШ 119/1875, Вулегић Академијском савету 23. 9. 1878.
55. АС Фонд МП 4—2/1879, ректор министру просвете 12. 4. 1879.
56. АС Фонд ВШ 8/1885, ректор министру просвете 10. 1. 1885.
57. АС Фонд ВШ 418/1889, записник са седнице Акад. савета од 14. 1. 1889.
58. АС Фонд ВШ 418/1889, записник са седнице Акад. савета од 20. 10. 1889.
59. АС Фонд ВШ 1449/1892, записник са седнице Акад. савета од 21. 10. 1892. АС Фонд ВШ 1620/1894.
60. АС Фонд МП 60—142/1897, ректор министру 31. 5. 1894.
61. АС Фонд МП 60—142/1897, конкурс расписан 9. 6. 1894, рок пријављивања до 1. 9. 1894.
62. АС Фонд МП 60—142/1897, старешина Техничког факултета ректору 19. 9. 1894.
63. АС Фонд МП 60—142/1897, конкурс од 21. 9. 1894, рок пријављивања до 10. 10. 1894.
64. АС Фонд МП 60—142/1897, министар ректору 15. 10. 1894; извештај Акад. савета од 15. 10. 1894. АС Фонд МП 42—124/1896, министар просвете ректору 18. 11. 1896.
65. АС Фонд МП 60—142/1897, министар просвете Министарском савету 30. 12. 1894; АС Фонд ВШ 3/1895, министар ректору 1. 1. 1895.
66. АС Фонд ВШ 2194/1896, старешина Техничког факултета ректору 12. 1. 1896.
67. АС Фонд ВШ 1708/1895, програм из неорганске хемије за први семестар 1895/96 године.
68. АС Фонд ВШ 828/1896, Лозанић министру просвете 1. 8. 1896; министар просвете ректору 5. 8. 1896.
69. АС Фонд ВШ 828/1896, ректор Жујовић министру просвете 7. 9. 1896. АС Фонд МП 1—87/1897, министар просвете ректору 14. 9. 1896.
70. АС Фонд ВШ 439, 440, 530/1896.
71. Д. Баралић, *Зборник*, стр. 77. и 81.
72. АС Фонд МП 42—124/1896, министар ректору 18. 11. 1896.
73. АС Фонд ВШ 1977/1896, Лозанић ректору 25. 11. 1896.
74. АС Фонд ВШ 1977/1896, старешина Техничког факултета ректору 1. 2. 1897. старешина Филозофског факултета ректору 8. 2. 1897.
75. АС Фонд МП 60—142/1897, министар просвете ректору 23. 1. 1897. АС Фонд МП 35—25/1897, ректор министру 18. 2. 1897.
76. АС Фонд МП 35—25/1897f министар ректору 22. 10. 1893; ректор министру 27. 10. 1897, министар директору Друге београдске гимназије 10. 11. 1897.
77. АС Фонд ВШ 2519/1899, извештај о раду Јест. хемијског одсека.
78. АС Фонд ВШ 2362/1898, старешина Филозофског факултета ректору 17. 9. 1898.
79. АС Фонд ВШ 2148/1898, АС Фонд ВШ 1426/1898, извештај о раду Филозофског факултета од 4. 7. 1897. ШШШ
80. АС Фонд МП 5—26/1899, конкурс расписан 10. 12. 1897, важи до 10. 3. 1898.
81. АС Фонд МП 55—140/1898, Леко министру просвете 9. 3. 1898.
82. АС Фонд МП 5—26/1899, министар ректору 11. 3. 1897, ректор министру 13. 4. 1897.
83. АС Фонд МП 5—26/1899, старешина Филозофског факултета ректору 30. 6. 1898; АС Фонд МП 55—140/1898, конкурс расписан 24. 8. 1898, важи до 24. 9. 1898.
84. АС Фонд МП 55—140/1898, Леко министру просвете 9. 10. 1898, Јовичић министру просвете 9. 10. 1898. АС Фонд МП 46—175/1898, министар ректору 23. 10. 1898. АС Фонд ВШ 2737/1898, старешина Филозофског факултета ректору 28. 10. 1898.
85. АС Фонд ВШ 2737/1898, старешина Филозофског факултета ректору 28. 10. 1898.

- АС Фонд МП 55—140/1898. АС Фонд ВШ 3098/1898, ректор министру просвете 26. 12. 1898. АС Фонд ВП 5/1899, указ о постављењу од 1. 1. 1899.
86. АС Фонд МП 39—69/1902. ректор министру 31. 1. 1897. Леко министру унутрашњих дела 19. 3. 1897, министар унутрашњих дела министру просвете 26. 3. 1897.
87. Д. Баралић, Зборник, страна 125. и 140. АС Фонд МП 13—17/1900.
88. Записник Српског хемиског друштва са 50. састанка од 21. 4. 1905. стр. 4—10.
89. Оставштина породице Леко, дневник Марка Лека (даље дневник М. Лека) из 1903.
90. Дневник М. Лека из 1902. АС Фонд МП 5—18/1902, Леко министру 7. 1. 1902. и 12. 2. 1902, министар Министарском савету 12. 2. 1902.
91. Просветни гласник за 1904, стр. 663—683. Записник Српског хемиског друштва са 51. састанка од 14. 5. 1905, стр. 6.
92. АС Фонд ВШ 3—218/1903, записник са седнице.
93. Просветни гласник за 1904, стр. 712, извештај о раду Велике школе у 1903/4.
94. Записник Српског хемиског друштва са 51. састанка од 14. 5. 1905, стр. 6—8.
95. АС Фонд МП 3—18/1904, Леко ректору 10. 10. 1904. Савет Филозофског факултета вршио избор 22. 10. 1904, а Академијски савет Велике школе 9. 11. 1904.
96. АС Фонд МП 3—18/1905, министар ректору 20. 1. 1905.
97. АС Фонд МП 59—113/1904, Леко ректору 28. 7. 1900, министар ректору 28. 8. 1900. АС Фонд МП 8—56/1902. АС Фонд МП 7—74/1912.
98. АС Фонд МП 4—79/1903.
99. Дневник М. Лека.
100. АС Фонд МП 11—60/1899, Леко министру 19. 3. 1899, министар ректору 26. 3. 1899. Извештај са седнице Јестаст. већа од 30. 3. 1899. и седнице Филозофског факултета од 29. 3. 1899, министар ректору 8. 4. 1899.
101. АС Фонд ВШ 2630/1899, распоред часова.
102. АС Фонд ВШ 6—1354/1900, распоред часова.
103. АС Фонд ВШ 7—8/1902, распоред часова.
104. Дневник М. Лека.
105. АС Фонд МП 32—89/1903, Леко министру 6. 8. 1903. Књига изашла у октобру 1903. у 500 примерака.
106. Записници Српског хемиског друштва са 54. састанка од 15. 10. 1905. стр. 8.
107. АС Фонд ВШ 4—218/1903. АС Фонд ВШ 1—61/1904, Леко старешњим Филозофског факултета 5. 1. 1904.
108. АС Фонд ВШ 1—83/1900. АС Фонд ВШ 3—407/1901.
109. АС Фонд МП 57—1/1903, Леко министру 17. 5. 1903. АС Фонд ВШ 2—52/1904 распоред буџета.
110. Дневник М. Лека.
111. АС Фонд ВШ 4—1357/1900. АС Фонд ВШ 4—699а/1900, инвентар Велике школе.



## ПОВОДОМ ПЕДЕСЕТ ГОДИНА ИЗЛАЖЕЊА ГЛАСНИКА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

Овом свеском часопис Српског хемијског друштва, Гласник, завршава своју 49. годину излажења. Пред јубиларним датумом осврћуемо се на његов историјат, место у науци и струци, као и значај за развој хемије у Србији у мери у којој су очувани архивски материјали.

Хемија се огласила стручним публикацијама тридесетак година пре излажења првог броја Гласника али је сигурно да је континуирана периодика стручних а и почетак научних радова везана за Гласник. Први број Гласника Српског хемијског друштва изашао је 1930. године. После десет година рат је прекинуо издавање да би 1946. године Гласник наставио са излажењем све до данашњих дана.

Чланови Српског хемијског друштва, основаног 1897. године, стручне чланке из хемије штампали су 1898. и 1899. године у „Наставнику”, листу професорског друштва. Почетком 1899. Друштво је објавило посебан билтн под именом „Записници Српског хемијског друштва”. Од 1899. до 1906. године изашло је 11 бројева ових записника. Године 1906. престало је излажење Записника а 1914. године објављен је у „Наставнику” извештај М. Стојиљковића за период 1904—1906.

У годинама после првог светског рата рад Српског хемијског друштва био је замро. Тек 1927. године Друштво је обновљено, али је „проширило делокруг рада на целу земљу” и променило назив у Хемиско друштво Краљевине Срба, Хрвата и Словенаца. Рад је почело у Београду, а после извесног времена образована је и Загребачка секција Друштва. Године 1928. Загребачка секција издвојила се из Хемијског друштва Краљевине Срба, Хрвата и Словенаца и наставила да ради самостално као Југословенско хемиско друштво, а Хемиско друштво Краљевине Срба, Хрвата и Словенаца променило је име у Хемиско друштво Краљевине Југославије.

У статуту Друштва, који је усвојен јануара 1927. године, неколико чланова односи се на стручни часопис. У члану 5, који се бави начинима остварења задатака Друштва, каже се да ће се ово постићи, поред осталог, „издавањем заједничког стручног часописа”. Још три члана ових правила односе се на издавање часописа. Чл. 34: „Главна управа има да се брине о издавању стручног часописа као органа друштва”. Чл. 35: „О уређивању и издавању часописа друштво ће направити посебан привилегијат”. Чл. 36: „Стручни часопис штампале се у месту где Главна управа нађе да је најповољније за интересе Друштва. Сви чланови уређивачког одбора не морају бити из места где се часопис штампа, већ могу општити писмено”. Часопис Српског хемијског друштва, Гласник, основан је три године после излажења ових правила. Но исте године када је обновљено Хемиско друштво почело да ради, објављивали су се и хемијски радови. Прве две године, 1927. и 1928. радови су публиковани у заједничком часопису за хемију и фармацију, „*Архив за целокупну хемију и фармацију*”, који је излазио као додатак „*Гласу айдишкарска*”, часопису Српског апотекарског друштва. Часопис су уређивали А. Лeko, П. Јовановић и М. Мокравац, као и ранији уредник „*Гласа айдишкарска*”, М. Мирковић. Прве две године изашле су три, а следеће, 1928. једна свеска. Већ 1929. часопис се одвојио од „*Гласа апотекарства*” и почео да излази самостално под именом „*Анали хемије и фармације*”. Изашао је само један број јер је 1930. године Хемиско друштво покренуло своју стручну публикацију, *Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије*. Уређивање часописа поверено је *Николи Пушину* (1875—1947). Он је био главни уредник Гласника све до почетка рата. Први редакциони одбор изабран је 25. 3. 1930. године. Поред Пушина, као главног уредника, у одбор су ушли Александар Лeko (1890—1982), Петар Матавуљ (1890—1948), Павле Јовановић (1893—1952), Момчило Мокравац (1899—1967) и Панта Тутунџић (1900—1964). Године 1931. поред Пушина, редакциони одбор сачињавали су Александар

Леко, Фран Бубановић, Влада Николвић и Фран Подбрежник. Следеће, 1932, изабран је и помоћник уредника, Р. Живадиновић, док се остали чланови нису мењали. Године 1933, поред Пушина и Живадиновића, у одбор је уз Бубановића и Лека ушао и М. Самец из Љубљане. Следеће две године, 1934. и 1935. чланови одбора нису се мењали, а 1936. додат је још један члан, се-кретар, Ђорђе Димитријевић.

Како је 1930. године дошло до преговора око поновног спајања београдског и загребачког Друштва, предложене су измене дотадашњих правила

Књига 1.

1930.

Свеска 1.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА Краљевине Југославије.

Bulletin de la Société Chimique du  
Royaume de Yougoslavie.

Уредник Проф. Н. ПУШИН.

Редакција: Београд, Топличин Венац, 21 А.

## САДРЖАЈ:

	Стр.
1. Александар Леко и Властимир Ивковић: О кондензационом продукту између хинолинске киселине и орто-фенилен-диамина . . . . .	3
2. N. A. Pušin i L. Sladović: Ravnoteža u binarnim sistemima, koji su sastav- ljeni od krezola i amina . . . . .	11
3, Dr. Stanko S. Miholić: Kemijska analiza alkaličnih kiselica u Donjoj Kostrivnici . . . . .	25
4. Др. М. Ст. Мокрањац: Једна нова реакција езерина и њена примена . . . . .	41
5. Панта С. Тутунџић: Галваноелектрично квантитативно одређивање метала . . . . .	47
6. Иж. П. Христић: О числој шалитри и производњи јода . . . . .	54
7. Из секције Београд.	

Друштва. У заједничком предлогу правила два члана односила су се на стручни часопис. Чл. 26: „Главна управа има да се брине о уређивању стручног часописа као орган Друштва”, и чл. 27: „О уређивању и издавању часописа друштво ће направити посебан правилник”. Нисмо могли да утврдимо да ли је постојао правилник о издавању Гласника, али из архивске грађе Српског хемијског друштва сазнајемо да су нека правила постојала. Поред тога што је Гласник био стручни часопис Хемијског друштва, он је уједно био и „стручни часопис Унивезитета у Београду за чисту и примењену хемију”. У њему су могли да се штампају „сви чланци из ма које области хемије а који имају било научног било техничког интереса”. Радови су могли да се пишу само на српском и словеначком, а резимеи на страном језику. Редовни чланови Друштва добијали су Гласник бесплатно, с тим што је уписница у Друштво износила 20 динара, а годишња чланарина 100 динара. Годишња претплата за оне који нису били чланови Друштва износила је 120 динара (једно краће време 250 динара). Сваки број Гласника штампао се у 500 примерака, величине 4—4,5 штампана табака. Радови који су се штампали у Гласнику реферисани су у енглеским, француским и немачким часописима.

Прве године излажња, 1930, изашле су само две свеске Гласника на укупно 138 страница. Садржавале су 11 оригиналних научних радова и један „референтног карактера”. Од укупно 12 чланака осам је припадало београдским хемичарима, три загребачким и један љубљанском. Издавањем прве две свеске Гласника утрошена су била сва новчана средства углавном заснована на „чланским улозима”. Да би се обезбедила средства за даље излажње часописа редакциони одбор предложио је следеће мере:

- 1) Да се у Друштву привуче што већи број чланова;
- 2) Да се за нечланове повећа претплата на 250 динара годишње и да се постара да се што већи број института научног и стручног карактера, као и државних и приватних институција претплати на лист;
- 3) Да се обрати са молбом за материјалну помоћ Министарству просвете, Фонду Луке Беловића, Индустијској комори, Апотекарској комори и другим институцијама које су у вези са хемиским знањем.

Предузете мере уродиле су плодом. Исте године добијена је помоћ од Београдске индустријске коморе (5000 динара), Дрогерије Мишковић (500), Дрогерије ИЗИС (500) и Управе апотекарске коморе (500). Поред редовних чланова на часопис се претплатило и већи број државних и приватних институција. У почетку је годишња претплата износила 250 динара, али је касније смањена на 125 па на 120 динара. Од 1931. године Гласник је излазио тромесечно — сваке године штампане су четвори свеске.

Редакција Гласника била је врло упорна у настојању да Гласник стекне што већи број читалаца. Тако је, на пример, директору фабрике за производњу шпиритуса и алкохолних пића из Сиска, који је у први мах одбио да се претплати на часопис, редакција написала следеће: „... Циљ је Хемијског Друштва да свим својим силама припомогне, како би се у нашој земљи једна тако важна грана природних наука као што је ХЕМИЈА (а чија је примена у индустрији без сумње од врло велике важности), што више неговала, односно унапређивала. Само се по себи разуме да Хемијско Друштво не тражи издавањем „Гласника” никакву материјалну корист, већ се брине само за ширење хемиског знања у нашој земљи. За то је најбољи доказ, да сви сарадници „Гласника”, редактор и сав редакциони одбор раде без никакве награде. Ваше предузеће које важи за једно од највећих те врсте у Југославији, без сумње да је запослило и извесан број гт хемичара. Имајући у виду горе изложене циљеве Хемијског Друштва, редакција није смела да пренебрегне своју дужност, мада и без претплате, а да не стави на расположење вашој гт хемичарима скоро једини наш научни часопис...”

Јуна 1931. године започела је размена Гласника за познате стране часописе. Понуда за размену часописа послата је на следеће адресе: Chemical Society-London, Indian Chemical Society-Calcutta, Nederlandsche chemische Vereenigen-Amsterdam, Kemisk Forening-Kobenhavn, The Faraday Society-



-London, The Biochemical Society-London, Sociedad Espanola de Fisica y Quimica-Madrid, Asociacion Quimica Argentina-Buenos Aires, American Chemical Society-Ohio, Руском физико-хемијском Обштеству-Лењинград. Размена часописа отпочела је исте године. Следеће године сарадња је проширена на још нека страна и наша друштва, док су поједина Друштва сама нудила размену часописа (Societatea Romana de Stiinte-Bucuresti, Chinese Standard Committee, The Patent Office Library-London, Deutsche Chemische Gesellschaft-Berlin).

У години 1931. Гласник је могао да се штампа захваљујући дотацији коју је друштво примало од Фонда Луке Беловића-Требњица. Изашле су четири свеске са „18 оригиналних научних радова, 3 реферата, 3 некролога и једним пригодним чланком поводом педесетог рођендана проф. М. Самца, на укупно 246 страна“.

Следеће, 1932. године, за штампање Гласника помоћ је добијена субвенцијом из Фонда Луке Беловића (15.000) и Министарства просвете (3.600), претплата на Гласник (1.050), чланским улозима (8.555), прилогом добијеним од Дрогерије Мишковић (650) и Апотекарске коморе (400). Од те, 1932. године, у заглављу Гласника редовно се наглашава: „штампање ове књиге омогућено је благодарећи материјалној помоћи фонда Луке Беловића-Требњица“.

Највећи број радова изашао је у 1932. и 1933. години, 23 рада 2 некролога и 1 извештај на 232 стране односно 26 радова, 2 извештаја и 1 некролог на 235 страна.

У 1934. години број радова опет се смањило на петност. Уз „оригиналне научне радове експерименталног карактера“ у овој години штампана су и три извештаја, два реферата и једна рецензија на укупно 230 страна.

Почетком 1935. године средства нису била довољна за штампање све четири свеске Гласника. Редакција се тада обратила Управи задужбине Велимиријанум писмом следеће садржине: „Примећујемо да је 'Гласник' једини научни часопис за чисту и примењену хемију у Југославији, те тиме служи и идеји зближења научних радника из свих крајева наше земље. Изменом 'Гласника' са страним хемијским часописима, омогућује се нашим хемијчарима да прате развој хемије у иностранству (...) За штампање часописа потребно нам је око 20.000 дина годишње. Прилози које упућују чланови нашег друштва нису довољни, мада сарадници 'Гласника', редактор и цео редакциони одбор, раде без икакве награде. Престанком излажења часописа настао би незаоднадив губитак за нашу младу хемијску науку и индустрију...“ Помоћ је благовремено обезбеђена што је омогућило редовно излажење часописа. У тој години изашло је 15 радова, један реферат и два извештаја на укупно 246 страна.

У 1936. години број радова смањило се на 12. Поред научних радова штампана су и два чланка полемичке природе, осам реферата, један некролог и три извештаја на укупно 168 страна.

У 1937. години штампано је 16 радова, 10 реферата и два некролога на 206 страна, а у 1938. 13 радова, 2 реферата, 4 извештаја и 2 некролога на 237 страна.

Последња предратна књига Гласника, књига 10, која носи годиште 1939, садржавала је 15 радова, три извештаја, четири реферата и један некролог на 219 страна. Последњи рад примљен је средином децембра 1940. године, што значи да је последња свеска овог годишта изашла или крајем 1940, или, што је још вероватније, почетком 1941. године.

У току десетогодишњег излажења редакција Гласника савлађивала је бројне тешкоће, почев од техничких и организационих питања па до популаризације часописа и сарадње са сарадницима, трудећи се да се уздигне број и квалитет радова. Првих година било је проблема око самог штампања. Поједини аутори жалили су се уреднику да у чланцима има грешака и поред

тога што је коректура исправно рађена. На једну такву примедбу уредник је почетком 1932. године одговорио да је „врло тешко за словослагаче који се још нису навикли на слагање стручних текстова, нарочито из природних наука, а да не праве грешке” и завршио речима да „не остаје нам ништа друго него да стрпљиво изводимо коректуру све док се они временом не поправе и усаврше”.

Радови који су се редакцији чинили да не одговарају нивоу Гласника слати су на рецензију, а затим заједно с мишљењем рецензента враћани аутору. Године 1933. један чланак послат је С. Шљивићу да га стручно оцени, а овај је, поред неколико критичких напомена и примедбе да се рад може штампати мада „не вреди много”, тражио да се уводни део скрати. Шљивићево мишљење послато је аутору рада с напоменом да ако овај жели да му се исти чланак штампа мора да поступи по Шљивићевим примедбама. Исте године је Р. Капанину послат рад који је у себи садржавао математичку интерпретацију. Капанин је у образложењу написао да „математичка анализа криве (...) добивене експериментално, не може издржати критику”. Редакција је само вратила рад с приложеном рецензијом. Следеће мишљење о једном раду написао је А. Лeko: „Не би се могао штампати у Гласнику, све док аутор не изнесе хемиско образложење по овом питању”. И опет је мишљење послато аутору без икаквог коментара саме редакције. Дешавало се да се аутори не слажу с мишљењем рецензента и у извесним случајевима штампане су и такве полемичке расправе.

Редакција Гласника повремено се обраћала нашим и страним хемичарима и тражила од њих да се „уброје у сараднике Гласника” на тај начин што ће да пошљају „неки оригиналан рад, може и рад који је у међувремену послат неком страном часопису”. Овакав захтев редакција је 1933. године упутила Ребеку, Јанчићу, Каљчићу и Гузељу (Љубљана), Младеновићу (Загреб) и Ружички (Царих). Крајем 1933. године Пушкин је писао М. Ребеку да би чланке које овај штампа и припрема за „Collection” радо примио за Гласник у „оном облику” који овај нађе за „најцелисходнији”. Поново се 1937. редакција обратила једном броју универзитетских професора с молбом да своје научне радове објављује у Гласнику. То су били: Самец, Ребек, Јанчић, Гузељ (Љубљана), Режек, Пинтер, Микшић (Загреб), Дежелкић, Младеновић, Мићковић, Јовановић (Београд).

Редакција је повремено тражила и од појединих хемијских фабрика да објављују огласе преко Гласника јер „средства којим располаже Хемиско друштво за штампање Гласника” врло су скромна”.

Године 1932, када је скоро био постигнут договор око уједињења београдског и загребачког Хемиског друштва, поставило се питање будућег заједничког стручног часописа. Размишљало се да се београдски Гласник и загребачки Архив споје у један часопис, или да оба и даље излазе као засебни часописи. Један заједнички предлог дат је крајем 1933. године. Предложено је да Хемиско друштво има два часописа: „1) Гласник у Београду у коме би се штампали оригинални научни радови из чисте и примењене хемије, научни збирни реферати великог значаја, кратки извештаји Београдске секције и Главне управе, и 2) Архив у Загребу у коме би се штампали прегледи о различитим питањима као н. пр. о нашим сировинама, нашим методама рада, нашој индустрији и слично, чланци о начину испитивања хем. техн. продуката а у вези са тим анкета за израду наших унифицираних метода рада, третирају се питања различитих услова за набавке; класификација номенклатуре и терминологије; сталешка питања; законодавство; настава више и ниже хемије и физике; друштвена питања општег значаја; трговина, економија, финансије, статистика; изводи из стране литературе назоачито с обзиром на хемичаре у пракси; патенти наши и страни; реферати техничке природе и из примењене хемије”. Пошто су преговори око уједињења хемиских друштava прекинути, питање око ова два часописа остало је нерешено. Чим су договори обновљени, 1935. године, поново је покренуто и питање часописа. Како је Загребачкој секцији „било стало да се и даље одржи (...) досадашња Архив као научни часопис”, Фран Бубановић је предложио да београдски Гласник „доставе наш интернационални хемиски часопис у ком би се штампали нај-

важнији оригинални radovi naših хемичара у страним језицима, а за преостале наше публикације био би на располагању загребачки Архив, где би само гештеи били у страном језику". Чланови Српског хемијског друштва нису се сложили с овим предлогом и Пушкин је у име Друштва одговорио следеће: „... што се тиче издавања 'Гласника' на страним језицима, о чему је неколицина од нас већ давно мислила, овдашње колеге сматрају да је ова идеја за сада неостварљива из многих разлога — у првом реду из материјалних, јер би издавање на страним језицима стајало много скупуље а ми тешко долазимо до средстава. Чланови нашег Друштва траже да се штампа на националном српско-хрватско-словеначком језику; (...) Међутим, ако се 'Гласник' и даље издаје на националном језику, принципијелно не би имало смисла да уједињено хемијско друштво издаје на истом језику два идентична часописа од којих сваки оскудева у научном материјалу. Било би много природније да се издаје једини часопис, који би заиста окупио све наше хемичаре и достојно репрезентирао Југославију (...). Код југосл. хемичара осећа се потреба, за једним озбиљним сталешким часописом, који би доносио реферате, чланке компилативног карактера, третирао питања законодавства, наставе, номенклатуре, различита сталешка и техничко-стручна питања, методе испитивања у аналитичким лабораторијама и т.д. Ако је потребно да остану и 'Гласник' и 'Архив', мишљења сам да би један од њих морао да промени смер, да се претвори у сталешки орган југ. хемичара и да преузме на себе третирање наведених питања. Кад би загребачке колеге пристали да преузму на себе издавање оваквог органа, ја мислим да би га београдски хемичари у сваком погледу подупрли".

Тако је у првих десет година излажења, и поред материјалних тешкоћа и размишљања о могућим изменама око организације и садржаја па и циљева часописа, Гласник редовно излазио све до рата, држећи се одређене политике одређене при оснивању и успешно одржавајући висок стручно-научни ниво, посебно у оригиналним научним радовима.

Први послератни број Гласника изашао је 1947. године. Те године, заправо, штампане су две књиге: књига 11 која је носила ознаку годишта 1940—1946, и књига 12 за 1947. годиште. Штампане ових првих бројева Гласника омогућено је субвенцијом Техничког факултета. Редакциони одбор за издавање Гласника изабран је крајем 1945. године, а конституисан почетком 1946. Главни уредник остао је и даље *Никола Пушкин*, помоћник уредника Радивоје Живадиновић, а чланови одбора били су Миливоје Лозанић, Панта Тутунџић и Борђе Стефановић.

Крајем 1945. донета су нова правила СХД у којима чл. 19 гласи: „Управа има да брине о издавању стручног часописа као органа друштва. О уређењу и издавању часописа друштво ће направити посебан правилник". Према овом правилнику Гласник је био стручни часопис у коме ће се „штампати научни radovi теориског и експерименталног карактера из чисте и примењене хемије, као и стручни реферати. Радови ће бити штампани на српско-хрватском или словеначком језику, ћирилицом или латиницом по жељи аутора". Чланови Друштва добијали су Гласник бесплатно, док је за „нечланове" годишња претплата износила 120 динара, а за студенте 80 динара; Гласник је излазио четири пута годишње па је цена једне свеске била 30, односно 20 динара.

У књизи 11 (1940—1946) изашло је 18 радова, 5 реферата и један извештај на укупно 241 страна. У књизи 12 (1947) штампано је 18 радова, 6 реферата, 1 некролог и 1 извештај на 278 страна.

Године 1948. за главног уредника Гласника изабран је *Александар Лeko*, помоћник уредника остао је Живадиновић, а чланови одбора П. Тутунџић и Б. Стефановић. Штампане часописа омогућено је средствима која су добијена од Комитета за научне установе, Универзитета и високих школа НР Србије — 50.000, док је од чланских улога прикупљено 11.660, а од претплате 3.834. Ишашле су четири свеске књиге 13 са 23 рада, 2 некролога, 3 реферата и 2 извештаја. Исте године почело је размњивање Гласника за стране часописе. На овај начин добијене су 153 свеске страних и 4 свеске домаћих часописа.

У 1949. години главни и помоћни уредник остали су исти, али је проширен број чланова редакционог одбора (Мићковић, Тутунџић, Стефановић, Димитријевић, Лаковић, Гајић, Јегер, Милић, Хоровић). Редакциони одбор одлучио је да приступи „интензивнијем скупљању грађе за историју хемије у Југославији” и због тога се обратио „свим колегама” да му у овом помогну. У истој години објављена су два рада из историје хемије. Књига 14 садржавала је 31 рад, 2 некролога и 1 извештај. Као новина уведен је прилог Гласнику у коме су се „давала обавештења из хемиског живота у свету”. У току године за штампу је почео да се припрема јубиларни број Гласника посвећен педесетогодишњици СХД. За размену за Гласник примљено је из иностранства 198 свезака од 26 различитих стручних часописа и 19 свезака од пет домаћих часописа. Од Комитета за научне установе за штампање је добијено 70.000 динара, док се од чланских улога у каси стекло 10.000 динара.

У 1950. години изашле су четири свеске књиге 15 са 22 рада „на којима је сарађивало 31 сарадник, међу којима се налазе више њих који се први пут појављују са својим радовима уопште или у нашем часопису”. За размену са Гласником добијено је 190 свезака од 24 часописа и 10 свезака од три домаћа часописа. Јуна месеца Влада НР Србије наградила је СХД новчаном наградом од 70.000 динара што је омогућило издавање. На последњој страни књиге 15 дата су упутства ауторима о припремању чланака за штампање.

У години 1951. изашле су три свеске књиге 16, док је четврта издата почетком 1952. Укупно је објављено 26 радова на којима је радило 37 сарадника од којих се „готово једна трећина први пут појављује са својим радовима било уопште, било у нашем часопису”. Изашао је и Јубиларни број Гласника поводом педесетогодишњице Друштва. Штампан је на 20 табака и у 2000 примерака од којих је „500 примерака на бољој хартији”. У Јубиларном броју објављен је 21 рад, од тога седам радова страних аутора (из САД, Француске Швајцарске, Пољске и Бугарске) и 14 домаћих (6 из Загреба, 1 из Љубљане и 7 из Београда). Током године друштво је за размену примило 177 свезака од 27 разних часописа из иностранства и 24 свеске од 7 часописа из земље. План редакционог одбора за следећу годину био је да се изда четири „а ако је потребно и шест свезака Гласника хемиског друштва”.

Због већег броја приспелих радова у 1952. години, редакција Гласника повећала је број свезака од четири на шест. Штампана су 34 рада на којима је радило 30 сарадника. У замену за Гласник примљено је 145 свезака од 27 разних часописа из иностранства, и 16 свезака од осам часописа из земље. У плану рада за 1953. годину редакциони одбор је забележио: „обратити изузетну пажњу повећању претплатника на Гласник . . . . и издати десет свезака Гласника Хемиског друштва”.

У 1953. години нагло се повећао број радова и први пут је издато 10 свезака књиге 17. На првој страни Гласника писало је да излази двомесечно. У првих девет свезака објављено је 56 радова од, чак 62 сарадника. У односу на претходну годину број радова увећао се за 22% а број сарадника за 32%. Поред тога остало је још 20 необјављених радова примљених у тој години који су морали да чекају следећу годину за публикавање. Свеска број 10 садржавала је списак 103 рада пријављена за III Саветовање хемичара НР Србије, затим списак чланова СХД и часописе које је библиотека СХД примила у току године. Од укупног броја радова 82 су била из неорганске и органске хемије а 21 рад из хемије и технологије целулозе, скроба и шећера. Почев од 1950. године пристижу нове генерације послератних дипломираних хемичара, физикохемичара и технолога и то се осећа по порасту броја радова као и по учешћу много већег броја сарадника него ранијих година. У току године повећао се и број претплатника на Гласник; док је на почетку овај број износио 34, на крају године попео се на 57. Укупно је послато за земљу 619 комплекта часописа, а за иностранство, за размену и „као репрезентацију”, 63 примерка у 20 држава. Примљено је 34 часописа из иностранства (16 земаља), од којих пет нових, и 9 часописа из земље од који су четири „нова размена”. За следећу годину редакциони одбор предвидео је штампање 10 свезака Гласника и издавање Јубиларног броја поводом стогодишњице хемијске наставе у Србији.

План редакционог одбора је остварен и у 1954. години изашло је десет свезака Гласника са 56 радова од 59 сарадника. Свака свеска имала је просечно 3—6 штампаних табака, а уз свеске 4—9 штампан је и по један табак „прилога” са најважнијим обавештењима о раду Међународне уније за чисту и примењену хемију. Свеска бр. 10 садржавала је, као и претходне године, списак радова пријављених за IV Саветовање хемичара НР Србије: 110 радова од којих 79 из неорганске и органске хемије, 28 из хемијске технологије и три рада за наставну секцију, од укупно 117 сарадника. Велики број радова и ове године остао је необјављен — 25 радова остало је да чека следећу годину. Због повећаног броја радова редакциони одбор морао је у споразуму са ауторима, да смањује обим рукописа да би се радови могли што пре штампати”. Увећали су се трошкови око издавања и штампања и израда једног књиже износила је просечно око 50.000 динара. Због тога је годишња претплата повећана на 2000 динара за земљу и 2400 девизних динара за иностранство. Чланарина је повећана на 400 динара (200 за студенте). Успостављена је нова размена часописа са још неколико држава тако да је Друштво у току године примило 39 часописа из 19 држава и 14 часописа из земље, од тога је пет примљено први пут. У току године изабран је нов уредник. На место Александра Лека који је био главни уредник часописа од 1948. године изабран је *Пантић Тугићкић*, до тада члан редакционог одбора.

У 1955. години у девет свезака књиге 20 изашло је 60 радова док је десета свеска садржавала списак радова пријављених за V Саветовање хемичара Србије. Нови редакциони одбор докле је изменио и проширио правила око пријема радова за штампање у Гласнику.

У 1956. години изашло је пет посебних свезака књиге 21 са 37 радова, а свеска 6—7—8—9—10 као петоброј у коме су штампани и радови и области угља, нафте и природног гаса (21 рад) саопштени на V Саветовању хемичара Србије. Тако је укупно изашло 58 радова на 614 страна. Већина свезака изашла је са закашњењем — пета свеска и петоброј изашли су у 1957. години — јер, због штампања средњошколских уџбеника, штампарија није неколико месеци радилa. У току године примљено је 46 иностраних и 17 домаћих часописа. Годишња претплата за земљу остала је иста (2000 динара), док је за иностранство повећана на 3000 динара.

Почетком 1957. године Управа СХД одлучила је да се од јануара 1957. године у Гласнику могу штампати радови и на енглеском, немачком, руском и француском језику „са кратким изводом на народном језику”. Први рад написан на енглеском језику изашао је у троброју 5—6—7. Био је то рад Велимира Цанића и Радмиле Борђевић, примљен 11. 5. 1957: *The Basicities of the Pyridine-mono-carboxylic Acid Ethyl Esters and the Equilibrium between Dipolar Ions and uncharged Molecules in Solution of these Acids*. Следећа свеска, троброј 8—9—10, посвећена је била Лавославу Ружички. Свих 12 радова које је садржавала штампано је на страним језицима (енглеском, немачком и француском). На првој страни ове свеске стајао је текст управе СХД: „Радови објављени у овом троброју Гласника хемиског друштва Београд, посвећени су д-ру Лавославу Ружички, носоцу Нобелове награде, професору Техничке велике школе у Цириху, у част седамдесетогодишњице његовог рођења. Српско хемиско друштво жели овим својим скромним прилогом да да видан и трајан знак свог великог поштовања и високе оцене животног дела свог сународника и пријатеља Лавослава Ружичке”. У књизи 22 изашло је укупно 54 рада.

Од 1957. године Гласник при врху корица носи наслов *Documenta Chemica Jugoslavica*. Ово је настало као плод дугогодишњег напора Уније хемијског друштва Југославије да се постигне одређено јединство у погледу начина издавања часописа и научног нивоа радова који се публикују у југословенској хемијској периодици. Овај наслов имали су право и обавезали су се да носе часописи који су поштовали овај договор у низу техничких питања а пре свега у правилу да се научни радови штампају тек пошто добију две позитивне рецензије.

После 1957. године, односно издавања књиге 22, због недостатка средстава Гласник није излазио скоро три године. До почетка 1961. изашао је

један вредни број Гласника који је садржавао регистар аутора, предмета и формула Књ. 1—10 (1930—1939), издат 1958, и шест свезака књиге 23—24 за 1958/59 годиште. Почетком 1961. године добијено је 4,000.000 динара од Фонда за издавачку делатност при Савету за културу СР Србије. Нешто средстава добијено је и од установа чији су чланови штампали своје радове у Гласнику. Ова средства помогла су да се доврши књига 23—24 (1958/59): издат је четвороброј свеске 7—8—9—10 са 22 рада на укупно 174 стране, односно укупно је било 67 радова на 549 страна. Од књиге 25—26 за 1960/61 годиште издат је двоброј 1—2 и троброј 6—5—7. Почетком 1962. године завршена је књига 25—26 и почело се са редовним издавањем за 1962. годину. У књизи 25—26 (1960/61), која је цела посвећена 20-годишњици устанка народа Југославије, штампано је 70 радова. У свесци 3—4 објављени су неки од радова (15) саопштених на I Саветовању спектроскопичара Југославије одржаном јануара 1959. За ове радове интересантно је што је први пут наведено да су њихову стручну редакцију извршила Слободан Ристић (Београд) и Карло Вебер (Загреб). Ради санирања финансијске ситуације Гласника, управа СХД одлучила је да увече штампање огласа како би један део средстава могао да се прикупи на тај начин. Издавачко предузеће „Нолит“ прихватило је 1961. године да, на рачун Техничке помоћи, издаје паралелно издање Гласника на енглеском језику. Управа СХД и редакција Гласника сматрале су ово „значајним успехом, с обзиром да је Гласник изабран као један од свега неколико научних часописа са којима се ово чини“. На Главној годишњој скупштини, јануара 1962, речено је да ће ово „несумњиво допринети још већој афирмацији Гласника изван граница наше земље, с обзиром на то да ће Гласник бити у стању да врло ажурно штампа научне радове који му буду достављени“. Тираж Гласника у 1961. години износио је 1280 примерака. Од тога је 70 примерака размешено за иностране часописе из 24 земље, а 15 са домаћим издавачима.

Почетком 1962. године дотадашњи главни уредник Панта Тутунџић изабран је за дооживотног почасног председника СХД, а за новог уредника изабран је *Милош Младеновић*. Нов уредник одмах је написао на тешкоће око издавања часописа. Мада су на располагању стајала довољна материјална средства — финансирање часописа прешло је у надлежност Секретаријата за финансирање НР Србије који је одмах доделио суму од 3.600.000 динара — због техничких сметњи, изузев завршавања књиге 25—26 за 1960/61 годиште, није изашла ни једна свеска књиге 27 за 1962. годину; прва свеска ове књиге изашла је тек почетком 1963. године иако је комплетан рукопис предат на штампање крајем августа 1962. године. У питању је била презаузетост штампарије. Штампаче последње свеске књиге 27 завршена је тек почетком 1964. године. Књига 27 садржавала је 51 рад, што је било много мање него ранијих година. Редакција се плашила „да ускоро дође у ситуацију да његово (Гласниково) издавање заостане услед недостатка радова“. Због тога је организован састанак „са нашим познатим научницима (...) позивајући их да своје радове објављују у овом часопису“. Поводом тога на Годишњој скупштини Друштва речено је да би чланови Друштва „требао да имају у виду да је Гласник часопис који репрезентује њих и њихову научну репродукцију и да своје радове стављају првенствено њему на располагање“. Од 1960. према новом правопису, Гласник Српског хемиског друштва постаје Гласник хемијског друштва. У 1962. години почело је издавање Гласника у енглеској верзији. У ту сврху предузеће „Нолит“ доделило је Друштву суму од 1.500.000 динара. Тираж Гласника износио је 1200 примерака; изузетно је свеска 9—10 издата у 1500 примерака јер је садржавала материјал са X Саветовања хемичара. Од 1200 примерака 1044 се слало и то: члановима Друштва (724), претплатницима у земљи (134) и претплатницима у иностранству (176) и за размењу са домаћим часописима (15).

У 1963. години, због издавања заосталих свезака књиге 27 за 1962. годину, изашле су само свеске 1 и 2 књиге 28 за 1963. годину; остале свеске штампане су у 1964. години. Због све већег кашњења око издавања часописа, управа СХД била је приморана да промени штампарију. Књига 28 имала је укупно 59 радова. Редакција је и даље апеловала на чланове Друштва да чешће шаљу радове за Гласник јер издавање свих 10 свезака „зависило је искључиво од њихове научне продукције“. За штампање Гласника Савет за

научни рад доделио је 3.600.000 динара. Издавање часописа помогао је и ИХТМ са 1.000.000, ПМФ са 250.000 и Фармацеутски факултет са 100.000 динара.

Позив ауторима на интензивнију сарадњу није имао успеха и у 1964. години број радова смањено се чак на 36. Због тога је цео последњи троброј, 8—9—10, садржавао синопсисе са XI Саветовања хемичара. У току године за новог уредника изабран је *Ђорђе Димитријевић*. Нова редакција донела је нова, проширена правила о припремању рукописа за штампање. Због превођења Гласника на енглески језик један примерак рукописа морао је да се припрема „према упутствима NSF”.

У 1965. години број радова још се више смањено — 33 рада на укупно 337 страна. Због тога су, изузев прве и последње, све свеске штампане као двобројеви (2—3, 4—6, 7—9). Поред 10 свезака, књига 30 имала је и посебно издање (Supplement) које је садржавало *Предлог југословенске номенклајтуре неорганске хемије* израђен на основу препоруке Интернационалне уније за чисту и примењену хемију, чију је српску верзију урадио В. Мишовић (60 страна). Редакциони одбор одлучио је да се већ у тој години рецензенти који прегледају радове „хоноришу” а да сви текстови лекторишу. Одлучено је и да се, почев од следеће године, ангажује лектор за наш језик и стални пртач који ће да прегледа све пртеже. У току године Друштво је разаслало 944 примерка Гласника и то: 438 претплатника из Београда, 187 претплатницима из унутрашњости, 123 претплатницима из групе „Друштва и установе”, 26 претплатницима из иностранства и два преко „Југословенске књиге”. За размену са иностранством достављено је 150, а у земљи 18 примерака Гласника. Годишња претплата повећана је на 5000 динара.

У 1966. години број радова повећан је на 53. Годишња претплата за земљу износила је за чланове 15 Н. динара, за „нечланове” 75 Н. динара, а за иностранство 10 долара САД, односно „еквивалент у стравој валути”.

У књизи 32 за 1967. годину број радова опет се смањено на 39. Због тога је, изузев свеске 1, која је садржавала синопсисе радова са XII Саветовања хемичара и са Симпозијума о биохемији, изашло само три троброја: 2—3—4 са 13 радова, 5—6—7 са 13 радова и 8—9—10 са 13 радова.

У 1968. години за главног уредника изабран је *Александар Десић*. У троброју 2—3—4 први пут се јављају библиографске картице са изводима објављених радова и универзалном децималном класификацијом — УДК класификацијом; ове картице излазиле су редовно све до 1978. године. Укупно је штампано 45 радова у три троброја (2—3—4, 5—6—7 и 8—9—10). Прва свеска садржавала је материјал са XIII Саветовања хемичара и I Југословенског симпозијума о електрохемији. На крају сваке свеске дата су додатна упутства ауторима у погледу припремања радова за штампање.

Број радова у 1969. години није се много повећао па је опет издато три троброја (2—3—4, 5—6—7 и 8—9—10) са 47 радова.

У 1970. години изашло је укупно 38 радова (2—3, 4—5—6, 7—8 и 9—10). На крају свеске 10 дат је регистар по ауторима и областима од 1965. до 1969. године. Уведени су и „летећи наслови” на непарним страницама текста.

У 1971. години изашло је пет двобројева са 36 радова.

У 1972. години, поред пет двобројева са 36 радова, издат је Јубиларни број Гласника поводом 75-годишњице оснивања Српског хемијског друштва у коме је Ђорђе Димитријевић исцрпно изложио историјат Друштва који је обухватио и оснивање и рад Гласника у протеклим годинама. За финансирање Гласника средства је доделила Заједница за научни рад, ИХТМ, ПМФ, Фармацеутски факултет и Покрајинска заједница за научни рад из Новог Сада. Уведена је ознака међународног библиотечког кода (coden) — GHDBAX. Престало је штампање Гласника у енглеској верзији јер су средства Техничке помоћи намењене за ту сврху, била утрошена.

У 1973. години, поред главног уредника, уведен је заменик главног уредника за кога је изабран Слободан Рибњикар. Урађено је ново графичко

решење корица, а наслов је почео да се штампа и на полеђини књиге. У књизи 38 изашло је укупно 40 радова у пет двобројева. На предлог управног одбора донета је одлука да се, почев од следеће године, издаје посебна 11. свеска Гласника у којој ће се објављивати ревијални радови.

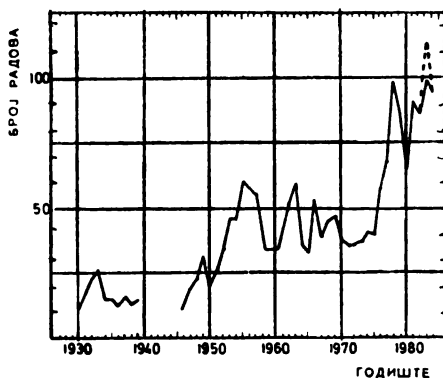
У 1974. години изашло је 11 свезака. Поред 40 радова, у 11. свесци штампана су четири ревијална чланка. У свесци 3—4 дат је опширнији прилог о међународним јединицама (SI).

У 1975. години број радова није повећан — остао је 40 — али је издавање постало интензивније. Изашло је комплетно заостало 1974. годиште књиге 39, као и свеске 1—6 за 1975. годину (књиге 40). На крају свеске 11 штампа се садржај целе књиге и индекс аутора.

У 1976. години за главног уредника изабран је *Слободан Рибњикар*. Исте године Гласник је изашао у новој, модернијој опреми, а аутори су за припремање текстова добили нова упутства. Број радова нагло се повећао што је бар делимично, била последица уреднијег објављивања часописа. У пет двобројева изашло је 57 радова, од тога је 32 рада било штампано на страним језицима. Гласник је уведен у међународну класификацију и према којој је добио ознаку YU-ISSN 0017—0941. Гласник је имао 589 претплатника у земљи и 38 у иностранству, а 134 примерка послато је у иностранство на основу размене.

У 1977. години уређивачки одбор успео је да, поред две заостале свеске из 1976. године, после дужег времена, успостави редовност штампања часописа. Велики број чланака 68, омогућио је да се две свеске (3 и 8) издају као поједини бројеви, а не као двобројеви, што је у последњим годинама била пракса. Половина чланака била је на страним језицима. Број претплатника попео се на 810 у земљи и 140 у иностранству. Претплата на часопис повећана је на 80 динара, док је чланарина износила 70 динара.

У 1978. години број радова достигао је, до тада, највећу бројку — 98. Због тога су све свеске, осим 1—2 која је садржавала саопштења са XXI Саветовања, штампане као посебни бројеви. У 11. свесци која је садржавала „прегледне чланке“ уредник је направно малу шалу представљајући како би даље растао, према графичком приказу, број радова, и замолио ауторе да радове пишу у мањем обиму. На годишњој скупштини речено је да је „курјозитет своје врсте да су у свесци 9 за 1978. годину штампани радови примљени у септембру 1978. Оваквом ажурношћу верујемо да се заиста ретко који научни часопис може похвалити“. Часопис је имао око 860 претплатника, а економска цена једног годишта износила је 900 динара.



Сл. 1. Приказ бројева објављених научних радова у Гласнику по годинама. За двогодишта 1938/39 и 1960/61 унет је просечан број за те године. У 1983. штампано је и 14 радова са Симпозијума о електрохемији, што је назначено испрекиданом линијом.

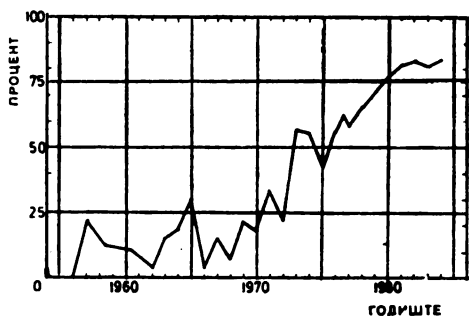
У 1979. години штампано је 86 радова. Због нешто смањеног броја радова у односу на претходну годину опет је изашао један двоброј. Од укупног броја радова 61 је био на страним језицима. Редакциони одбор одлучио



је да се „прегледни чланци” више не штампају као до тада у посебној свесци 11, већ да се укључе у редовне свеске према редоследу пријема, а да свеска 11 и даље остане. Како се број радова на страним језицима у последње две године скоко удвостручио, редакција је почела да размишља о прелажењу на издавање часописа искључиво на страним језицима. Да би се Гласник популаризовао у иностранству, Председништво СХД предложило је да се сачини листа од око 200 адреса установа и појединаца из иностранства којима би се часопис слао једно време бесплатно; очекивало се да „један број институција или појединаца на овај начин постану касније претплатници Гласника”.

Као прилог свеске 8 дата је и таблица најновијих атомских тежина; претплатници су ову таблицу добили и одштампану посебно на тврђем картону.

У 1980. години број штампаних радова опао је на 64, што је било 30% мање у односу на претходну годину. Број радова на страним језицима и даље је био у порасту — 80% од укупног броја радова. Пошто су услуге око штампања поскупеле, редакција је предложила поскупљење претплате.



Сл. 2. Процент радова објављених на страним језицима (енглеском, руском, немачком и француском) од 1957. год. када је та могућност уведена. Нису унети прегледни радови који су, по правилу, писани нашим језиком. За 1984. годину, процент се односи на свеске 1 — 10.

У 1981. години број радова опет се нјгло повећао. Од укупно 91 рада, 81% штампано је на страним језицима. У порасту је био и број радова потеклих ван Београда. Редакциони одбор одлучио је да се једна свеска овог годишња посвети 85. рођендану проф. В. Мићовића, а чланке су припремали његови ученици, сарадници и поштоваоци. Професор Мићовић није доживео овај јубилеј, али је свеска 6 издата „њему у спомен”.

У 1982. години изашло је 86 радова, од тога 4/5 на страним језицима. Последња свеска, 11, издата је у спомен проф. Александра Леку; радове у овој свесци припремили су његови ученици, дугогодишњи сарадници и поштоваоци.

У 1983. години изашло је укупно 113 радова. Од укупног броја радова 14 је потицало са Симпозијума о електрохемији; ових 14 радова, штампано је на енглеском језику и објављено је у посебној свесци (Supplement).

И најзад, у овој години Гласник је објавио 93 рада, од којих шест прегледног карактера.

У својих 49 година излажења, Гласник јасно одсликава токове развјитка хемијских наука у нас. Осећају се падови и успони, финансијске невоље, утицаји правилника о вредновању радова итд. Видан је и полет који доноси прве послератне генерације хемичара и технолога.

Од релативно скромног обима у предратним годинама, када је просечно објављивано по 16 радова годишње, у последње време овај се број креће око стотине. Тако је до сада у Гласнику објављено 2075 радова. Током година растао је и број аутора радова, од двадесетак до близу 200 имена годишње.

Број радова објављених на светским језицима, од 1957. године, када је ова могућност уведена, показује сталан пораст, који је графички приказан

на сл. 3. У последњих неколико година проценат ових радова премашио је 80%. Велика већина ових радова писана је на енглеском језику, чему су допринели и релативно бројни прилози из многих земаља света.

Тако је јуна 1984. године на Скупштини Српског хемијског друштва одлучено да се почев од књиге 50 за 1985. годину, у Гласнику штампају радови искључиво на енглеском језику, а да се назив часописа промени у *Journal of the Serbian Chemical Society*. Изводи радова и даље би се писали нашим језиком.

Уз честитке за досадашња достигнућа, Гласнику желимо успеха и у овом новом подухвату.

Др Снежана Бојовић



САДРЖАЈ КЊИГЕ 49

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (INORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>Б. Д. Вучуровић и М. Д. Сиђојановић</i> : Прилог изучавању примене „седеће” живине електроде код комплексометријског потенциометријских титрација. I. Одрђивање једнокомпонентних система . . . . .	65
<i>V. J. Vajgand, T. J. Pastor, M. R. Čobanović and A. Đokić</i> : Determination of iodine content of dry thyroid glands (Thyreoidea) by means of iodide ion-selective electrode . . . . .	113
<i>Š. S. Miljanić and B. B. Radak</i> : Gas analysis — An improved model of thermal conductivity detectors . . . . .	123
<i>И. Буђуји и Н. Дамњановић</i> : Атомско апсорпционо спектрофотометријско одређивање никла, кобалта и хрома методом горионика под углом (Белешка) . . . . .	
<i>К. Николић и К. Велашевић</i> : Кулонометријско одређивање неких кватернерних амонијумових соли (Белешка) . . . . .	425
<i>I. J. Zsigrai, K. Mészáros Szécsényi and Lj. M. Dimitrijević</i> : Coulometric thermometric acid-base and redox titrations . . . . .	627
<i>Б. Д. Вучуровић и М. Б. Рајковић</i> : Производња, аналитички развој и примена бакар-селективне електроде (Преглед) . . . . .	655
<i>Б. Д. Вучуровић и М. Д. Сиђојановић</i> : Прилог изучавању примене „седеће” живине електроде код комплексометријских потенциометријских титрација II. Одрђивање вишекомпонентних система . . . . .	639
<i>N. M. Daci, E. M. Hoxha and G. Vujičić</i> : Trace metal analysis of an DMSO extract of Kosova Basin coal . . . . .	723

ОРГАНСКА ХЕМИЈА (ORGANIC CHEMISTRY)

<i>M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, S. Matić, I. Krstanović and Lj. Karanović</i> : Stereoisomeric pyranocoumarins (khellactone esters), pyrano- and furanochromones from <i>Peucedanum austriaca</i> (Jacq) . . . . .	5
<i>M. Lj. Mihailović, S. B. Sukdolak and J. Milovanović</i> : The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. IX. Cyclization of unsaturated alcohols containing a bicyclo(2.2.1)-heptene or bicyclo(2.2.2)octene system . . . . .	75
<i>S. K. Stanković, D. Stamenković and M. Randelović</i> : New synthesis of 16-acetyl-gitoxin (Note) . . . . .	141
<i>M. T. Sokolov, G. S. Nikolić and M. D. Muškatirović</i> : Acetolysis of cyclopentenylethyl and 2-cyclopentenylethyl- <i>p</i> -nitrobenzenesulphonates . . . . .	145
<i>A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, A. M. Abd El-Salam, A. M. Gommaa and S. G. Donia</i> : Synthesis of some new 2- and 3-substituted aminoacyl-aminodibenzothiophene derivatives . . . . .	151
<i>Lj. Lorenc, M. Dabović, M. Lj. Mihailović and G. Pavlović</i> : Oxidative transformations of some 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy steroids . . . . .	221
<i>A. M. El-Naggar, A. F. El-Haddad, S. A. A. El-Ghafar and Y. S. Abbas</i> : Synthesis of some new <i>o</i> -chloro-, <i>p</i> -chloro- and <i>p</i> -bromoanisolesulphonylamino acid derivatives . . . . .	239
<i>K. Popov-Pergal and M. A. Pergal</i> : Chemistry of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole. IX. Reactions of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with some aryl isocyanates and biological activity of the products (Note) . . . . .	267
<i>Д. А. Миљковић, Н. С. Вукојевић и М. М. Пойсавин</i> : Синтеза 1,2-О-циклохексилиден-3-О-метил-)-D-ксилофуранозе . . . . .	309
<i>D. J. Radanović, M. I. Đuran, D. Č. Stamenović and S. A. Grujić</i> : Preparation and characterization of uns- <i>cis</i> -di- $\mu$ -hydroxybis(diamino-N,N'-dicarboxylato)dichromium(III) complexes . . . . .	315
<i>M. Bralović, M. Stefanović and S. Milosavljević</i> : 16-Oxo-steroids. Synthesis of 1,3,5(10)-estratrien-16-oxo-3-methylether . . . . .	357

<i>C. B. Anderson and R. Marković: Oxidative carbonylation of dicyclopentadiene and 1,5-hexadiene in presence of a palladium(II) catalyst</i> . . . . .	445
<i>N. Ajdini, O. Leci, I. Tabaković and K. Tabaković: Chemistry of coumarin. Phase-transfer catalysis in the C-alkylation of 4-arylamino coumarins (Note)</i> . . . . .	495
<i>A. M. El-Naggar, I. M. Ismail, M. R. Zaher and M. H. El-Hakim: Synthesis of some new 5-chloro- and 5-bromosalicylic acid — sulphonylamino acid derivatives and their antimicrobial activity</i> . . . . .	527
<i>S. D. Petrović, N. D. Stojanović, V. E. Vajs, N. L. Kobilarov and O. K. Stojanović: Synthesis of some new N-monosubstituted phenylacetamides</i> . . . . .	537
<i>D. Škare, A. Bauman and M. Juras: 1,5-Diaryl-1,3,5-triketones as chelating agents. I. 1,5-Di(p-tolyl)-1,3,5-pentanetrione (Note)</i> . . . . .	653

#### ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА (PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY)

<i>M. Mišić-Vuković and B. Jovanović: Electronic effects in pyridine and pyridine N-oxide rings. Transmission through the methylene group</i> . . . . .	83
<i>I. Gutman: Topological studies on heterogonjugated molecules. IV. Effect of a heteroatom on molecular orbital energies</i> . . . . .	157
<i>I. Gutman, A. V. Teodorović and Ž. Bugarić: On some topological formulas for total <math>\pi</math>-electron energy of benzenoid molecules</i> . . . . .	521

#### ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (ORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>G. A. Milovanović and M. A. Sekheta: Separation and identification of serotonin, 5-hydroxy-indoleacetic acid, L-dopa, methyl-dopa and carbidopa by thin-layer chromatography on silica gel</i> . . . . .	1
<i>I. Spirevska and V. Rekalic: Polarographic behaviour of cis- and trans-dicarboxylic acids in phosphate buffer</i> . . . . .	45
<i>I. Spirevska and V. Rekalic: Polarographic behaviour of unsaturated acids in dioxane — water mixtures</i> . . . . .	57
<i>V. J. Rekalic and M. M. Jovanović: Polarographic behaviour of some organic compounds in the presence of aluminium and beryllium ions</i> . . . . .	105
<i>K. Nikolić, M. Medenica and K. Velašević: Potentiometric determination of theobromine</i> . . . . .	119
<i>D. Miljković, N. Vukojević, M. Popsavin and M. Miljković: Simultaneous spectrophotometric determination of fructose and glucose in mixtures</i> . . . . .	247
<i>Г. А. Миловановић: Кинетичке методе у аналитичкој хемији (Преглед)</i> . . . . .	395
<i>К. Никוליћ и М. Меденица: Кондуктометријско одређивање теобромина (Белешка)</i> . . . . .	421

#### БИОХЕМИЈА (BIOCHEMISTRY)

<i>I. Bregovec, A. Deljac, M. Maksimović and Z. Binenfeld: In vitro antidotal activity of phenylhydroxyiminoethyl pyridines</i> . . . . .	
---	--

#### МАКРОМОЛЕКУЛИ (MACROMOLECULES)

<i>M. M. Govedarica: Über das Crazeverhalten von Polycarbonat-Folien</i> . . . . .	545
<i>P. R. Dvornic: Wholly aromatic polyamide-hydrazides. III. Thermal stability and degradation behaviour of poly[4-(terephthaloylamino)benzoic acid hydrazide]</i> . . . . .	589
<i>М. Теодоровић, Љ. Мајданац и М. Сићанковић: Оксидативна деградација целулозе у алкалној средини</i> . . . . .	673

#### ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА (GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY)

<i>Z. Pilić, Z. Maksimović and Ch. Reichardt: Relationship between enthalpies of solution and the empirical polarity parameter <math>E_T(30)</math> of the solute and of the solvent</i> . . . . .	17
--	----

<i>J. B. Milić and P. Đurđević: Hydrolysis of the iron(II) ion in sodium chloride medium</i>	39
<i>Đ. M. Pethović, S. V. Ribnikar and I. D. Pokidysheva: Extraction of utanyl nitrate, chloride and sulphate with tri-<i>n</i>-octyl amine</i>	97
<i>S. P. Šerbanović, M. N. Mihajlović and B. D. Đorđević: Calculation of binary azeotropic data by means of cubic equations of state</i>	129
<i>Lj. V. Rajaković, M. V. Mitrović, S. M. Stevanović and S. P. Dimitrijević: Chemisorption of cyanide ions on adsorptive — ion exchange filters impregnated with silver ions</i>	395
<i>N. B. Milić and P. Đurđević: Hydrolysis of the copper(II) ion in sodium chloride medium</i>	459
<i>B. Лазарева, В. Пейровић, С. М. Радич и М. М. Русичић: Эволюция микроструктуры при спекании керамики <math>\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}</math></i>	485
<i>J. B. Сакоковић-Силевановић, А. Ж. Тасић и Б. Д. Борђевић: Равнотежа пара — течност асосованих система (Преглед)</i>	579

### ЕЛЕКТРОХЕМИЈА (ELECTROCHEMISTRY)

<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић: Утицај катјона алкалних метала на електрохемијско издвајање водоника на цинку у алкалним растворима</i>	165
<i>M. V. Šušić and D. M. Minić: Electrochemical behaviour of solid <math>\text{K}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></i>	251
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић: Утицај катјона земноалкалних метала на електрохемијско издвајање водоника на цинку у алкалним растворима</i>	259
<i>M. Šušrina and M. Lačan: Selective electrochemical reduction of 1-bromo-2,4,5-trimethyl-3,6-dinitrobenzene, intermediate in vitamin E production (Note)</i>	491
<i>D. S. Veselinović, D. Ž. Sušnjević, N. S. Vukelić, D. Ž. Pavlović, and A. V. Nikolić: Application of differential pulse polarography to the investigation of the enzyme reaction: butyrylthiocholineiodide — butyrylcholineesterase</i>	607
<i>D. Ž. Sušnjević, D. S. Veselinović, N. S. Vukelić, D. Ž. Pavlović, and A. V. Nikolić: Cyclic voltammetric behaviour of the system butyrylthiocholineiodide — butyrylcholineesterase on a mercury electrode</i>	615
<i>V. J. Vajgand, R. P. Mihajlović and M. S. Manetović: Coulometric generation of hydrogen ions by anodic oxidation of dihydric and trihydric phenols in acetonitrile and acetic acid — acetic anhydride</i>	621
<i>Б. Д. Вучуковић и М. Б. Рајковић: Бакар(II)-селективна електрода на бази сулфидисане бакарне жице</i>	647
<i>I. Spirevska and V. Rehaljić: Polarographic behaviour of citraconic and mesaconic acid dibromides in phosphate buffer</i>	683
<i>О. Ж. Павловић, Д. П. Овчин, Н. С. Јусић и М. В. Војновић: Корозаје праха цинка у алкалним растворима</i>	689

### СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА (ATOMIC SPECTROSCOPY)

<i>J. Radić-Perić: Theoretical investigation of the background band intensity in graphite arc burning in air</i>	185
<i>J. Радић-Перић: Експериментално и теоријско проучавање процеса у плазми једво-смерног електричног лука који слободно гори у ваздуху (Преглед)</i>	429
<i>И. Д. Холцлајјнер-Анђуновић: Транспорт масе и густине честица у термичкој плазми (Преглед)</i>	499
<i>Н. З. Павловић и М. Д. Маринковић: Дијагностика плазме каскадног лука U-облика при реалним спектралноаналитичким условима. I. Конструкција лука за директно мерење радијалне расподеле параметара плазме</i>	707

### СПЕКТРОСКОПИЈА, МОЛЕКУЛСКА (MOLECULAR SPECTROSCOPY)

<i>S. V. Ribnikar and S. R. Stojković: The vibrational spectrum of methane. A partial re-assignment</i>	177
<i>С. Р. Појос и Д. Р. Вучишић: Проучавање површинског слоја галенита и таложеног олово-сулфида третираних раствором ксантата у различитим условима методом инфрацрвене спектрофотометрије</i>	207

<i>M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević and S. Gajković: <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy and stereochemistry of the epimeric 4-tert-butylcyclohexane-ethanols and their α-methyl and α,α-dimethyl analogues</i> . . . . .	233
<i>V. Tralić-Kulenović, L. Fišer-Jakić and B. Karaman: Fluorescent properties of some bis-benzothiazolylfurans</i> . . . . .	383
<i>J. M. Баранец, Д. Ч. Смирноновић, В. М. Георгиевић-Вукановић и Д. М. Амић: Апсорпциометријска и фотохемијска испитивања метоксислованог флавилијумског јединства</i> . . . . .	715

## РАДИАЦИОНА ХЕМИЈА (RADIATION CHEMISTRY)

<i>M. T. Nenadović, O. I. Mičić and N. M. Dimitrijević: Radiolytic oxidation of water to oxygen in aqueous solutions of some metal ions</i> . . . . .	89
---	----

## ХЕМИЈА КОМПЛЕКСА (CHEMISTRY OF COMPLEXES)

<i>D. Marković, D. Veselinović and M. Kosanić: Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. VI. Reactions of hydroxy benzenes and nitric acid (sodium nitrate) in perchloric acid solution</i> . . . . .	31
<i>D. S. Veselinović and D. L. Malešev: Investigation of uranium(VI) and mercury(II) complexes with monohydroxybenzene</i> . . . . .	191
<i>V. M. Vasić, O. N. Molnar and A. A. Muk: Spectrophotometric investigation of palladium(II) reactions with 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid</i> . . . . .	201
<i>N. U. Perišić-Janjić, D. A. Miljković and J. A. Petrović: Spectrophotometric investigation of protonation processes of <math>\gamma</math>-benzilmonoxime and 4,4'-dimethoxybenzilmonoxime in acidic and strongly acidic media</i> . . . . .	389
<i>M. V. Obradović, D. S. Veselinović and D. A. Marković: Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. VII. Complex compounds of titanium and hydroxybenzenes in concentrated perchloric acid solutions</i> . . . . .	453
<i>I. J. Zsigrai, L. J. Bjelica and K. Mészáros Szécsényi: Dissolution of silver chloride and formation of silver chloride complexes in calcium nitrate tetrahydrate melt</i> . . . . .	633

## КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА (CATALYSIS AND REACTION KINETICS)

<i>A. D. Mintchev and S. R. Ninkov: Use of the kinetic function in extraction of solids</i> . . . . .	25
<i>B. Јокановић: Кинетика и механизам реакције у чврстој фази између клинкера и магнезит-броматне опеке</i> . . . . .	135
<i>E. A. Prodan: Kinetics and mechanism of solid-state reactions (Review)</i> . . . . .	291
<i>A. Terlecki-Baričević, D. Jovanović, S. Angelov and D. Mehandžiev: On the reaction in the CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in nitrogen atmosphere</i> . . . . .	465
<i>A. Terlecki-Baričević, B. Grbić and D. Jovanović: Methanol dehydrogenation and oxidation to formaldehyde on silver crystals of various granulations</i> . . . . .	469
<i>B. D. Aleksić, I. G. Mitov, D. G. Klisurški, N. A. Petranović, N. N. Jovanović and S. S. Bogdanov: Comparative investigations of the effect of alkaline promoters on the activity of ammonia synthesis catalysts at atmospheric and elevated pressures</i> . . . . .	477
<i>V. M. Galogaža: Localization and microkinetic mechanism of thermal decomposition of sodium bicarbonate</i> . . . . .	571

## РАВНОТЕЖЕ ФАЗА (PHASE EQUILIBRIA)

<i>И. П. Кушњалова, Л. Ф. Сјасјук, Д. П. Ускоковић, С. М. Радич и М. М. Русичић: Упрочњене металлическе матрице карбидом титана, добијеног у систему алмаз — титан — никел</i> . . . . .	555
<i>Л. Ф. Сјасјук, И. П. Кушњалова, Д. Ускоковић, И. Крсјановић, С. М. Радич и М. М. Русичић: Реакцијноне спеганне у систему алмаз — карбид титана — хром под високим давлением</i> . . . . .	563

*И. П. Кушњалова, Л. Ф. Сїасюк, С. М. Радич, Д. Р. Ускокович и М. М. Русїич:*  
Контактное взаимодействие в системе алмаз — переходный металл . . . . .

### ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО (CHEMICAL ENGINEERING)

<i>S. Šerbanović, B. Dragojlović and B. Đorđević:</i> Comparison of cubic equations of state in the prediction of isothermal vapour-liquid equilibria of the ethane — CO <sub>2</sub> system (Note) . . . . .	217
<i>V. Ž. Bogdanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević:</i> Phase separation in the ethylene — polyethylene system at high pressures. I. Statement of the problem . . . . .	323
<i>V. Ž. Bogdanović, A. Ž. Tasić and B. D. Đorđević:</i> Phase separation in the ethylene — polyethylene system at high pressures. II. Calculation of volumetric properties . . . . .	329
<i>A. Дудуковић и С. Кончар-Ђурђевић:</i> Пренос масе између турбулентне струје раствора полимера и зида цеви . . . . .	335
<i>V. Ž. Bogdanović, B. D. Đorđević and A. Ž. Tasić:</i> Phase separation in the ethylene-polyethylene system at high pressures. III. Thermodynamic properties of three structurally different polyethylenes . . . . .	405
<i>Н. Радојковић, М. Михајловић, Б. Ђорђевић и А. Тасић:</i> Предсказивање равнотеже пара-течност биварних система са некондензујућом компонентом методом ортогоналне колокације . . . . .	413

### ИСТОРИЈА ХЕМИЈЕ (HISTORY OF CHEMISTRY)

<i>И. Сенчар-Чуйовић:</i> Допринос Александра Велькова, првог професора хемије на Свеучилишту у Загребу, развиту хемије у Хрватској . . . . .	345
<i>С. Бојовић:</i> Настава хемије на београдском Лицеју и Великој школи у 19. веку . . . . .	729
Поводом педесет година излажења Гласника . . . . .	751





## ИНДЕКС АУТОРА

- Абас И. А. (Abbas Y. A.) 239  
 Абд Ел-Салам А. М. (Abd El-Salam A. M.) 151  
 Ајдичи Н. 495  
 Алексић Б. Д. 477  
 Амић Д. М. 715  
 Ангелов С. 465  
 Андерсон К. Б. (Anderson C. B.) 445  
 Ахмед Ф. С. М. (Ahmed F. S. M.) 151  
 Баранац Ј. М. 715  
 Бауман А. 653  
 Бијелица Ј. Ј. 633  
 Бинсфелд З. 533  
 Богданов С. С. 477  
 Богдановић В. Ж. 323, 329, 405  
 Бојовић С. 729, 751  
 Браловић М. 375  
 Бреговец И. 533  
 Бугарчић Ж. 521  
 Бујупи И. (Bujiuri Y.) 355  
 Вајганд В. Ј. 113, 621  
 Вајс В. В. 537  
 Васић В. М. 201  
 Велашевић К. 119, 425  
 Веселиновић Д. С. 31, 191, 453, 607, 615  
 Вујичић Г. 723  
 Војновић М. В. 165, 259, 689  
 Вукелић Н. С. 607, 615  
 Вукојевић Н. С. 247, 309  
 Вучинић Д. Р. 207  
 Вучуровић Б. Д. 65, 639, 647  
 Галогача В. М. 571  
 Георгијевић-Вукановић В. М. 715  
 Говедарица М. Н. 545  
 Гојковић С. 233  
 Гома А. М. (Gomaa A. M.) 151  
 Грбић Б. 469  
 Грујић С. А. 315  
 Гутман И. 157, 521  
 Дабовић М. 221  
 Даџи Н. М. (Daci N. M.) 723  
 Дамјановић Н. 355  
 Дворнић П. Р. 589  
 Дељац А. 533  
 Димитријевић Љ. М. 627  
 Димитријевић Н. М. 89  
 Димитријевић С. П. 395  
 Донна С. Г. (Donia S. G.) 151  
 Драгојловић Б. 217  
 Дудуковић А. 335  
 Вермановић М. 5  
 Вокић А. 113  
 Ђорђевић Б. Д. 129, 217, 323, 329, 405, 413, 579  
 Ђуран М. И. 315  
 Ђурђевић П. 39, 459  
 Ел-Гафар С. А. А. (El-Ghafar S. A.A.) 239  
 Ел-Нагар А. М. (El-Naggar A. M.) 151, 239 527  
 Ел-Хадад А. Ф. (El-Haddad A. F.) 239  
 Ел-Хаким М. Х. (El-Hakim M. H.) 527  
 Жиграј И. Ј. (Zsigrai I. J.) 627, 633  
 Захер М. Р. (Zaher M. R.) 527  
 Илић З. 17  
 Исмаил И. М. (Ismail I. M.) 527  
 Јовановић Б. 83  
 Јовановић Д. 465, 469  
 Јовановић М. М. 105  
 Јовановић Н. Н. 477  
 Јокановић В. 135  
 Јурас М. 653  
 Јусић Н. С. 689  
 Караман Б. 383  
 Карановић Љ. 5  
 Клисурски Д. Г. 477  
 Кобиларов Н. Ј. 537  
 Кончар-Ђурђевић С. 335  
 Косанић М. 31  
 Крстановић И. 5, 563  
 Кушталова И. П. 555, 563, 699  
 Лагерев В. 485  
 Лаћан М. 491  
 Леџи О. 495  
 Лоренц Љ. 221  
 Мајданац Љ. 673  
 Максимовић З. 17  
 Максимовић М. 533  
 Малешев Д. Ј. 191  
 Манетовић М. С. 621  
 Маринковић М. Д. 707  
 Марковић Д. А. 31, 453  
 Марковић Р. 445  
 Матић С. 5  
 Меденџица М. 119, 421  
 Месарош-Сечењи К. (Mészáros Szécsényi K.) 627, 633

- Механџиџев Д. (Механџиџев Д.) 465  
 Милић Н. Б. 39, 459  
 Миловановић Г. А. 1, 359  
 Миловановић Ј. 75  
 Милосављевић С. 233, 375  
 Миљанић Ш. С. 123  
 Миљковић Д. А. 247, 309, 389  
 Миљковић М. 247  
 Мияић Д. М. 251  
 Минчев А. Д. 25  
 Митов И. Г. 477  
 Митровић М. В. 395  
 Мићић О. И. 89  
 Михаиловић М. Љ. 75, 271, 233  
 Михајловић М. Н. 129, 413  
 Михајловић Р. П. 621  
 Мишић-Вуковић М. 83  
 Младеновић С. 5  
 Молнар О. Н. 201  
 Мук А. А. 201  
 Мушкатириновић М. Д. 145  
 Невадовић М. Т. 89  
 Николић Г. С. 145  
 Николић А. В. 607, 615  
 Николић К. 119, 421, 425  
 Нинков С. Р. 25  
 Обрадовић М. В. 453  
 Овџин Д. П. 689  
 Пастор Т. Ј. 113  
 Павловић Г. 221  
 Павловић Д. Ж. 607, 615  
 Павловић Н. З. 707  
 Павловић О. Ж. 165, 259  
 Пергал М. А. 267  
 Перишић-Јавић Н. У. 389  
 Петковић Ђ. М. 97  
 Петрановић Н. А. 477  
 Петровић В. 485  
 Петровић Ј. А. 389  
 Петровић С. Д. 537  
 Покидишева И. Д. (Покидишева И. Д.) 97  
 Попов С. Р. 207  
 Попов-Пергал К. М. 267  
 Попсавин М. М. 247, 309  
 Продан Е. А.  
 Радак Б. Б. 123  
 Радановић Д. Ј. 315  
 Радић С. М. 485, 555, 563  
 Радић-Перић Ј. 185, 429  
 Радојковић Н. 413  
 Рајаковић Љ. В. 395  
 Рајковић М. Б. 647  
 Раићеловић М. 141  
 Рејхарт Х. (Reichardt Ch.) 17  
 Рекалић В. Ј. 45, 57, 105, 683  
 Рибникар С. В. 97, 177  
 Ристић М. М. 485, 555, 563,  
 Савковић-Стевановић Ј. Б. 579  
 Сенџар-Чуловић И. 345  
 Сехета М. А. (Sekheta M. A.) 1  
 Соколов М. Т. 145  
 Спиревска И. 45, 57, 683  
 Спиридоновић Д. Ч. 715  
 Стаменковић Д. 141  
 Стаменковић Д. Ч. 315  
 Станковић М. 673  
 Станковић С. К. 141  
 Стасјук Ј. Ф. (Stasjuk J. F.) 555, 563, 699  
 Стевановић С. М. 395  
 Стефановић М. 5, 375  
 Стојановић М. Д. 65, 639  
 Стојановић Н. Д. 537  
 Стојановић О. К. 537  
 Стојковић С. Р. 177  
 Сужњевић Д. Ж. 607, 615  
 Сукдолак С. Б. 75  
 Табаковић И. 495  
 Табаковић К. 495  
 Тасић А. Ж. 323, 329, 405, 413, 579  
 Теодоровић А. В. 521  
 Теодоровић М. 673  
 Терлеџки-Баричевић А. 465, 469  
 Тралић-Куленовић В. 383  
 Ускоковић Д. П. 555, 563  
 Фишер-Јакић Ј. 383  
 Холцлајтнер-Антуновић И. Д. 499  
 Хоџа Е. М. (Hoxha E. M.) 723  
 Чобановић М. Р. 113  
 Шербановић С. П. 129, 217  
 Шкаре Д. 653  
 Шуприна М. 491  
 Шушић М. В. 251

**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 ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглјском, немцком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следећему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стојност годишњој подписки 70 доллара США (или в любой другој конвертируемој валути, по курсу). Оплата осуществљується через предприятие „Југословенска 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, L. J. 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. VBLIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

<i>Б. Д. Вучуровић и М. Б. Рајковић</i> : Производња, аналитички развој и примена бакар-селективне електроде (Преглед) . . . . .	655
<i>М. Теодоровић, Љ. Мајданац и М. Станковић</i> : Оксидативна деградација целулозе у алкалној средини . . . . .	673
<i>*И. Спиревска и В. Ј. Рекалић</i> : Поларографско понашање цитра- и мезадибромхилибарних киселина у фосфатном пуферу . . . . .	683
<i>О. Ж. Павловић, Д. П. Овцин, Н. С. Јусић и М. В. Војновић</i> : Корозија праха цинка у алкалним растворима . . . . .	689
<i>*И. П. Кушталова, Л. Ф. Стасјук, С. М. Радић, Д. Р. Ускоковић и М. М. Ристић</i> : Контактна интеракција у систему дијамант — прелазни метал . . . . .	699
<i>Н. З. Павловић и М. Д. Маринковић</i> : Дијагностима плазме каскадног лука U-облика при реалним спектралноаналитичким условима. I. Конструкција лука за директно мерење радијалне расподеле параметара плазме . . . . .	707
<i>Ј. М. Баранац, Д. Ч. Спиридонович, В. М. Георгијевић-Вуканович и Д. М. Амић</i> : Апсорпциометријска и фотохемијска испитивања меткосилованог флавилијумског једињења . . . . .	715
<i>*Н. М. Даци, Е. М. Хоџа и Г. Вујић</i> : Анализа метала у траговима у фракцијама екстракта DMSO из угља Косовског базена . . . . .	723
<i>С. Бојовић</i> : Настава хемије на београдском Лицеју и Великој школи у 19. веку . . . . .	729
Поводом педесет година излагања Гласника . . . . .	751
Садржај књиге 49 . . . . .	765
Индекс аутора . . . . .	771

\* На страном језику

CONTENTS

<i>*B. D. Vučurović and M. B. Rajković</i> : Preparation, analytical evaluation and application of copper-selective electrodes (Review) . . . . .	655
<i>*M. Teodorović, Lj. Majdanac and M. Stanković</i> : Oxidative degradation of cellulose in alkaline media . . . . .	673
<i>I. Spirevska and V. Rekalić</i> : Polarographic behaviour of citraconic and mesaconic acid dibromides in phosphate buffer . . . . .	683
<i>*O. Ž. Pavlović, D. P. Ovcin, N. S. Jusić and M. V. Voynović</i> : Zinc powder corrosion in alkaline solutions . . . . .	689
<i>**I. P. Kushtalova, L. F. Stasyuk, S. M. Radić, D. R. Uskoković and M. M. Ristić</i> : Contact interaction in the system diamond — transition metal . . . . .	699
<i>*N. Z. Pavlović and M. D. Marinković</i> : Plasma diagnostics of a U-shaped cascade arc under actual conditions of spectral analysis. I. Construction of arc device for direct measurements of radial distribution of plasma parameters . . . . .	707
<i>*J. M. Baranac, D. Č. Spiridonović, V. M. Georgijević-Vukanović and D. M. Amić</i> : Spectro-absorptiometric and photochemical studies of an methoxylated flavylum compound . . . . .	715
<i>N. M. Daci, E. M. Hoxha and G. Vujičić</i> : Trace metal analysis of a DMSO extract of Kosova Basin coal . . . . .	723
<i>*S. Bojović</i> : Studies of chemistry at the Belgrade Lycée and the Great School in the 19th century . . . . .	729
<i>*On the occasion of the 50th anniversary of the Bulletin . . . . .</i>	751
<i>Contents of Volume 49 . . . . .</i>	765
<i>*Author index . . . . .</i>	771

\*In Serbo-Croatian, \*\*In Russian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд  
 Штампа: ИИРО Србија Мије Ковачевића 5, Београд