

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

Годиште 38.

број 3-4

Издаје

**СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО**

Телефон 3228-583

Карнегијева 4

излази двомесечно

**ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК**

Станимир Р. Арсенијевић

Издавање часописа „ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД“ помажу: Технолошко-металуршки факултет, Хемијски факултет и Факултет за физичку хемију у Београду.

**УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР**

Никола Благојевић, Драгомир Виторовић, Иван Гутман, Милосав Драгојевић, Војислав Илић, Јован Јовановић, Славко Нешић, Владимир Павловић, Владимир Рекалић, Слободан Рибшикар, Момчило Ристић (председник), Љубиша Ристовић, Миленко Ђелап, Живорад Чековић, Миленко Шушић.

Годишња претплата за чланове 30 д., за пензионере 15 д., за студенте и ученике 15 д., за радне организације 100 д., за иностранство 30 долара. Претплату прима Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4/III Жиро рачун 40803-678-0-5738.

Штампа: Завод за графичку технику Технолошко-металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

## САДРЖАЈ

1. **Драгутин Дражић**, Утицај адсорпције на електрохемијске процесе \_\_\_\_\_ 51
2. **Владимир Павловић**, Примена квантних структура у науци о материјалима \_\_\_\_\_ 62
3. **Милорад Теофиловић, Драган Пешић, Александар Обреновић, Милан Обреновић и Бранислав Поткоњак**, Упоредни подаци о садржајима олова и других загађујућих елемената у талозима поред аутопута и главних саобраћајница у Новом Београду \_\_\_\_\_ 65
4. **Надежда Петрановић и Ивана Драшковић**, Корелација фазних прелаза и особина материјала \_\_\_\_\_ 71
5. **Милош И. Ђуран и Снежана У. Миљинковић**, Примена комплекса платинске групе метала у хемотерапији као антитуморских агенаса \_\_\_\_\_ 77
6. **Слободан Младеновић и Станимир Константиновић**, Нобелова награда за хемију за 1958. годину додељена је енглеском биохемичару **Фредерику Сенцеру** \_\_\_\_\_ 83
7. **Дејан Полети, Александра Хаџић-Томић и Стеван Дубљевић**, Народна веровања и хемија. Да ли метална кашичица заиста смањује “ветрење” минералне воде \_\_\_\_\_ 88
8. **Милош Б. Рајковић и Борислава Вучуровић**, Коришћење могућности савремених електронских медија у функцији побољшања научног рада \_\_\_\_\_ 93

## БЕЛЕШКЕ

1. **Хемијске песме...** \_\_\_\_\_ 61, 87
2. **Занимљивости из хемије** \_\_\_\_\_ 64, 92
3. **Белешка о уранским мецима** \_\_\_\_\_ 99
4. **Књиге...** \_\_\_\_\_ 100

# CHEMICAL REVIEW

Volume 38

NUMBER 3-4

Editor in chief

STANIMIR ARSENIJEVIĆ

SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Karnegijeva 4

Belgrade/Yugoslavia

# ХИМИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Том 38

№ 3-4

Ответственный редактор

СТАНИМИР АРСЕНИЕВИЧ

СЕРБСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

Карнегиева 4

Белград/Югославия

## CONTENTS

1. **Dragutin Dražić**, Influence of Adsorption on Electrochemical Processes \_\_\_\_\_ 51
2. **Vladimir Pavlović**, Applying of Quantum Structures in Materials Science \_\_\_\_\_ 62
3. **Milorad Teofilović, Dragan Pešić, Aleksandar Obrenović, Milan Obrenović i Branislav Potkonjak**, Comparative data on the Content of Lead and other Pollution Elements in Deposits Besides the Highway and Main Roads in New Belgrade \_\_\_\_\_ 65
4. **Nadežda Petranović, Ivana Drašković**, Correlation Between Phase Transitions and Properties of Materials \_\_\_\_\_ 71
5. **Miloš I. Đuran, Snežana U. Milinković**, The Use of Platinum Group Metals in Chemotherapy as Antitumour Agents \_\_\_\_\_ 77
6. **Slobodan Mladenović, Stanimir Konstantinović**, The Nobel Prize for Chemistry in 1958 was Awarded to the English Biochemist Frederick Sanger \_\_\_\_\_ 83
7. **Dejan Poleti, Aleksandra Hadžić-Tomić, Stevan Dubljević**, Folk Saying and Chemistry Does Metal Teaspoon Really Prevents Escape of Carbon Dioxide from Mineral Water? \_\_\_\_\_ 88
8. **Miloš B. Rajković, Borislava Vučurović**, Using of Possibilities of the Modern Electronic Mediums for Improvements Scientific Works 93

## NOTES

1. **Chemical Poems** \_\_\_\_\_ 99
2. **Interesting Items in Chemistry** \_\_\_\_\_ 64, 92
3. **Notes on Uranium Bullets** \_\_\_\_\_ 61, 87
4. **Books** \_\_\_\_\_ 100

## СОДЕРЖАНИЕ

1. **Драгутин Дражич**, Влияние на электрохимические процессы \_\_\_\_\_ 51
2. **Владимир Павлович**, Применение квантовых структур в материальности \_\_\_\_\_ 62
3. **Милорад Теофилович, Драган Пешич, Александр Обренович, Милан Обренович и Бранислав Потконьяк**, Сравнительные данные о содержании свинца и других загрязняющих элементов в осадках вдоль автодорог и главных дорог в Новом Белграде \_\_\_\_\_ 65
4. **Надежда Петранович и Ивана Драшковиц**, Корреляция между фазовыми превращениями и свойствами материалов \_\_\_\_\_ 71
5. **Милош И. Джуран и Снежана У. Милинковиц**, Применение платиновой группы металлов в химиотерапии в качестве антиопухольных агентов \_\_\_\_\_ 77
6. **Слободан Младенович и Станимир Константинович**, Нобелевская премия за достижения в Химии за 1958 год. присуждена английскому биохимику Фредерику Сенджеру \_\_\_\_\_ 83
7. **Деян Полети, Александра Хаджич-Томич и Стеван Дублевич**, Народные поверья. Правда ли, что металлическая ложка препятствует "испарению" минеральной воды? \_\_\_\_\_ 88
8. **Милош В. Райкович и Борислава Вучурович**, Использование возможностей современных электронных средств информирования в функции улучшения научной работы \_\_\_\_\_ 93

## ЗАМЕТКИ

1. **Стихотворения, посвященные химии** \_\_\_\_\_ 99
2. **Занимательная химия** \_\_\_\_\_ 64, 92
3. **Заметки об урановых пулях** \_\_\_\_\_ 61, 87
4. **Книги** \_\_\_\_\_ 100

## УТИЦАЈ АДСОРПЦИЈЕ НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ПРОЦЕСЕ (Предавање одржано на дан Свечане скупштине Српског хемијског друштва, 22. новембра 1996, сала САНУ, поводом доделе Медаље за трајан и изузетан допринос науци)

Електрохемијски процеси су, као што је познато хемијски процеси у којима се као један од реактаната или реакционих производа појављују електрони. Они се у практичним системима помоћу електрично проводне електроде у систем доводе или одводе спољном силом -напоном, а брзина ових процеса мери се њиховим флуksom -струјом. У ширем смислу електрохемија обухвата и тзв. редокс процесе унутар неке хомогене фазе, нпр. оксидацију воденог раствора феро јона перманганат јонима код које је измена електрона између јона директно немерљива. Слично овом електрохемијски процеси могу се одигравати и на додиру електролита и непроводних или полупроводних чврстих фаза као што су разни оксиди, полимерни филмови, природне и вештачке мембране, колоидни системи и поједини делови живих организама као што су мишићне и друге ћелије или нервна влакна. С обзиром на ограниченост обима, а и карактера овог излагања, задржаћу се овде углавном на првопоменутом систему - метално проводним електродама у растворима различитих електролита где постоји могућност егзактног мерења и праћења адсорпционих феномена. Са њима сам у протеклом времену у сарадњи са већим бројем колега имао и прилично експерименталних и других искустава па користим ову прилику да укажем на њихов шири значај.

Битне карактеристике ових система су хетерогеност (чврста фаза - електрода и течна фаза - електролит), размена материје између појединих фаза (таложeње или растварање), као и постојање граничног слоја између њих, кроз који се процеси одигравају а по својим особинама се често битно разликују од особина унутрашности појединих фаза које су у таквом додиру.

Две најзначајније карактеристике ових граничних слојева су различите појаве адсорпције на граници фаза и појаве електричне потенцијалне разлике због разлике у концентрацијама наелектрисаних честица - јона у унутрашњости фаза које су у додиру. Због тога се овај гранични слој често назива електрични двојни слој или боље електрохемијски двојни слој.

На схеми на сл. 1 назначено је на примеру металне електроде у раствору кореспондентних јона да се таложeње и растварање дешава кроз двојни

слој и да у случају једнакости ових брзина наступа термодинамичка равнотежа која се за одређену електрохемијску реакцију карактерише одређеном променом Гибсове енергије,  $\Delta G^0$ , одн. помоћу Нернстове једначине која дефинише тзв. равнотежни електродни потенцијал,  $E_T$ , датог система. За различите електрохемијске системе вредност равнотежних електродних потенцијала приказује се тзв. напонским или Волтиним низом потенцијала.<sup>1</sup> При потенцијалима електроде негативнијим од  $E_T$  процес се изводи из равнотеже и тече у смеру редукције, а при  $E > E_T$  у смеру оксидације. Присуство адсорбованих врста на површини електроде може да умањи или повећа брзину ових процеса, па је проучавање њихових дејстава од посебног значаја у проучавању брзина и механизма електрохемијских реакција. Овим проблемима се бави електрохемијска кинетика.

Сл. 1. Схематски приказ процеса у граничном слоју између метала и раствора који садржи металу кореспондентне катјоне, анијоне  $A^-$  који се специфично адсорбују и евентуално електро-неутралне честице В (нпр. органски инхибитор). Између унутрашњих потенцијала метала и раствора настаје разлика  $\Delta\phi$ .

## АДСОРПЦИЈА

Као што је могло да се уочи адсорпција је врло важна појава у граничном слоју и на разне начине може учествовати у електрохемијским процесима. И адсорпција се може посматрати као *термодинамичка равнотежа* између *адсорбованог стања* и супстанце у *унутрашњосити раствору*, а у неравнотежном стању може се посматрати и *кинетичка адсорпције*, одн. *десорпције*.

Важна особина адсорпционих равнотежа је да на њих значајно утичу вредности Гибсове енергије адсорпције, а ове често значајно зависе од врсте чврсте фазе на којој се врши адсорпција. Ово се разликује од класичних електрохемијских равнотежа које зависе *искључиво* од разлике Гибсових енергија одређене хемијске врсте у *унутрашњосити* две фазе у додиру.

У физикохемијском смислу могу се разликовати неколико видова адсорпције које су од значаја у електрохемијским процесима, а настају под дејством различитих врста интеракција:

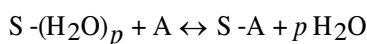
- физичка адсорпција (ван дер Валсове силе)
- хемисорпција (ковалентне силе)
- електростатичка адсорпција (Кулонове силе)
- специфична (контактна) адсорпција (Кулонове силе + ковалентне силе)
- електросорпција (разелектрисање + ковалентне силе).

Свака адсорпција може да се прикаже одговарајућом хемијском једначином



где је S супстрат, A адсорбат, а S -A<sub>ad</sub> представља настало површинско стање, које обично настаје највише као мономолекулски слој на површини супстрата (метала електроде или нечег другог).

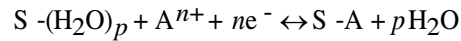
У вишеккомпонентним системима, посебно кондензованим, као што је електрода уроњена у водени раствор нечег што се на електроди адсорбује мора се водити рачуна да се и растварач, у овом случају молекула воде такође адсорбује, па онда на стаје ситуација да се за слободну површину супстрата (електроде) утркују све компоненте у раствору. Имамо тзв. *компетициону адсорпцију*, а компонента која се јаче везује за површину истискује другу у одређеној мери.



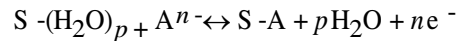
где је p број истиснутих молекула H<sub>2</sub>O при адсорпцији једног молекула A. Нпр. молекула бензола може да истисне 2 -3 молекула H<sub>2</sub>O. Наравно  $\Delta G^{\circ}_{ad}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ad}$  и  $\Delta S^{\circ}_{ad}$  у овом случају не одражавају искључиво термодинамичке промене величине стања при адсорпцији на чистој (празној) површини, већ одговарајуће реакције измене, па је нпр. у овом случају  $\Delta G^{\circ}_{ad}$  у ствари разлика Гибсове енергије

адсорпције A и Гибсове енергије адсорпције H<sub>2</sub>O тј.  $(G^{\circ}_{ad} = \Delta G^{\circ}_{ad,A} - \Delta G^{\circ}_{ad,H_2O})$

Електросорпција је сложенија од хемисорпције јер једновремено тече и реакција разелектрисања врсте која се адсорбује, па се цео процес може приказати једначином



када се електросорбују катјони или



када се електросорбују ањони.

У принципу може доћи и до електросорпције електроненутралних хемијских врста уз стварање одговарајућих карбонијум јона. Стварање и присуство оваквих површински везаних јона или радикал -јона може бити од великог значаја у одређеним органским реакцијама.

## ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ДВОЈНИ СЛОЈ

Појава електричне потенцијалне разлике на додиру две фазе давно је позната и узрочник је многих појава у електрохемијским процесима, катализи, колоидној хемији, физиолошким појавама и др. Данашње схватање о структури и особинама електрохемијског двојног слоја почива на идејама и резултатима низа знаменитих електрохемичара који су томе током протеклих сто година дали врло значајне доприносе. Најзначајнији су свакако Helmholtz, Guй и Chapmen, Stern, Фрумкин и његова руска школа, Graham, Bockris као и низ других. У највећем броју случајева сва ова разматрања заснована су на проучавању двојног слоја на Hg електродама у различитим електролитима мерењем површинског напона живе или електродне капацитивности. Основна идеја при мерењу површинског напона је да присуство вишка слободног наелектрисања (било позитивног било негативног) на површини живе у односу на електролит смањује вредност површинског напона (због међусобног одбијања) тако да би максимум на електрокапиларној криви (сл. 2а) требало да одражава тзв. тачку нултог наелектрисања, одн. непостојање пада напона кроз двојни слој<sup>2</sup>

На основу детаљних проучавања утицаја концентрације и компонената електролита на особине двојног слоја (типа кривих на сл. 2а и b) прихваћено је и данас се сматра да се структура двојног слоја може приказати моделом датим на сл. 3<sup>2</sup>

У теорији електрохемијског двојног слоја врло значајну улогу игра тачка нултог наелектрисања, E<sub>nn</sub>, која одговара максимуму електрокапиларне криве, одн. минимуму капацитета, у раствору у коме нема тзв. специфичне адсорпције (нпр. у раствору NaF). Према Фрумкиновој теорији потенцијали нултог наелектрисања и рад изласка електрона, Ф, за разне метале повезани су линеарном везом (E<sub>nn</sub>=

$k\Phi + const$ ). Међутим, провера овог предвиђања је скоро немогућа јер код низа метала прелазне групе, и племенитих и неплеменитих, експериментална мерења показују зависност минимума капацитивне криве, тј. претпостављеног потенцијала нултог наелектрисања од рН. Ово се *не може* објаснити предложеним моделом двојног слоја.

резултате само реакцијом у којој се као интермедијер појављује адсорбован  $FeOH$ .<sup>3</sup>

Сл. 2. (а) Електрокапиларна крива за  $Hg$  електроду у 0,1 М растворима различитих електролита.  $E_z$  означава потенцијал нултог наелектрисања ( $E_{np}$  одређен у раствору  $NaF$  (без специфичне адсорпције). (б) Капацитивности двојног слоја на  $Hg$  у растворима  $NaF$  различите концентрације на  $0^\circ C$ .

Са озбиљним примерима неусаглашености понашања чврстих електрода са очекивањима заснованим на теорији електричног двојног слоја на  $Hg$  електроди суочио сам се још пре више од 35 година у својим првим озбиљним анализама процеса на електродама од гвожђа.<sup>3</sup>

Показало се да је кинетика анодног растварања гвожђа зависна од рН (при истом потенцијалу убрзава се 10 пута са повећањем рН за једну јединицу, види сл. 4) тако да је применом законитости електрохемијске кинетике било могућно објаснити

Сл. 3. Схематски приказ структуре двојног слоја. (а) При врло негативним потенцијалима према  $E_{np}$ . (б) При позитивнијим потенцијалима уз појаву специфичне адсорпције аниона. Горње криве приказују одговарајућу расподелу потенцијала од електродне површине до унутрашњости раствора. ОНР - спољна Хелмхолцова равна; ИНР - унутрашња Хелмхолцова равна. Простор изван ОНР је тзв. дифузни део двојног слоја.

Сл. 4. Анодне поларизационе криве за Армо гвожђе у сулфатним растворима различите киселости. Предложени реакциони механизам назначен је испод дијаграма.

Овде се поставило принципијелно питање. *Дали је оправдано и реално очекивањима постојање  $FeOH$ , па чак и у киселим растворима са рН и до нуле? Као што је добро познато из термодинамике јонских равнотежа,  $Fe(OH)_3$  је стабилан само у рН>3, а  $Fe(OH)_2$  у рН>7.  $FeOH$  није ни познат као стабилна хемијска врста. Међутим, како је назначено да област рН стабилности хидроксида гвожђа иде ка вишим рН вредностима са смањењем валентности јона гвожђа за моновалентни  $FeOH$  било логично да је област стабилности при рН  $\gg 7$ , можда рН>16, што је физички неостварљиво, па нема ни  $FeOH$ .*

Прави одговор на постављено питање очигледно лежи у нечем другом, а то је да  $FeOH$  треба разматрати као адсорбовану честицу са *измењеном термодинамиком*, важећом за равнотеже у граничном слоју. У том случају се мора узети у обзир промена енергетског стања  $FeOH$  за енергију адсорпције, чиме се потпуно мења промена Гибсове

енергије реакције дисоцијације хидроксида, одн. његов производ растворљивости.

Да се адсорпцијом може мењати вредност производа растворљивости адсорбованог фери хидроксида показано је на слици 5а,<sup>4</sup> на којој су показани циклични волтамограми за адсорбован монослој  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  на  $\text{Au}$  и пиролитичком графиту (PG) у  $\text{pH} \approx 11$ , са карактеристичним максимумима за  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  оксидо редукцију, као и зависност количине струје испод максимума, која одговара адсорбованој количини хидроксида, после замене почетног електролита са електролитима различитог степена киселости, одн. pH. Како се види (сл. 5b), на  $\text{Au}$  хидроксид нестаје тек при  $\text{pH} \approx 3$ , на PG тек на  $\text{pH} \approx 0$ , а по класичном термодинамичком размишљању већ при  $\text{pH} \approx 7$ .

Сл. 5. (а) Циклични волтамограми за пиролитички графит (пуна линија) и златну електроду (испрекида на) покривене монослојем фери хидроксида у 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 11$ . Брзина промене 500 mV s<sup>-1</sup>. (b) Промена количине струје испод максимума II и III (прелаз  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ ) у зависности од pH раствора у којем је електрода држана после обављене адсорпције као под (а).<sup>4</sup>

Да је ово могућно потврђује и једноставан термодинамички прорачун који се често за поједине системе приказује у виду Пурбеових  $E$ -pH дијаграма са областима pH стабилности појединих врста. На сл. 6 приказан је нормалан Пурбеов дијаграм за  $\text{Fe}$  и одговарајући, али уз претпоставку да су  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  адсорбовани са  $\Delta G^\circ_{\text{ад}}$  од по 80 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> Као што се види за релативно мале енергије

адсорпције драстично су померене области стабилности адсорбованих хидроксида у киселу област.

Сл. 6. Стандардни Пурбеов дијаграм за гвожђе (танке линије) и израчунате (дебље линије) уз претпоставку да су оба хидроксида адсорбована уз  $\Delta G^\circ_{\text{ад}} = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Према овоме, потпуно је оправдано очекивати и хидроксиде метала у адсорбованом стању и у киселим растворима.

У овом разматрању потребно је указати и на још једну значајну чињеницу. У киселим растворима  $\text{Fe}$  кородира уз значајно издвајање  $\text{H}_2$ , па чак и при анодном растварању. Као интермедијар при издвајању  $\text{H}_2$  може се очекивати адсорбован  $\text{H}_{\text{ад}}$ . Из података мерења адсорпције из гасовите фазе познато је да је енергија адсорпције  $\text{H}$  око 250 kJ mol<sup>-1</sup>, а исто толико и за  $\text{OH}$  групу. Поред тога Колотиркин и сарадници<sup>6</sup> су рефлексивном спектроскопијом констатовали постојање адсорбованих кисеоничних врста на површини кородирајућег  $\text{Fe}$  па чак и при његовој катодној поларизацији уз издвајање  $\text{H}_2$ . Према томе реално је очекивати све ове присутне адсорбоване врсте на површини  $\text{Fe}$ , као што је приказано схематски на сл. 7.

Као што се види структура граничног слоја се значајно разликује од оне у моделу за  $\text{Hg}$  (сл. 3), па се поред осталог и расподела потенцијала у двојном слоју која контролише кинетику може драстично разликовати од очекиване према моделу за  $\text{Hg}$  електроду.

Прави разлог неподударности предвиђања о понашању двојног слоја на  $\text{Hg}$  електроди и електродама од других чврстих материјала нарочито прелазне (VIIIb) групе метала, је у јачини хемисорпционих интеракција појединих хемијских врста из електролита са металом. На  $\text{Hg}$  електроди су хемисорпционе силе релативно слабе па доминирају углавном само прва четири, раније поменута вида адсорпције. При јачим интеракцијама могућа је и појава електросорпције, која је код прелазних метала често најдоминантнија, па класична теорија

двојног слоја, која у себе не укључује електросорпционе феномене није ни могућно да се директно примењује. Ово се нажалост често превиђа.

Сл. 7. Схематски приказ вероватне структуре електрохемијског двојног слоја при корозији гвожђа у електролиту у присуству инхибитора

У присуству инхибитора електрохемијских реакција ствар се додатно компликује, јер се показује<sup>7</sup> да је на прелазним металима брзина адсорпције релативно спора и да може да прође и пар сати до успостављања неке врсте адсорпционе равнотеже, одн. стационарног стања, за разлику од површине живе на којој се адсорпциона равнотежна стања успостављају у милисекундама.

На сл. 8 приказане су анодне поларизационе криве за Fe у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у присуству разних концентрација Cl<sup>-</sup> јона који су у малим количинама инхибитори. Слични дијаграми се добијају и за друге халогене јоне и органске инхибиторе.

Сл. 8. Анодне поларизационе криве после 24 h контакта Армко гвожђа са 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без и са додатком различитих концентрација NaCl.<sup>7</sup>

Овакви дијаграми добијају се ако се систему дозволи довољно времена за адсорпционо уравниотежење које као што се види на сл. 9, а која приказује густине анодне струје при константном потенцијалу у зависности од времена за различите инхибиторе, може да потраје и неколико часова.

Међутим, ако се мерење врши после само 10-15 min од уроњавања електроде добијају се Тафелове праве скоро као и она без додатка Cl<sup>-</sup> јона. Другим речима резултати мерења зависе и од кинетике адсорпције инхибитора. Од експериментатора који је невестан могућне споре адсорпције могу се очекивати и резултати мерења поларизационих карактеристика који заправо немају никакве практичне вредности.

Сл. 9. Опадање анодне струје растварања Армко гвожђа у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0,470 V (ZKE) после додавања наведених инхибитора.<sup>7</sup>

Код анодних реакција растварања метала мора се такође водити рачуна да се подлога стално раствара и да је двојни слој у сталној пертурбацији.<sup>8</sup> Ситуација се схематски може приказати као на сл. 10, када адсорбоване честице растварањем подлоге бивају враћене у раствор брже него што би нормална десорпција захтевала. При струјама мањим од 0,1 mA cm<sup>-2</sup>, овај ефекат је занемарљив, али при 25 mA cm<sup>-2</sup> у једној секунди са електроде се скида 50 моноатомских (500 μC/монослоју) слојева, па се ни о каквој равнотежној адсорпцији или двојном слоју тада не може говорити. Стога је за неплемените метале предложена и посебна једначина адсорпционе изотерме која је зависна и од анодне струје.<sup>8</sup> Потпуно је иста ситуација и при катодном таложењу метала, пошто се истом динамиком мењају особине електродне површине.

Сл. 10. Модел процеса хемисорпције инхибитора уз појаву тзв. електромеханичке десорпције која при већим брзинама растварања подлоге механички поткопава адсорбоване честице<sup>9</sup>

Све ово важи за све металне системе који се могу електрохемијски растворити или таложити, а посебно за електронегативне метале који подлежу корозији уз утрошак  $O_2$  или издвајање  $H_2$ .

## ПЛЕМЕНИТИ МЕТАЛИ

При коришћењу племенитих метала (Pt, Au, Ag, итд.) као електрода за електрохемијске процесе могло би се мислити да је проблем структуре двојног слоја једноставнији, бар утолико што је граница метал -раствор стабилна, слично живи, пошто се метал не раствара. Међутим, то ни издалека није тако, као што ће се видети на неколико примера.

У анализи електрохемијских процеса на нерастворним електродама често се користи тзв. циклична волтаметрија као мерна техника код које се мери струја која одговара брзини посматраног процеса при релативно брзој промени потенцијала у позитивном и негативном смеру.

У последње време често се посматрају појаве које су добиле назив таложења при потпотенцијалима или UPD (underpotential deposition).<sup>2</sup> Ово је илустровано волтамограмом за Au електроду у раствору  $Pb^{2+}$  јона (сл. 11), на којем се и при потенцијалима позитивнијим од равнотежног потенцијала таложења Pb (означеног са  $E_{T,Pb}$ ) јављају 2 максимума таложења.

Сл. 11. Циклични волтамограми за Au електроду у 1 M HClO<sub>4</sub> у присуству  $1 \times 10^{-3}$  M  $Pb^{2+}$  јона<sup>2</sup>

Према величини површине испод ових максимума, а која одговара утрошеној количини струје за таложење Pb, исталожен је само један монослој Pb. Разлог њихове појаве пре равнотежног потенцијала  $E_{T,Pb}$  је већа енергија адсорпције адсорбованих атома Pb на Au него на чистом Pb. Што је већа разлика ових енергија утолико је позитивнији потенцијал почетка UPD. Други општар максимум који се види је максимум димензионалне (2D) фазне трансформације, одн. преуређења неуређеног монослоја у кристалографски уређену структуру. При потенцијалима негативнијим од равнотежног настаје 3D таложење олова (стрми раст струје).

Сл. 12. Циклични волтамограми за Pt електроду у 0,5 M  $H_2SO_4$  у области између равнотежних потенцијала реакција издвајања  $H_2$  и  $O_2$ <sup>7</sup>

Сличан, а много познатији дијаграм за Pt у  $H_2SO_4$  приказан је на сл. 12. Прва два максимума одражавају струје јонизације адсорбованог H (две врсте  $H_{ad}$  адсорбованих са различитим енергијама адсорпције), а пораст струје у позитивној области стварању Pt-O и издвајању  $O_2$ . На изглед у средњем делу као да нема ничега, те се та област потенцијала често назива двојнослојном облашћу. Међутим, та слика је само привидна и праве двојнослојне области, као на Hg овде заправо нема. То се лепо уочава анализом волтамограма на монокристалним Pt електродама различите оријентације. На сл. 13 приказана је област адсорпције  $H_{ad}$  за три кристалографске равни платине, које показују различит положај потенцијала максимума. Разлике се јављају због различите енергије адсорпције  $H_{ad}$  на разним пљоснима. На поликристалној платини са свим могућим пљоснима ефекти се преклапају па се добија погрешна слика као да максимума нема. Такође, различити анјони показују ефекат адсорпције у позитивнијем делу волтамограма, различит за разне анјоне, сходно разлици у њиховим енергијама адсорпције. Значи на површини *увек* има нечег адсорбованог (електросорбованог), те се модел двојног слоја и концепт електрокапиларног максимума овде и не може озбиљно користити.

Још је интересантнија ситуација на Pt у алкалној средини.

На монокристалним пљоснима уочавају се јасне разлике између разних пљосни, при чему имамо област електросорпције H, електросорпције OH и електросорпције O, одн. стварање PtO. Разлике у положају максимума њихове адсорпције последица су, поред њихове разлике по хемијском саставу, и њихове различите енергије адсорпције на разним пљоснима. Присуство електросорбованих врста, које се заправо понашају као адсорбовани радикали од посебног је значаја за кинетику електрохемијских реакција.



Сл. 13. (а) Циклични волтамограми за монокристалне Pt електроде различите кристалографске равни у области потенцијала адсорпције  $H_{ad}$  у 0,1 М  $H_2SO_4$ . (б) Циклични волтамограми за Pt(111) у : (А) 0,1 М  $H_2SO_4$ ; (В) и (С) у 0,1 М  $HClO_4$  између равнотежних потенцијала издвајања  $H_2$  и  $O_2$  у посматраним растворима. За (В) је позитивна граница скраћена указујући на независност максимума за  $OH_{ad}$  (0,7 -0,8 V) и  $O_{ad}$  (1,0 -1,1 V). Максимум на 0,45 V (дијаграм (А)) је електросорпција  $HSO_4^-$  јона.

(пун а крива)<sup>10</sup>

Интересантан је утицај ових адсорбованих врста на електрохемијску реакцију оксидације метанола (сл. 14).<sup>10</sup> Крива за метанол почиње на различитим потенцијалима за различите пљосни, а такође слично зависи и положај максимума. Објашњење је релативно једноставно. У механизму реакције оксидације метанола учествује  $OH_{ad}$  и реакција почиње тек на потенцијалу кад се он појави. Максимум криве настаје због инхибиције реакције појавом оксида, одн.  $O_{ad}$ .

Значи,  $OH_{ad}$  катализује реакцију, а  $O_{ad}$  инхибира. Значи за бољу катализу оксидације метанола треба имати материјал са већом енергијом адсорпције за  $OH_{ad}$  и мањом за  $O_{ad}$ .

## СРЕБРО

Као што се могу електросорбовати  $OH^-$  јони уз стварање  $OH_{ad}$ , могу се електросорбовати и други анјони уз измену одговарајућег наелектрисања са металом и стварање делимичног или целог монослоја адсорбованих разелектрисаних јона. При којим потенцијалима ће се овај процес одигравати зависи од врсте јона и врсте металне подлоге, одн. од вредности енергије адсорпције разелектрисаног јона за сваки посматран систем.

Илустрације ради на сл. 15 приказани су циклични волтамограми за монокристално сребро са три различите кристалне пљосни изложене дејству раствора NaCl три различите концентрације, а

Сл. 14. Циклични волтамограми за Pt(111) монокристалну электроду у 0,1 М NaOH у одсуству (испрекидана) и присуству 0,3 М метанола

у области потенцијала у којој не долази до анодног растварања сребра у класичном смислу. Максимуми који се уочавају представљају електросорпцију одн. UPD атомског хлора и стварање монослоја AgCl. Различити положаји максимума на појединим кристалним површинама одражавају зависност енергије адсорпције AgCl од кристалографске оријентације пљосни електроде. Упрошћено речено и при потенцијалима који су за око 0,5 V негативнији од потенцијала стварања AgCl, метално сребро у раствору Cl<sup>-</sup> јона превукло се монослојем AgCl.

који се по класично-термодинамичком схватању не би могли таложити на површини ( $E_{\text{кор}} \approx -0,25 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Mn}}^0 = -1,179 \text{ V}$ ). Значајан инхибициони ефекат, који се при дужим временима посматрања показује као скоро потпун престанак корозије (скоро хоризонтални део кривих при временима дужим од 100 min) показује да се површина блокира. Ова инхибиција је протумачена ефектом UPD електронегативнијих јона метала, одн. њиховом спонтаном електросорпцијом на корозионом потенцијалу.

Сл. 15. Циклични волтамограми за монокристалне пљосни Ag у растворима NaCl различитих концентрација: (1)  $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (2)  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (3)  $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ <sup>11</sup>

Слични резултати добијени су и испитивањем електросорпције других халогених јона (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> јона и ацетатних јона.<sup>12</sup> Слично посматрању адсорбованих OH<sub>ад</sub> на Pt као адсорбованих радикала који електрохемијски направљени могу да учествују у неким другим реакцијама (при оксидацији метанола), и адсорбовани разелектрисани анијони на сребру (а и на другим металима, нпр. Pt) могу бити коришћени као погодни радикали за неке друге реакције (хидрогеновање, хлоровање, бромовање, итд.)

## ГВОЖЂЕ

У испитивањима електрохемијског понашања гвожђа у сумпорној киселини (корозија и механизам анодног растварања и катодног издвајања H<sub>2</sub>), показало се да присуство нпр. Zn<sup>2+</sup> или Mn<sup>2+</sup> јона у сумпорној киселини значајно инхибира реакцију издвајања H<sub>2</sub>, па тиме и корозију.<sup>13</sup> На сл. 16 приказана је корозијом издвојена запремина H<sub>2</sub> током времена посматрања у чистој киселини и уз додатак мањих количина јона метала који су електронегативнији од корозионог потенцијала Fe у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и

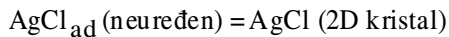
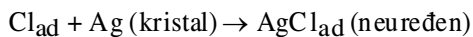
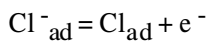
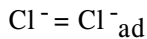
Сл. 16. Запремина издвојеног гасовитог H<sub>2</sub> током корозије гвожђа у 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> током времена без додатака (●) и са додатком  $7,9 \times 10^{-2} \text{ M CdSO}_4$  (∇),  $7,7 \times 10^{-2} \text{ M MnSO}_4$  (□) и  $3,2 \times 10^{-1} \text{ M ZnSO}_4$  (○).<sup>13</sup>

## КИНЕТИКА ЕЛЕКТРОСОРПЦИОНИХ ПРОЦЕСА

У електрохемији, електрохемијској кинетици и поларографији (врло развијеној области електроаналитичке хемије) врло дуго се сматрало да су адсорпциони процеси, који прате или су саставни делови реакционих механизма, увек толико бржи од других могућних да се обично *подразумевало* да су они у адсорпционој равнотежи. Овакво схватање било је засновано на електрохемијском искуству из експеримената са Hg електродама, мерењима електродне апиларности и сл., када се адсорпциона равнотежа обично успостављала током неколико милисекунди.

На чврстим електродама, међутим, то најчешће није случај. Два врло изразита примера потребе да протекне и неколико часова за успостављање неког стационарног стања адсорпције приказана су већ на сл. 9 и 16 где се адсорпција дешава на стално променљивој површини кородирајућег метала. Али и на нерастварајућим чврстим површинама типа племенитих метала време успостављања равнотежне адсорпције је знатно дуже него на Hg па се експериментално може и одређивати, а подаци мерења употребити за анализу кинетике и механизма адсорпционог процеса.

Показано је већ на примеру електросорпције  $\text{Cl}^-$  јона на  $\text{Ag}$  (сл. 15) да се при малим брзинама промене потенцијала добијају два симетрична максимума, који одговарају условима равнотежне адсорпције, одн. 2D трансформацији. Међутим, при знатно већим брзинама промене потенцијала<sup>14</sup> (већим од  $10 \text{ V s}^{-1}$ ) симетричност максимума се нарушава (померају се удесно, одн. улево са повећањем брзине), као што је приказано на сл. 17, при чему се уз одговарајућу теоријску анализу<sup>2</sup> из зависности помераја положаја максимума од логаритма брзине промене потенцијала могу извести закључци о механизму реакције електросорпције. У овом случају је закључено да се при електросорпцији  $\text{Cl}^-$  јона на  $\text{Ag}$  ствара 2D уређена решетка монослоја  $\text{AgCl}$  по следећој схеми



Сл. 17. Циклични волтамограми за  $\text{Ag (111)}$  у  $0,2 \text{ M NaCl}$  при већим брзинама промене потенцијала, означеним на кривама у  $\text{V s}^{-1}$ .<sup>14</sup>

Слично овоме у растворима сулфата и ацетата образује се слој одговарајућих  $\text{Ag}$  соли.<sup>12</sup> Сличним техникама може се пратити и кинетика електросорпције  $\text{H}_{\text{ad}}$  и одговарајућих анјона, приказаној на сл. 13 као и  $\text{OH}_{\text{ad}}$  (сл. 14).

## ШИРЕ ИМПЛИКАЦИЈЕ ПОЈАВЕ ЕЛЕКТРОСОРПЦИОНИХ ФЕНОМЕНА

Већ је назначено да су постојеће теорије које квантитативно објашњавају структуру електрохемијског двојног слоја засноване на експерименталним резултатима мерења електрокапиларних кривих или капацитивности двојног слоја на  $\text{Hg}$  електроди, на којој су електросорпциони феномени не постојећи или у најбољу руку занемарљиви. Међутим на другим чврстим електродама то није случај (види нпр. сл. 12 и 13 за  $\text{Pt}$ ) јер је увек присутан електросорбован  $\text{H}_{\text{ad}}$ ,  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ,  $\text{O}_{\text{ad}}$  или нешто друго из раствора, тако да област привидно малих струја на сл. 12, која се често назива двојнослојна област, је то само у грубој апроксимацији. Наравно примена закључака теорије двојног слоја засноване на  $\text{Hg}$  електроди као моделу, оправдана је опет само као груба апроксимација. Како су електросорпциони феномени зависни од врсте јона у раствору и за исти електродни материјал, очигледно да величина ових апроксимација зависи од састава раствора, па се може очекивати да у неким случајевима никаква апроксимација није прихватљива.

Другим речима добра теорија структуре двојног слоја на чврстим електродама уз могућну појаву електросорпције не постоји и тек је треба начинити.

У техничком смислу електрохемијске појаве се често повезују само са појавама у електрохемијским ћелијама са две електроде, електролитом и неким извором струје за електролизу. Међутим и у ћелији са две електроде које су електрично кратко или преко неког отпорника спојене теку електрохемијски процеси, али у обрнутом смеру и то спонтано (акумулатори, суве батерије и сл.).<sup>1</sup> Није неопходно да постоје ни две електроде за електрохемијске процесе. На површини гвожђа или цинка у неком електролиту (сумпорној киселини или кондензованом слоју влаге из ваздуха) једновремено (и спонтано!) теку два супротна електрохемијска процеса, анодно растварање (корозија) и катодна редукција  $\text{O}_2$  из ваздуха или издвајање  $\text{H}_2$ . У свим овим случајевима електросорпција је пратећа појава. Чак и при каталитичком хидрогенавању уља (нпр. при производњи маргарина) са никленим катализаторима, процес зависи од електросорбованог  $\text{H}_{\text{ad}}$  на никлу. У свим овим процесима постоји електросорпција, одн. UPD, али право разјашњење неких специфичних утицаја у конкретним системима мораће се тек у будућности разјаснити.

И на крају треба овде поменути и још једну, недовољно познату и недовољно испитану област - биоелектрохемију. Она се бави електрохемијским процесима у биолошки активним системима, живим организмима, а оваква истраживања показују да је велики број физиолошких процеса заснован на електрохемијским законитостима.

Један од њих је преношење нервних импулса од места екситације (сензора) до мозга одговарајућим поремећајем структуре електродног двојног слоја која ствара напонске импулсе величине и до 100 mV између унутрашње и спољне стране опне влакна и који може да се преноси дуж влакна. Схематски су ове појаве приказане на сл. 18.

Сл. 18. Схе ма догађања током преношења импулса (тзв. акционог потенцијала) дуж нервног аксона<sup>15</sup>

Други физиолошки значајан процес је тзв. дисајни циклус, одн. механизам како кисеоник допремљен крвљу до ћелије продире дифузијом до једног телашца у ћелији, тзв. митохондрије (сл. 19), где

Сл. 19. Поједностављен приказ биолошке ћелије.<sup>15</sup>

преко низа електрохемијских реакционих ступњева на површини митохондрије (електрода?!) реагује са глукозом, или нечим сличним, стварајући нека друга једињења и ослобађајући значајне количине енергије. На сл. 20 схематски је приказан овај механизам са свим компонентама, а одређен на основу у медицини уобичајног раздвајања појединих компоненти и одређивање равнотежних редокс потенцијала (назначених на схеми) потенциометријском методом. Међутим, разарањем ћелија и центрифугалном (или неком другом) сепарацијом компонента разорени су и сви евентуално постојећи хемисорпциони или електросорпциони системи, па се цела схема дисајног процеса мора прихватити само као груба апроксимација. Није тешко претпоставити, да слично оксидацији метанола са на платини електросорбованим  $\text{OH}_{\text{ad}}$  радикалима такву улогу

Сл. 20. Оксидо-редукциони дисајни циклус за оксидацију супстрата  $\text{SH}_2$  (нпр. малеата) са назначеним положајем сваког специфичног редокс пара и њиховим редокс потенцијалима (АТФ - енергијом богат аденозин трифосфат).<sup>16</sup>

може да игра и на површини митохондрије хемисорбован  $\text{OH}_{\text{ad}}$  или неки други радикал. У досадашњим анализама физиолошких процеса врло вероватно постојање електросорбованих  $\text{OH}$  или других радикала потпуно је занемаривано, вероватно и због великих експерименталних проблема за овакву врсту испитивања.

Abstract

INFLUENCE OF ADSORPTION ON ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Dragutin Dražić

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The usual treatment of electrochemical processes as bulk to bulk transfers of electrons and species through the phase boundary has been re examined in terms of the fact that many important electrochemically formed reaction intermediates or even final products can be species remaining inside the phase boundary layer (i.e. not in the bulk). Their stability in the boundary phase depend on their chemical properties and Gibbs energy of adsorption, producing various kinds of adsorptions (physical, chemisorption, so called specific or contact) or adsorption coupled with electron exchange (electrosorption and underpotential deposition (UPD)). Examples illustrating the role and effects of adsorbed species, especially formed by electrosorption in different electrochemical systems and their role in corresponding reaction kinetics are given.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A.R.Despić, D.M.Dražić, O.Tatić-Janjić, *Osnovi elektrohemije*, Naučna knjiga, Beograd, 1970, str. 165 i 170.
2. E.Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemical Engineers and Materials Scientists*, VCH Publishers, Inc. New York, 1993.
3. J.O'Bockris, D.M.Dražić, A.R.Despić, *Electrochim. Acta* **4**(1961) 325; J.O'Bockris, D.M.Dražić, *Electrochim. Acta* **7**(1962)293; D.M.Dražić, L.Ž.Vorkapić, *Corr.Science* **18** (1978) 907; D.M.Dražić, Chen Shen Hao, *Electrochim.Acta* **27**(1982)1409; *Glasnik Hem.društva* **47**(1982)649; *Corr.Science* **23**(1983)683.
4. D.M.Dražić, V.J.Dražić, M.Atanacković, *Glasnik Hem.društva Beograd* **47**(1982)661.
5. D.M.Dražić, L.Ž.Vorkapić, *Glasnik Hem.društva Beograd* **46**(1981)595.
6. Ya.M.Kolotyrkin, R.M.Lazorenko-Manevich, L. A. Sokolova, V.G.Plotnikov, *Elektrokhimiya* **14**(1978) 344.
7. D.M.Dražić, V.J.Dražić, V.Jeftić, *Electrochim. Acta* **34**(1989)1251; V.J.Dražić, D.M.Dražić *J.Serb.Chem.Soc.* **56**(1991)753; *ibid.* **57**(1992)917; Lj.Vračar, D.M.Dražić, *J.Electroanal. Chem.* **339**(1992)262; D.M.Dražić, Lj.Vračar, V.J.Dražić, *J.Electrochim.Acta* **39**(1994)1165; V.J.Dražić, D.M.Dražić, *J.Serb.Chem.Soc.* **60**(1995)699.
8. D.M.Dražić, V.J.Dražić, Lj.Vračar, *ACH Models in Chemistry* **132**(1995)539.
9. V.J.Dražić, D.M.Dražić, *Proc. 7th Europ.Symp.Corr.Inhibitors (7SEIC)*, Ann.Univ.Ferrera, N.S.Sez.V.Suppl.N.9.1990, p.99.
10. A.V.Tripković, K.Đ.Popović, J.D.Momčilović, D.M.Dražić, *J.Electroanal. Chem.* **41** (1996)9.
11. B.M.Jović, V.D.Jović, D.M.Dražić, *J.Electroanal.Chem.* **399**(1995)197.
12. B.M.Jović, V.D.Jović, D.M.Dražić, unpublished results.
13. D.M.Dražić, L.Ž.Vorkapić, *Corr.Science* **18**(1978)907.
14. B.M.Jović, D.M.Dražić, V.D.Jović, *J.Serb.Chem.Soc.* **61**(1996)1209.
15. J.O'M.Bockris, D.M.Dražić, *Electrochemical Science*, Taylor and Francis Ltd., London, 1972, pp. 270 - 271.
16. D.M.Dražić, *Electrochemistry in Biology in MTP International Reviews of Science Vol.6 Electrochemistry*, J.O'M.Bockris, Ed., Butterworths, London, 1973, p.303.

---

## Е. Вејли (E. Whalley)

### АХ ТАЈ ЛЕД

- |  |   |
|--|---|
| Ih “Пахуље су шестоугаоне”, рече Кеплер, гледајући њихову слику.   | VI Добио је још виши притисак и поновио свој тест. Вода очврсну на 10 kbar и пређе у лед шест.    |
| Ic Али Кениг у лабораторији откри лед у кубном облику.   | VII Неку годину касније, још увек се не дам. Више од 20000 bar! “Успео сам, ово је лед седам”.    |
| II Прво је Таман притиснуо јако, па рече: “Шта то видим ја? Запремина се смањила на петину, добили смо лед два”. | VIII У N.R.C.-у испитују седмицу да виде ко сам. У електричном пољу на нула С пређох у број осам. |
| III Таман стисну поново, али сада јаче; са надом гледаху сви. Експеримент је успео! “Нашао сам лед три!”         | IX У Отави охладише лед три. Еурека! Божији кревет! Водоници легоше на место. Лед девет.          |
| IV Први га виде Енгелхарт, но пилула беше горка, јер описао га је Брицман и назвао четворка.                     | X Дотле смо данас стигли. Ипак, остаје загонетка: Ко ће пронаћи нови, када ће доћи десетка?       |
| V Брицман са Харварда опет притиска свет. Гле! Постоји још један, беше то број пет.                              |   |

Превоо с енглеског и препевао  
проф. Д. Полети

## ПРИМЕНА КВАНТНИХ СТРУКТУРА У НАУЦИ О МАТЕРИЈАЛИМА

### САДРЖАЈ

*Развој савремене електронике у великој мери зависи од развоја нових материјала. Још од 1970. год., када је синтетизована прва суперрешетка, занимање за полупроводничке квантне структуре не престаје. С обзиром на блиску везу између структуре и примене одговарајућих квантних структура, истраживања на овом пољу захтевају мултидисциплинаран приступ.*

*У овоме раду разматрана су основна својства и примене полупроводничких квантних структура.*

### 1. УВОД

Потребе за новим материјалима, најчешће са унапред задатим својствима, као и захтеви за познавањем физичких и хемијских процеса који се у њима одвијају, чине науку о материјалима једном од најзначајнијих и најперспективнијих научних дисциплина.

Нагли развој електронике последњих деценија поставља оштре захтеве пред науку о материјалима. Потребе за брзом синтезом материјала који омогућавају минијатуризацију електронских направа, савремена наука о материјалима решава применом методе усмерене анализе /1/. Овде се ради о разради теорије која би омогућавала да се на основу физичких, физичкохемијских, хемијских и техничких својстава материјала бира њихов хемијски састав, методе добијања, режими обраде итд.

У последње време, нарочито у области полупроводничких материјала, све је присутнији тренд да се нови материјали добијају прецизним микроскопским структурирањем већ постојећих. Наиме, прецизним структурирањем материјала до димензија од неколико нанометара, долази до појаве нових својстава материјала, а који су последица чињенице да су квантно-механички феномени повезани са тако малим димензијама доминантнији од самих хемијских својстава коришћених материјала /2, 3/.

### 2. ПОЛУПРОВОДНИЧКЕ КВАНТНЕ СТРУКТУРЕ

С обзиром на широке могућности примене (нарочито у изради интегрисаних кола) од полупроводничких материјала се захтева строго дефинисана својства (пре свега величина и тип енергетског процера). Последњих година све већу примену у изради материјала са контролисаним енергетским процесом имају вишеслојне полупроводничке квантне структуре, суперрешетке, квантне жице и квантне тачке.

Суперрешетка је слојевита периодична микроструктура (период двадесетак пута ( $D \approx 10\text{nm}$ ) превазилази константу кристалне решетке), која се састоји од наизменично распоређених танких слојева два (или више) полупроводника (сл. 2.1). Микроскопско структурирање полупроводних материјала нанометарских димензија ( $\text{CdS}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{Ca}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ) постиже се било хетеропрелазима (спој два материјала различитих састава са, у што је могуће већој мери, усаглашеним решеткама), било хомопрелазима (спој истих полупроводника, допираних различитим примесима), а остварује се најчешће применом методе епитаксије молекулским снопом (МВЕ).

Сл. 2.1. Схематски приказ суперрешетке, која се састоји од танких слојева полупроводника А и В.

Како на споју два материјала настаје дисконтинуитет дна проводне (валентне) зоне, у квантним структурама носиоци наелектрисања “виде” просторно променљив потенцијал (сл. 2.2.). То доводи до појаве да је ефективни енергетски процес материјала мањег енергетског процера једнак растојању најближих дозвољених енергетских нивоа ( $n=1$ ) у валентној и проводној зони:

$$E_{g2}^{ef} = E_{g2} + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\pi}{d_z} \right)^2 \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

где је  $E_{g2}^{ef}$  - ефективни енергетски процес материјала са мањим енергетским процесом,  $E_{g2}$  - енергетски процес материјала са мањим енергетским процесом,  $d_z$  - дебљина слоја,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  - ефективне масе носилаца наелектрисања.

На основу горње формуле може се констативати да је могуће контролисано мењање енергетског процера материјала, променом дебљине слојева у суперрешетки. Овај поступак је поузданији од класичног поступка контролисања енергетског процера материјала контролом састава

Сл. 2.2. Схематски приказ енергетских зона суперрешетке која се састоји од два полупроводничка материјала енергетских процепа  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  и дебљине слојева  $d_{1z}$  и  $d_{2z}$

вишекомпонентних полупроводничких легура, пошто се савременим технологијама могу врло прецизно израђивати монокристални слојеви жељених дебљина /4/.

Овим се не исцрпљују могућности примене суперрешетке. Степени карактер густине електронских стања (који је последица разбијања валентне и проводне зоне суперрешетке на подзоне (сл. 2.3.)), омогућава већу кохерентност зрачења, што суперрешетке чини погодним за израду ласера одличних својстава /4, 5/.

наелектрисања у једном од латералних праваца, чиме се снижава димензионалност електронског система. На тај начин настају квантне жице (електронски систем је квазиједнодимензионалан), односно квантне тачке (електронски систем је квазиултродимензионалан) (сл. 2.4.).

Промене у димензионалности електронског система доводе до промене густине електронског стања, што има за последицу да ове квантне структуре показују нова транспортна, оптичка и магнетна својства. С обзиром на могућности промене својстава квантних структура било променом састава полазних материјала, било једноставном променом геометријских параметара, ови материјали налазе примену у две главне групе полупроводничких направа:

- оптоелектронске направе (инјекциони ласери, емисионе диоде, пасивни оптички елементи, фотопријемници...).

- неоптоелектронске направе (различити типови транзистора базираних на квантним структурама, направе са негативном диференцијалном отпорношћу...)

### 3. ЗАКЉУЧАК

Истраживања на пољу квантних структура су у великој мери усмерене ка развоју нових технологија образовања квантних жица и квантних тачака. Очекује се да ће се израђивањем специјалних наноелектронских структура у форми квантних жица и квантних тачака омогућити развој нове генерације интегрисаних кола (наноелектронска интегрисана кола), која су базирана на квантно-механичким принципима /6/.

На основу претходно изложеног може се закључити, да и ако се данас читав низ конкретних задатака у циљу добијања нових материјала у пракси решава традиционалним инжењерским методама, једино тесна веза између фундаменталне и

Сл. 2.3. Схематски приказ разбијања валентне и проводне зоне суперрешетке на подзоне а) у дијаграму  $E(K_z)$  и б) на скали енергије  $E$

С обзиром да је у суперрешеткама кретање електрона ограничено само у једном слоју, може се констатовати да је електронски систем димензионалан. Специјалним поступцима (литографија електронским снопом, реактивно јонско нагризање) може се остварити конфиновање носилаца

#### Сл. 2.4. Схематски приказ а) квантне жице, б) квантне тачке

примењене науке омогућава брзу примену нових научних открића. С обзиром на то, савремена наука о материјалима, која проучава међузависност структуре и својства материјала, не занемарујући њихову зависност од технолошких параметара *П*/, представља основу за развој нових материјала са унапред задатим својствима.

Abstract

APPLYING OF QUANTUM STRUCTURES IN MATERIALS SCIENCE

Vladimir Pavlović

Faculty of Agriculture, Zemun, Yugoslavia

The development of modern electronics greatly depends on the development of new materials. Since the 1970s when the superlattice structure was proposed and realized, quantum structures have attracted great interest in semiconductor materials research. The close correlation between the structure and devices of quantum structures have led to the development of the multidisciplinary research,

which includes materials synthesis and processing, condensed matter physics and electronic engineering.

This paper focuses on the fundamental properties and applications of quantum structures.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Samsonov V. G., Posebna izdanja SANU, knjiga DVII, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 15, Beograd (1978).
2. Popović V. Z., "Fizika i tehnologija poluprovodničkih kvantnih struktura", Zbornik plenarnih predavanja sa IX Kongr. fizičara Jugoslavije, Petrovac na Moru, (1995).
3. Chang L., Esaki L., Physics today, (36-41), Oct. (1992).
4. Raković D., Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Elektrotehnički fakultet, Beograd, (1995).
5. Alivisatos A. P., Science, Vol. 271, (933-937), (1996).
6. Sekvica R. F., Science, Vol. 271, (920-922), (1996).
7. Ristić M. M., Prjadko L. F., Kunicki Ju. A., Nikolić Z. S., Živković M. M., Nikolić M. V., Radić S. M., Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala, CMS, Beograd, (1996).

---

#### ЗАНИМЉИВОСТИ ИЗ ХЕМИЈЕ [в. Хемијски преглед, 37, 4 (1994)]

58. - У производњи метала постоји следеће правило: додајак за легирање има јаче дејство на својства леџуре ако се у периодном систему налази даље од основне композиције леџуре.

59. - Прибор израђен од брзорезних волфрамских челика задржава тврдоћу, дакле и могућност ујојпребе, до око 700-800°C, тј. на термитури црвеног усјања. Савремени брзорезни челици обично садрже до 18% волфрама и молибдена, 2-7% хрома и мале количине кобалта и молибдена.

60. - Леџура „видија”, чију основну представља карбид волфрама са додајком 5 до 15% металног кобалта и мало карбида титана задржава тврдоћу до 1000-1100°C и дозвољава да се користи брзине резања од 1500 до 2000 m/min. Овом леџуром могу да се обрађују најтврђи материјали, нпр. керамика и стакло. Од видије су израђени и врхови бурџија за бушење бейона, које често користимо у домаћинству.



## УПОРЕДНИ ПОДАЦИ О САДРЖАЈИМА ОЛОВА И ДРУГИХ ЗАГАЂУЈУЋИХ ЕЛЕМЕНАТА У ТАЛОЗИМА ПОРЕД АУТОПУТА И ГЛАВНИХ САОБРАЋАЈНИЦА У НОВОМ БЕОГРАДУ

Геохемијска испитивања стања загађености тла на просторима градских површина представљају континуалан задатак са циљем да се утврде репрезентативни подаци за најбоље и дугорочно решење за њихову еколошку заштиту. Таквим испитивањима подвргавају се места са великим ризиком загађивања у првом реду саобраћајнице, паркови, индустријске зоне и друга места, која су по активностима уједно и највећи извори супстанци које загађују средину као што су: садржаји олова, бакра, оксида сумпора и друга неорганска и органска једињења.

У овом раду представљени су резултати истраживања територије Новог Београда. Испитивања су вршена на узорцима прашине (аутопут, главне саобраћајнице) као и на узорцима узетим из хумуса (зелене површине и паркови) са дубине до 5 cm у маси до 300 g по узорку. На овим површинама су претходна испитивања указала на тачке највећих загађења на територији Старог Београда, што је послужило као водећи критеријум за територију Новог Београда. Сем тога, имало се у виду сагледавање и простора Београда у целини.

Узорковања и испитивања су вршена у периоду 1994-1995, а лабораторијска обрада узорака током лета 1995. године. Климатски услови у периоду узорковања били су стабилни, тако да добијени резултати представљају довољно репрезентативне податке.

Познато је да олово и други токсични елементи имају штетно дејство на људски организам као и на биљни и животињски свет. Њихово штетно дејство се одражава зависно од количине које људски организми или биљке приме. Дејство олова на људски организам долази преко крви и трајно оштећује централни нервни систем. Код акутних тровања оловом долази до оштећења психичких функција, а у комбинацији са арсеном олово негативно утиче и на рад бубрега. Савремена испитивања су доказала да 30-40% од укупног олова доспева у организам путем органа за дисање, а остатак са храном или водом за пиће. Гранична количина олова, коју организам подноси без трајних последица износи 0,6 mg/dan.

У загађеним срединама земљишта Београда садржај олова може износити око 20 µg/g (ppm).

Повећане количине олова у земљишту Београда потичу из тетраетилолова, Pb (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, који се упо-

требљава као адитив бензину за повећање његове октанске вредности (као антидетонатор). Приликом сагоревања бензина олово се ослобађа из овог једињења и таложи поред аутопута, а одатле се ветром, кишом и другим начинима преноси у ближу и даљу околину.

Резултат испитивања у САД указује да се са смањењем садржаја олова у бензину сразмерно смањује и садржај олова у крви становништва.

### МЕТОДОЛОГИЈА ИСПИТИВАЊА

Програмом испитивања загађења површине Београда који је постављен још 1990. године, кад су ова испитивања извршена у старом делу Београда, настављене су активности 1994-1995. год. на територији Новог Београда по истој методологији.

Узорци су прикупљени по мрежи која равномерно густиним покрива простор дуж аутопута и главних саобраћајница. Прикупљене су две врсте узорака и то:

*- Узорци прашине са коловоза у количини од приближно 300 g по узорку.*

*- Узорци из хумуса (зелене површине и паркови) до дубине 5 cm. у тежини до 300 g.*

Припрема свих узорака извршена је на јединствен начин за обе врсте анализа (хемијске и спектрохемијске). Материјал је сушен на температури до 60 С и затим уситњен гуменим тучком и просејан на сито 0,1 mm. Просејана фракција, из које је одстрањен органски материјал, коришћена је за сва испитивања. Свих 35 узорака, прикупљених на територији Новог Београда, анализирани су хемијским методама на садржај Pb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и рН. Спектрохемијске методе примењене су на шест узорака са најкарактеристичнијег дела терена, како би се добили подаци о распрострањењу и других загађујућих и на то индикативних елемената, као што су: Cu, Ti, Mn, Zr, Си други.

### ОДРЕЂИВАЊЕРЬ

Хемијска припрема узорака вршена је киселинском дигестијом са азотном и хлороводоничном киселином, а одређивања су вршена методом атомскоапсорпционе спектрофотометрије у слабо редуционом пламену ацетилен-ваздух уз коришћење деутиријумског background коректора на

Прегледна карта Новог Београда са местима узорковања 1992-1994.

NB-7 број узорка са садржајем олова у  $\mu\text{g/g}$  (ppm)

инструменту Perkin-Elmer AAS-6500. Релативна грешка одређивања је до  $\pm 5\%$ .

#### **ОДРЕЂИВАЊЕ СУЛФАТА**

Након исте механичке и хемијске припреме као и за Pb, сулфати су одређивани модификованом турбидиметријском методом на UV-VIS спектрофотометру Perkin-Elmer Lambda-15. Грешка одређивања је до  $\pm 5\%$ .

#### **ОДРЕЂИВАЊЕ рН**

Након исте механичке и хемијске припреме као и код Pb и сулфата, одређена количина узорка је стављена у прокувану дестилисану воду у односу 2 : 5 и након мешања од једне минуте вршено је мерење на рН-метру Orion 707-A. Грешка мерења је до 0,2 рН јединице.

## СПЕКТРОХЕМИЈСКЕ МЕТОДЕ

Ове анализе су рађене на спектрографу велике дисперзије типа HILGER E-478 у области спектра 2700-5000 нанометра (Å). Сагоревање узорка се обавља у једносмерном луку при јачини струје од 8 А, са сагоревањем мешавине спектрално чистог угљениковог праха и узорка у односу 1 : 1 уз коришћење десетостепеног ротирајућег сектора. Као унутрашњи стандарди користе се германијум и паладијум. Апсолутна грешка одређивања износи ±15-20%. Контрола графика се обавља помоћу међународних стандарда (USGS i ZGI). Од међународних стандарда користе се за гранит G-1 и GM, базалт BM и дијабаз W-1. Интервали стандарда се налазе у концентрацији између 1 и 10 000 µg/g (ppm).

Поред прегледне карте испитиваног простора приложени су:

- Списак резултата хемијских анализа узорака са локалностима.
- Списак резултата спектрохемијских анализа на 33 елемента.
- Дијаграм учесталости садржаја олова у узорцима испитиваног терена.

## АНАЛИЗА ПОДАТАКА ПРИКУПЉЕНИХ НА ТЕРИТОРИЈИ НОВОГ БЕОГРАДА

На основу обраде и анализе прикупљених узорака са терена утврђено је повећано присуство како низа отровних загађивача околине (Pb, V, Cu i Cr) тако и загађивача из групе индикатора (Zr, Ti, Ba

i Mn) елемената који као пратиоци предњих индукују њихово присуство.

С обзиром на основне хемијске садржаје опробаваног материјала (прашина са пута и хумус из зелених површина поред путева и из паркова) несумњива је чињеница да је присуство ових елемената у пробама последица имисионог ефекта. Носилац имисије су издувни гасови које испуштају моторна возила у саобраћају, а која као гориво троше бензин обogaћен такозваним антидетонаторима, што могу бити тетраетил и тетраметил олова (ТЕО i ТМО). Према познатим процесима у току сагоревања и испуштања издувних гасова ослобађају се оловна једињења у облику Pb (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, а у процесу се ствара PbO, PbBr<sub>2</sub> i PbO<sub>2</sub> који загађују околину и таложе се у најфинијој фракцији материјала из околине.

Садржај Cu, Cr i Mn у узорцима такође је имисионог порекла и долази са издувним гасовима који доносе и честице које настају хабањем покретних делова мотора, а који су ојачани и оплемењени овим елементима. Тако настаје један комплексни састав елемената који се налази у близини и на аутопутевима, а који је врло отрован по своју околину.

Овде треба додати и приток ових елемената из разних извора и у различитим видовима, а на које треба усмерити пажњу како би се проблематика обухватила што свеобухватније.

Табеларни приказ лабораторијских резултата и анализе

**Табелица 1. Резултати хемијских анализа узорака са Новог Београда (НБ) на садржај Pb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и pH**

Бр. узорка	РЕЗУЛТАТИ			ЛОКАЛИТЕТ
	Pb µg/g (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %	pH	
НБ-1	750	0,20	7,8	Ауто пут код Сава Центра. Источна страна
НБ-2	890	0,42	8,6	Ауто пут код Сава Центра. пешачки прелаз
НБ-3	148	0,14	7,6	Ауто пут код Сава Центра. западна страна
НБ-4	1130	0,34	8,0	Ауто пут пеш. прелаз источ. страна
НБ-5	1185	0,41	7,6	Ауто пут други пешачки прелаз
НБ-6	1300	0,43	7,9	Ауто пут излаз за СИВ-II
НБ-7	890	0,38	7,4	Ауто пут 500 m на север од НБ-6
НБ-8	1110	0,34	7,2	Булевар Авноја. СИВ-III
НБ-9	650	0,24	7,1	Зграда Енергопројекта
НБ-10	1330	0,43	7,0	Зграда Меркатор
НБ-11	630	0,29	7,3	Железничка станица Нови Београд
НБ-12	830	0,30	7,1	Бродоградилште
НБ-13	240	0,12	7,6	Раскршће Ј. Гагарина и А. Нета
НБ-14	86	0,12	7,3	Раскршће Ј. Гагарина и Омладинских бригада
НБ-15	885	0,26	7,8	Раскршће Ј. Гагарина и Гандије ве
НБ-16	680	0,23	8,0	Раскршће Ј. Гагарина и Нехруове
НБ-17	210	0,15	8,6	Зграда III Општинског суда
НБ-18	695	0,26	7,4	Дом ваздухопловства Земун
НБ-19	815	0,35	7,3	Земун
НБ-20	845	0,31	7,5	Хотел Југославија
НБ-21	190	0,16	7,9	Хотел Југославија
НБ-22	93	0,23	7,1	Хотел Југославија
НБ-23	518	0,24	8,0	Улица Н. Тесле
НБ-24	980	0,33	7,7	Зграда СИВ (Дунавска страна)
НБ-25	1100	0,40	7,6	Зграда СИВ (Лењинов булевар)
НБ-26	990	0,30	7,4	Хотел Хајат
НБ-27	1040	0,35	7,3	Хотел Хајат, улаз
НБ-28	207	0,16	7,4	Хотел Београд Ингерконтинетал

**Наставак Таблице 1.**

Бр. узорка	РЕЗУЛТАТИ			ЛОКАЛИТЕТ
	Pb $\mu\text{g/g}$ (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %	pH	
НБ-29	575	0,24	7,8	Раскршће ул. Н. Тесле и ул. Ушће Старо Сајмиште Савски мост Улаз у ФОБ Улаз у ФОБ Улаз у ФОБ 150 m Улаз у ФОБ 200 m
НБ-30	680	0,23	7,6	
НБ-31	360	0,15	7,5	
НБ-32	145	0,20	8,2	
НБ-33	214	0,17	7,4	
НБ-34	212	0,25	7,5	
НБ-35	67	0,14	7,9	

Средњи садржаји: Pb = 647  $\mu\text{g/g}$  (ppm), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,26% и pH = 7,61

Аналитичар: Бранислав **Поткоњак**, дипл. физикохемијичар

**Табелица 2. Резултати спектрохемијских анализа узорка са Новог Београда**

Елемент у $\mu\text{g/g}$ (ppm)	Број узорка					
	NB-4	NB-6	NB-8	NB-10	NB-16	NB-27
Al	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Fe	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Mg	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Ca	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Ti	2800	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Mn	200	340	400	340	280	400
As	-	-	-	-	-	-
Pb	4500	450	500	600	450	1200
Sn	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-
W	-	-	-	-	-	-
Ga	-	12	8	10	10	-
Bi	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-
Be	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-
V	32	45	45	20	65	65
Ce	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-
Cu	40	130	110	100	130	316
Ag	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-
Y	-	30	30	15	15	30
Zn	-	-	-	-	-	-
Zr	750	316	180	150	280	180
Ni	60	40	35	40	60	250
Co	10	8	8	5	12	5
Sc	13	-	-	-	-	-
Cr	150	220	220	150	200	140
La	-	20	12	-	-	-
Ba	1500	250	150	200	160	316
Sr	220	60	45	100	60	85
Yb	-	-	-	-	-	-

Аналитичар: Слободанка **Судар**, дипл. инж. геологије

Већ на први поглед из табелице се види да су садржаји олова највиши и да високо премашују нормалан садржај за ову средину. Исто тако и остале отровне компоненте су заступљене у значајним садржајима и потврђују комплексност загађења овог подручја.

Средњи садржај олова из свих 35 проба износи 647  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Ова вредност је 32 пута виша од садржаја који се сматра нормалним за земљишта 20

$\mu\text{g/g}$  (ppm). Ако упоредимо ове садржаје са максимално дозвољеним количинама олова које људски организам подноси без последица, 0,6 mg олова/дневно, онда можемо сагледати колика опасност из ове средине прети здрављу околине.

Утврђена су два главна загађења на олово и то:

Трасе аутопута Београд-Загреб и

Главне саобраћајнице на територији Новог Београда.

Овакав однос садржаја Pb као и категорије учесталости садржаја у целом испитивању могу се видети из дијаграма “Учесталости садржаја олова у узорцима са испитиваног терена”. Наредним испитивањима које треба обавити на знатно већем броју узорка, планира се добијање репрезентативних резултата за овај податак.

Узорци узети на овим саобраћајницама показују максималне вредности концентрација Pb (800 - преко 1000  $\mu\text{g/g}$  (ppm)). Остали спореднији правци показују ниже садржаје Pb и то реда величине до 500  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Из дијаграма се издвајају три класе садржаја Pb које се по величинама и распореду јасно издвајају по месту узетих узорка.

I класа узорци узети изван главних саобраћајница.

II класа узорци узети ближе главним саобраћајницама и

III класа узорци узети на главним саобраћајницама

Највиши садржај показали су узорци који су узети на банкени пута из материјала који је мешавина прашине и песка. Сва остала загађења потичу из овог материјала који је по свом месту одлагања највише изложен утицају издувних гасова из возила.

Остале испитиване компоненте SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и pH показују следеће карактеристике:

Садржај SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> је знатно повишен у односу на нормалне садржаје у сличној средини. Он се креће у границама од 0,1-0,4% и представља последњу стварања киселих једињења у реакцији продуката сагоревања разних горива и нечистоћа поред пута. Средња вредност SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> износи 0,26%.

Висок садржај SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> заједно са утврђеном pH вредности, карактеристичном за базичну средину,

Дијаграм учесталости садржаја олова у узорцима испитаиваног терена

несумњиво дају објашњење за слаб развој вегетације у овим срединама са стварањем сулфата ( $\text{CaSO}_4$ ).

Вредности рН које су измерене у овим узорцима крећу се од 7 до 8,6, што карактерише базичну средину.

Садржаји осталих мање отровних елемената: V, Cu и Cr крећу се у границама знатно вишим од њиховог природног у оваквим срединама. Нарочито је повишен садржај Cr ( $140\text{--}220 \mu\text{g/g}$  (ppm)), што долази од материјала мотора (хромирани делови).

Садржаји V су у границама од  $20\text{--}65 \mu\text{g/g}$  (ppm), Cu  $40\text{--}316 \mu\text{g/g}$  (ppm).

Садржаји магнезијума се крећу у опсегу од 200 до  $400 \mu\text{g/g}$  (ppm). Напред приказани подаци јасно указују на негативан утицај данашњег развијеног саобраћаја са горивом које се употребљава на животну средину око саобраћајница. Испитивања на више места у свету су утврдила директне везе концентрације загађења са решењима дренажа које одржавају чистоћу на главним саобраћајницама. Загађења су више концентрисана на просторима где су ова два фактора слабо решена.

### **ЗАЈЕДНИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И РАСПРОСТРАЊЕЊА ЗАГАЂЕЊА ОЛОВОМ НА ТЕРИТОРИЈАМА СТАРОГ И НОВОГ БЕОГРАДА**

Као што је напред напоменуто, ова истраживања су започета 1990. године на територији старог Београда и резултати су приказани у раду "Геохемијска испитивања садржаја олова и других штетних и на то индикативних елемената у тлу зелених и агрикултурних површина Београда (лит. 11).

У овом раду су представљени резултати истраживања ове проблематике везане за површине Новог Београда. Комплицацијом резултата ова два истраживања добили смо резултате за целу територију града о којима ћемо изнети неколико најзначајнијих запажања:

1. Главни загађивач олово на обе територије ићи ће из продукција сагоревања бензина из моторних возила.

2. Мали су утицаји осталих загађивача: ванадијума, хрома, мангана и бакра.

Највеће концентрације олова се крећу око 1300  $\mu\text{g/g}$  (ppm), док су најчешћи садржаји 50 до 500  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Распоред ових повишених садржаја олова је углавном везан за аутопут (Нови Београд) и у долини дела аутопута на Вождовцу (Стари Београд). Испитивања су показала да се редистрибуција штетних материјала врши преносом издувних гасова и прашине ветром или водом. Реконцентрације се крећу непосредно у близини аутопута и главних саобраћајница, а уз то остаје и отворено питање да ли захватају дубље нивое културног слоја земљишта.

Видљиви знаци утицаја загађења на околини су закржљалост растиња и њихова честа обољења у зони од 50 m око саобраћајнице.

Знатан утицај на ширење и концентрацију загађења у Београду имају ветрови зависно од правца дувања према метеоролошким условима. Одржавање чистоће на саобраћајницама је такође од утицаја на ширење загађења улица и околних парковних површина.

Према подацима који су објављени слична испитивања су извршена (1990) у градовима Lagos и Benin. Добијени резултати показују следеће вредности:

Lagos: Pb 220-1251  $\mu\text{g/g}$ , Cu 31-95  $\mu\text{g/g}$  и Cr 85-101  $\mu\text{g/g}$ .

Benin: Pb 480-5112  $\mu\text{g/g}$ , Cu 29-258  $\mu\text{g/g}$  и Cr 76-131  $\mu\text{g/g}$ .

На овакве резултате препорука је била да се смањи саобраћај возила која употребљавају бензин обogaћен такозваним антидетонаторима (ТЕО и ТМО).

## ЗАКЉУЧАК

Подаци прикупљени на територији Новог Београда указују на значајно загађење овог простора оловом које потиче из продуката сагоревања бензина у моторима возила. Остали елементи загађивачи су незнатни по својој концентрацији и распрострањењу.

Загађења су концентрисана дуж саобраћајница а на њихов распоред велики утицај имају климатски фактори (ветар и падавине) као и одржавање чистоће.

С обзиром да се знаврста загађења, као и његово порекло, могу се одабрати најефикасније методе за његово отклањање.

Подаци прикупљени на територији Београда указују на потребу оваквих истраживања на територијама свих већих градова у Србији и Црној Гори. Прикупљене податке треба компаративно интерпретирати као што се то ради у свету (лит. 3) и на основу тога организовати сталну контролу и препоручити ефикасне мере за заштиту угрожених простора.

## Abstract

### COMPARATIVE DATA ON THE CONTENT OF LEAD AND OTHER POLLUTION ELEMENTS IN DEPOSITS BESIDES THE HIGH-WAY AND MAIN ROAD IN NEW BELGRADE

Milorad Teofilović, Dragan Pešić, Aleksandar Obrenović, Milan Obrenović i Branislav Potkonjak

GEOINSTITUTE, Belgrade, Yugoslavia

This article is presenting the results of explorations of lead and some other injurious elements content in lees along roadsides in Belgrade. In spite of tremendous increase in the number of motor vehicles in city communication (streets and motor routes) airborne metal particulates like Pb, Cu and others, have been attributed to motor vehicle emissions. For example, Pb occurs as lead tetraethyl, an important additive to petrol, and its negative effect is detected on soil, vegetations and human beings. The main concentrations of lead are detected in lees along roadsides in range from 150 to 1330  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Contaminations with lead in roadsides environments is in zone of about 50-100 meters along motorways and with characteristic redistributions caused by winds and rain falls. Fruits and leafy vegetables, sometimes grown in these flood neighborhoods, may contain a significant proportion of heavy metals (Pb, Cu).

Efficient drainage systems and cleaning of streets may help in solving this problem. No comparative solution is in use of petrol without lead or some other type of energy.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arsenijević St., Hemija - opšta i neorganska. Naučna knjiga, Beograd (1994).
2. Draganić I, Kroz svet radijacija i radioaktivnosti. Muzej nauke i tehnike, Geoinstitut i Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (1996).
3. Chariot G, Dosages absorptiométriques des éléments minéraux, Masson-Paris (1978).
4. Ihenyen A. E, A comparative study of Pb, Cu and Cr in roadside sediments in metropolitan Lagos and Benin city Nigeria, Environ. inter. Vol. 18, Pergamon press PLC(1992).
5. Janković M. M., Biodiverzitet, suština i značaj, Zavod za zaštitu prirode Srbije, posebna izdanja, br. 16. Beograd (1995).
6. Nikolić B, Olovo u urbanim sredinama, Ecologica br. 1, Beograd (1995).
7. Obradović J. i Vasić M, Metode ispitivanja sedimentnih stena, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd (1988).
8. Pešić D., Obrenović M. i Teofilović M, Metodologija geoloških ispitivanja i korišćenja rezultata u rešavanju ekoloških problema Beograda sa aspekta zaštite tla, voda i vazduha. Savetovanje - ekološki problemi Beograda, Beograd (1990).
9. Pinta M, Spectrometrie d' absorptiométriques des éléments minéraux, Masson-Paris (1980).
10. Sičev K. I, Geoekološki izučenie teritoriji SSSR, Razvetka i ohrana neдр, br. 3 (1990).
11. Teofilović M., Pešić D. i Obrenović M, Geohemijska ispitivanja Pb i drugih štetnih elemenata u tlu zelenih i agrikulturnih površina Beograda. Hemijski pregled srpskog hemijskog društva, Beograd, br. 3-4 (1992).
12. Višekruna Č, Vazduhoplovni pogonski materijali, deo I. Vojno izdavački i novinski centar, Beograd (1988).

## КОРЕЛАЦИЈА ФАЗНИХ ПРЕЛАЗА И ОСОБИНА МАТЕРИЈАЛА

### УВОД

При преласку из једне фазе у другу, у условима нарушавања равнотеже фаза, кажемо да се дешава фазна промена или фазни прелаз. Фазни прелаз је термодинамички строго дефинисан променом одређених термодинамичких параметара и термодинамичких функција.

Уобичајена је подела фазних прелаза на фазне прелазе првог реда, другог реда и виших редова, мада је чињеница такође да су многе фазне промене у суштини мешаног реда, као што је случај код алкалних сулфата. Током фазне трансформације ентропија, запремина и топлотни капацитет показују дисконтинуиране промене.

Многе супстанце показују фазну трансформацију у чврстој фази, односно постоје у више чврстих облика. Сваки од ових облика има своју кристалну структуру и термодинамички је стабилан у одређеном опсегу температуре и притиска (полиморфизам).

У овом раду су разматране различите врсте фазних прелаза према термодинамичкој класификацији фазних прелаза и њихова повезаност са особинама материјала, јер је познато да су фазни прелаз у чврстим телима често праћени интересантним променама својстава. Литература обилује проучавањима фазних прелаза у чврстим телима и дифракционих, термичких, електричних, магнетних, диелектричних, спектроскопских и осталих својстава. Излагање у овом раду је ограничено на промену микроструктуре материјала и на три битна својства: магнетно, електрично и диелектрично. У овом контексту нарочито су интересантни полупро-

водник-метал и изолатор-метал прелазу код оксида и сулфида, као и фазни прелаз  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  керамике нађени прегледом најновијих радова објављених у последње две године /1, 2/.

### ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗНИХ ПРЕЛАЗА ЧВРСТИХ МАТЕРИЈАЛА

**Термодинамичка класификација фазних прелаза.** - Еренфест (Ehrenfest) је класификовао фазне прелазе користећи Гибсову слободну енергију: фазни прелаз је истог реда ког је реда извод Гибсове (Gibbs) слободне енергије који показује оштру дисконтинуирану промену на тачки фазног прелаза /3/.

Код фазног прелаза првог реда долази до нагле промене запремине и ентропије, уз апсорбовање или ослобађање латентне топлоте трансформације, а карактерише се хистерезисом. Хистерезис се манифестује као разлика у температури или разлика у притиску на коме се дешава фазна трансформација у једном и другом смеру. Постоје у основи два разлога за појаву хистерезиса. Један је формирање хибридних монокристала у којима две фазе постоје једна поред друге и ово стање се означава као метастабилна равнотежа, а крај ове равнотеже означава ширину хистерезиса. Други разлог је кинетичке природе. Нуклеација нове фазе касни због високе кинетичке баријере.

Трансформације у којима се формирају метастабилне фазе и потхлађене високотемпературне фазе могу такође бити праћене хистерезисним ефектима /4/. Типична оваква трансформација је откривена код  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (сл. 1.).

Сл. 1. ДТА криве (а)  $\text{KNO}_3$  и (б)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  показују хистерезис при формирању метастабилних фаза. Пуне линије су криве гретања, а испрекидане линије су криве хлађења (из лабораторије С. N. R. Rao).

Сл. 2. Промена специфичне топлоте са температуром код (а) кристалног кварца и (б) анхидрованог манган-бромида /3/.

За разлику од фазног прелаза првог реда, код фазног прелаза другог и вишег реда имамо  $\Delta H = T\Delta S = 0$  и  $\Delta V = 0$ , тј. промена запремине и ентропије код ових прелаза је скоро континуирана на температури фазног прелаза. Кири (Curie) тачке у многим феромагнетним материјалима се могу сматрати примерима прелаза трећег и вишег реда.

У фазне прелазе вишег реда спада и ламбда ( $\lambda$ ) прелаз. Ламбда прелаз је окарактерисан са  $\Delta H = T\Delta S = 0$  и  $\Delta V = 0$ , а топлотни капацитет  $C_p$  на температури фазног прелаза тежи бесконачности (сл. 2).

Пример  $\lambda$  прелаза је прелаз He-I у He-II (који је првобитно сврстан у фазне прелазе другог реда од стране Еренфеста), затим прелаз кристалног кварца у  $\beta$ -облик, прелази феромагнетизма у парамагнетизам у металима као што су Fe или Ni, затим редослед прелази у неким легурама и једињењима као нпр.  $NH_4Cl$ , HF и  $CH_4$ . Код ламбда прелаза разликују се симетрични ламбда прелази код којих  $C_p$  крива тежи бесконачности симетрично као код анхидрованог  $MnBr_2$  (сл. 2-b) и асиметрични ламбда прелази код којих је ток  $C_p$  криве у близини тачке прелаза асиметричан, као што је случај код кварца (сл. 2-a).

Убелод (Ubbelohde) је дао предност простој класификацији прелаза на термодинамички континуиране (или поступне) и термодинамички дисконтинуиране прелазе /5/.

**Термодинамичке релације фазних прелаза.** - За фазне прелазе првог реда важи Клапејрон-Клаузијусова (Clapeyron-Clausius) једначина:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (V_2 - V_1)dP - (S_2 - S_1)dT = \Delta V dP - \Delta S dT = 0 \quad (1)$$

Одатле је

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/\Delta TV \quad (2)$$

За фазне прелазе вишег реда не важи Клапејронова једначина. С обзиром да је  $\Delta V = 0$  и  $\Delta S = 0$  израз (2) постаје неодређен. Међутим, могу се извести аналогне једначине Клапејроновој једначини које дају везу између температуре фазног прелаза и притиска ( $dP/dT$ ) и за фазни прелаз другог реда:

$$dP/dT = \Delta C_p / \Delta V T \Delta \alpha \quad (3)$$

јер је  $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$ ,  $V = \text{const}$ , па се може показати да је

$$dP/dT = \Delta \alpha / \Delta \beta \quad (4)$$

где су

$\alpha$  - запремински коефицијент термичког ширења и  $\beta$  - изотермска компресибилност.

За ламбда прелаз користе се једначине:

$$C_p/T_\lambda = aV\alpha + \text{const.} \quad (5)$$

$$C_p = aT_\lambda V\alpha + \text{const.} \quad (6)$$

које предвиђају пропорционалност између  $C_p$  и  $\alpha$  у близини  $T_\lambda$  - температуре ламбда прелаза.

## МАГНЕТНА СВОЈСТВА ЧВРСТИХ ТЕЛА И ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ

**Врсте магнетизма.** - Мерење магнетне суцептибилности и магнетизма у функцији температуре, упоредо са коришћењем техника као што су: неутронска дифракција, нееластично неутронско расејавање, Мосбауерова (Mossbauer) спектроскопија итд. дају информацију о магнетним моментима и природи интеракција у телима. Атоми или јони који немају резултујући магнетни моменат ( $J=0$ ) су названи диамагнетни (јавља се одбојност магнетног флукса због пермеабилности ниже него у вакууму), док су они са резултујућим магнетним моментом названи парамагнетни. Феромагнетни материјали имају спонтани смер магнетног поља тј. магнетни моменти атома су центрирани паралелно и карактеришу се хистерезисом. Антиферомагнетни материјали показују магнетно спајање са уравнотеженим смером супротно оријентисаних спинова тј. укупни магнетизам је 0. Ови материјали постају парамагнетни изнад температуре прелаза  $T_n$  Нилова (Neal) температура. Неке антиферомагнетне супстанце могу постати феромагнетне применом јаког магнетног поља паралелног са осом ротације (метамагнетизам). Спором ротацијом на супрот уобичајене, у антиферомагнетном материјалу се могу



створити слаби феромагнети и овај случај је познат као паразитни антиферомагнетизам. Феримагнетна тела поседују одређени резултујући магнетизам који припада неједнаким антипаралелним магнетним спинским моментима. Магнетизам може проузроковати еластичне промене у димензијама магнетних материјала и овај ефекат се зове магнетострикција (промена облика феромагнетних тела при намагнетисавању).

**Проучени случајеви магнетних прелаза.** - Магнетни прелази чврстих материјала су повезани са одређеним карактеристичним променама њихове структуре, па су зато овде приказани кроз пет битних група: структуре камене соли, структуре рутила и корунда, никал-арсенидне структуре, структуре перовскита и спинели.

**Структуре камене соли.** Моноксиди 3d прелазних метала имају структуру камене соли нпр. CoO, затим  $\text{LiVO}_2$  и  $\text{NaVO}_2$  и  $\alpha\text{-MnS}$ . У CoO, магнетна побуђивања постоје и испод и изнад температуре  $T_n$ . Две траке побуђивања примећене у антиферомагнетној фази одговарају прелазу од основног стања (J=1/2) и до најнижег стања следећег спин-орбиталног нивоа (J=3/2).  $\text{LiVO}_2$  показује оштар пад суцептибилности на 463K, док  $\text{NaVO}_2$  показује само малу промену суцептибилности на 330K. Мерења специфичне топлоте код  $\alpha\text{-MnS}$  показују да је  $T_n$  између 152K и 155K за прелаз од феромагнетног до антиферомагнетног стања.

**Структуре рутила и корунда.** Ванاديјум-диоксид показује прелаз на 340K од моноклиничне до рутилне структуре, који је праћен полупроводно-металним и парамагнетно-диамагнетним прелазом.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  има корундну структуру и показује слаби паразитни феромагнетизам у опсегу температура  $253\text{K} < T < 953\text{K}$ . На  $T < 253\text{K}$ , спинови су паралелни c-оси и паразитни феромагнетизам не стаје. Такав прелаз је тзв. Моринов (Morin) прелаз /6/, који се јавља још и у сулфидима гвожђа.  $\text{V}_2\text{O}_3$  показује антиферомагнетно-парамагнетни прелаз на 150K, повезан са моноклинично-корундном структурном променом.  $\chi$ -t крива која одговара овом прелазу  $\text{V}_2\text{O}_3$  приказана је на сл. 3. //

**Никал-арсенидне (NiAs) структуре.** Стехиометријски CrS показује моноклинично-хексагонални прелаз полупроводник-метал.  $\text{Cr}_3\text{S}_6$  је метални проводник, антиферомагнетан је испод 158K, феримагнетан између 158 и 308 K, парамагнетан изнад 305K /8/. Нестехиометријски FeS показује занимљива и комплексна магнетна својства /9, 10/.  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  једињења показују два магнетна прелаза  $\alpha$  и  $\beta$ .  $T_\alpha$  варира са процентом S, а  $T_\beta$  одговара  $T_n$  (598K).  $\alpha$ -прелаз је праћен променама од фероелектричних до паралелектричних стања.

**Структура перовскита.** Перовскити као  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$  су антиферомагнетни изолатори,  $\text{SrCrO}_3$  је металан и Паули-магнетан, док  $\text{LaCoO}_3$  показује ниско-високо спинске прелазе. Флуоридни перовскити опште формуле  $\text{KMF}_3$  (M=Cr, Mn, Fe,

Сл. 3. Монокристална магнетна суцептибилност  $\text{V}_2\text{O}_3$  у функцији температуре

Co, Ni или Cu) су антиферомагнетни /9, 10/ са порастом  $T_n$  и кубични су изнад  $T_n$ .

**Спинели.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) је инверзан спинел, феримагнетан са  $T_c = 860\text{K}$ . На 120K, показује кубично-орторомбични прелаз који је праћен оштром променом отпорности (сл. 4.) и аномалијама специфичне топлоте /11/.

Сл. 4. Проводљивост  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у функцији температуре.

## ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА ЧВРСТИХ ТЕЛА И ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ

Чврсти материјали се могу класификовати на основу њихових електричних особина. У Таблици 1. дати су неки примери оксида и сулфида који показују различите врсте електричних својстава.

**Мотов (Mott) прелаз.** - Ако је електрон померен од једног атома ка другом атому, слободна шупљина и слободан електрон ће се међусобно привући Кулоновом интеракцијом и формирати "екситон" (побуђено стање кристалног атома са одређеном покретљивошћу), не дозвољавајући ни шупљини ни електрону да учествују у електричној проводљивости. Ипак, у присуству великог броја

носилаца наелектрисања, електрон и шупљина ће се привући и оштар прелаз резултира од стања без слободних носилаца до стања са великим бројем носилаца наелектрисања. Такав изолатор-метални прелаз се означава као Мотов прелаз. Према Мотовој теорији, изолатор-метални прелаз у чврстим телима се може десити када притисак као параметар решетке пролази кроз критичну вредност. Међутим, овакав прелаз још није опажен чак ни под притиском 500 kbar (код NiO), а ни код V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пуњен са Cr (како је предлагано), јер високотемпературне фазе нису металне и не појављује се критична тачка.

**Таблица 1. Различити типови неорганичких електричних материјала**

Метали 3d-једињења: TiO, CrO <sub>2</sub> , TiS, CoS <sub>2</sub> , CuS <sub>2</sub> 4d-једињења: NbO, RuO <sub>2</sub> 5d-једињења: ReO <sub>3</sub>
Полупроводници 3d-једињења: NiO, CoO, MnO, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnS, MnS <sub>2</sub> , FeS
Полупроводно-метални прелаз 3d-једињења: V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO <sub>2</sub> , V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> NiS, CrS, FeS 4d-једињења: NbO <sub>2</sub> 4f-једињења: EuO, SmS, SmTe
Суперпроводни-прелаз TiO, NbO, NbS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>

**Полупроводник-метал прелаз.** - На собној температури V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> има корундну структуру и добар је метал. Када температура падне на 150K (кристалографска тачка прелаз), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прелази из металног у изолаторско стање што је праћено порастом специфичног отпора за око седам редова величине. Сви доступни подаци говоре да нискотемпературни прелаз у чистом V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> су првог реда и праћени хистерезисом, а високотемпературни су другог реда. Мекван (McWhan) и сарадници /12/ су испитивали отпорност и дисторзију решетке V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у функцији притиска, температуре и пуњења са атомима Cr и Ti. Металан V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 160K и на атмосферском притиску показује M⇌AF фазни прелаз (M је металан ванадијум-триоксид, AF означава његову антиферомагнетну фазу). Када мали проценат Cr јона замени ванадијум у V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> јавља се фазни прелаз првог реда M⇌I (I је изолаторска фаза ванадијум-триоксида). За 3% Cr карактеристичан је I⇌AF прелаз на атмосферском притиску. Са 7% Ti оба прелаз у V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нестају и систем је металан у читавом опсегу температура, као у случају чистог V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изнад притиска од 2,5MPa.

Ванадијум-диоксид је моноклиничан на собној температури и трансформише се у тетрагоналну структуру на 340K. Прелаз је првог реда и праћен хистерезисом. Скок магнетне суцептибилности  $\chi$  је забележен на T<sub>c</sub>. Електричне карактеристике се мењају од полупроводних до металних на T<sub>c</sub> са огромним падом отпорности. Многи елементи као

Ti, Nb, Mo, Ta, W и Re формирају чврсте растворе са VO<sub>2</sub> стабилизујући рутилну форму VO<sub>2</sub>; T<sub>c</sub> VO<sub>2</sub> је снижена и природа прелаз је промењена од полупроводно-металне до полупроводник-полупроводник природе. Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> се у опсегу од 100-300K понаша као унутрашњи полупроводник и показује пад густине и Сибековог (Seebeck) коефицијента од 400 до 470 K што указује да је полупроводник-метал прелаз Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вишег реда. Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> показује прелаз првог реда на око 460K праћен аномалијама магнетне суцептибилности и отпорности /13, 14/ (сл. 5.). NbO<sub>2</sub> показује такође полупроводник-метал прелаз на 1070K; заменом Nb са V нестаје овај прелаз. Полупроводно-металне прелазе показују и NiS (на 264K), CrS и FeS. SmSe, SmTe, YbTe показују континуални полупроводно-метални прелаз при примени притиска, мада SmS показује дисконтинуални прелаз на 6,5MPa и на собној температури.

Сл. 5. Аномалија магнетне суцептибилности у Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> на 460K.

**Локализовано ⇌ колективни електронски прелаз у кобалтитима елемената ретких земаља.** - У LaCoO<sub>3</sub> и осталим кобалтитима ретких земаља, Co<sup>3+</sup> јони у диаманетном стању ниско-спина ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) на ниској температури са порастом температуре се трансформишу у стање високог-спина ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Овај прелаз је ендотерман и чисто је електронски.

Супституција La<sup>3+</sup> са Sr<sup>2+</sup> у LaCoO<sub>3</sub> доноси изванредне промене у електричним и магнетним својствима /15, 16, 17, 18/. У La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> ако је x<0,125 на ниским температурама се јавља феромагнетизам. Својства електронског транспорта и фотоелектронског спектра показују да електрони постају путујући када је x>0,125. На x=0,5 материјал је скоро потпуно феромагнетан (T<sub>c</sub> ~232K) исто колико и металан са браон бронзанам сјајем. Локализовано ⇌ колективни електронски прелаз у La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> нађени су до x~0,3. Ова чињеница, упоредо са коезистенцијом парамагнетизма и феромагнетизма у саставима са x<0,5 указује да су ови материјали "хемијски или електронски нехомогени".

**Суперпроводљивост и фазни прелаз.** - Неки полупроводни састави постају суперпроводни после

или током примене високог притиска. Интересантна класа материјала су слојевити халкогениди као  $TaS_2$  и  $NbS_2$ . Суперпроводни температурни прелази ових материјала се померају ка вишим температурама убацивањем органских молекула (пиридин) и металних атома.

## ДИЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА МАТЕРИЈАЛА И ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ

**Фероелектрични материјали.** - Пиезоелектрици чија се поларност може променити у другом правцу применом електричног поља су фероелектрици. Тако су фероелектрични материјали такође пиезоелектрични, што у супротном не важи. Кроз резултате проучавања фазних прелаза  $BaTiO_3$  и  $KNO_3$  приказане су карактеристике фероелектричних материјала.

Баријум-титанат који кристализује у структури перовскита има кубичну симетрију изнад 393К. На 393К прелази у тетрагоналну структуру, на 278К у орторомбичну и на 183К у ромбоедарску што је праћено променом диелектричне константе, поларизације, топлотног капацитета, димензија решетке и пиезоелектричног коефицијента за три фазне трансформације.  $BaTiO_3$  показује хистерезис који има почетак у промени распореда микроструктурних области усклађених по знаку електричних дипола (domains electric) под утицајем електричног поља. Ове области су случајно распоређене, дајући чисто нулту поларизацију.

Калијум-нитрат је на собној температури у арагонитној структури; на око 403К се трансформише у калцитну структуру до 398К. Даљим хлађењем нова метастабилна фаза је у опсегу 398-375К. Фероелектрицитет у  $KNO_3$  настаје услед сређивања перманентних дипола због померања  $NO_3^-$  јона из центра јединичне ћелије. Узимајући такву структуру  $KNO_3$  са  $NO_3^-$  јонима помереним из центра ћелије израчунат је диполни моменат по јединичној ћелији који је веома близак вредности спонтане поларизације у  $KNO_3$ .

**Антифероелектрични материјал.** - Антифероелектрични материјал показују аномалију диелектричне константе и промене других физичких особина при фазном прелазу из антифероелектричне у параелектричну фазу. Ови материјали, ипак, не показују хистерезис. Иако је разлика у енергији између антифероелектричног и фероелектричног стања мала, примена високог електричног поља, механичког напрезања или промене састава доводи до промене антифероелектричног материјала у фероелектрични. Типичан антифероелектричан материјал је  $PbZrO_3$  са структуром перовскита. Други су  $NaNbO_3$ ,  $CsPbCl_3$ ,  $BiFeO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$  и  $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ .

**Пиезоелектрицитет и фазни прелаз слојевите смеше бизмут-титанатниобата  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ .** - Слојевита смеша  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  коју је први синтеровао и пронашао Кикучи (Kikuchi) /19/ је једињење чија структура настаје растом  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_3TiNbO_9$ , Оривилус (Aurivillius) типа слојева дуж с-

осе. Ово једињење показује две диелектричне аномалије на 950К и 1129К. Малал (Maalal) и сарадници /2/ су проучавали фазне прелазе у  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ . Они су закључили да диелектрична аномалија у  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  која се јавља на ниској температури (950К) одговара фероелектрично-параелектричном прелазу ове керамике, а она на 1129К одговара фероеластично-параеластичном прелазу.  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$  оксиди су мешани у цирконијевом медијуму, калцинисани на 1373К 15h, затим су таблете пречника 10 mm пресоване без везива и синтероване на 1423К 1 h, при чему је добијена густа керамика (95 % теоријске густине), која је поларисана под 75 kV/cm електричним пољем на 503К у силиконском уљу. Онда је квашена на различитим високим температурама по 10 min. После сваког корака термалног квашења, пиезоелектричне реакције су мерене на собној температури и узорак је реполарисан под истим условима.

Ова експериментална мерења су показала да је заправо несвојствено да је фазни прелаз на 950К фероелектрично-параелектрични прелаз, који је предложен раније. Нерегуларно слагање  $Bi_3TiNbO_9$  и  $Bi_4Ti_3O_{12}$  слојева указује да нискотемпературна диелектрична аномалија ( $T_c = 950K$ ) настаје због могућег

Сл. 6. Зависност пермитивности од температуре за  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_3TiNbO_9$  /1/

фероелектрично-фероелектричног фазног прелаза  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ , али и због кластера богатих са  $Bi_4Ti_3O_{12}$  који поседују температуру фазног прелаза у близини 953К (сл. 6.). Ипак, питање који од кластера  $Bi_3TiNbO_9$  или  $Bi_4Ti_3O_{12}$  у  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  керамичким зрнима може показати фероелектрицитет је још отворено.

Са сл. 7. се може видети да  $d_{33}$  опада са око 11% после квашења на 1023К и 26% после квашења на 1073К. Велики пад  $d_{33}$  (87% од почетне вредности) се јавља када је узорак квашен на 1123К, што говори да је узорак већ деполарисан на овој температури. Истакнуто је да узорак још показује слабу пиезоелектричну реакцију после квашења на температурама изнад 1129К и  $d_{33}$  опада се порастом тем-

Сл. 7. Лонгитудинални пиезоелектрични коефицијент  $d_{33}$  у функцији температуре квашења /1/.

пературе квашења. Ово се може објаснити већ поменути нерегуларним слагањем  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  слојева у  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  керамику. Дакле, потврђено је да је  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  керамика фeroелектрична до 1129К, а фазни прелаз на 1129К се јавља као фeroелектрично-параелектрични прелаз /1/.

Излагање о магнетним, електричним и диелектричним својствима и фазним прелазима у овом раду јасно илуструје широки домет техника и метода и важност са аспекта употребе ових материјала; кристали  $\text{BaTiO}_3$  типа се користе за манометре притиска, за сензоре робота, за патроне електричних осигурача и за високофреквентне звучне генераторе, керамике се користе као електрични изолатори и сл. Фазни прелаз у чврстим телима представљају интересантну област за будућа истраживања, што потврђује и број радова који се јавља у литератури последњих година.

Abstract

#### CORRELATION BETWEEN OF PHASE TRANSITIONS AND PROPERTIES OF MATERIALS

*Nadežda Petranović, Faculty of Physiscal Chemistry, University of Beograde, Studentski Trg 16, Belgrade, Yugoslavia*

*Ivana Drašković, Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, Cetinjska bb, Podgorica, Montenegro*

Correlation between phase transitions and properties of materials have been considered. Discussion was pointed out to the microstructure shanges and to the three assential properties of materials: magnetic properties, electric properties and dielectric properties. Special attention has been done to the new results concerning the semiconductor-metal and the insulator-metal phase transitions in oxides and sulfides, and also to the phase transitions in the  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  ceramics.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fan Chu, Dragan Damjanović, Oliver Steiner, and Nava Setter, J. Am. Ceram. Soc., 78 11 3142-44, 1995.
2. R. Maalal, M. Manier and B. Frit. "Ferroelectric Properties of the Mixed Aurivillius Phase  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ", 1994.
3. Nadežda Petranović, "Hemijska termodinamika", Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1992.
4. S. W. Kennedy, J. Appl. Cryst., 6, 293, 1973; J. Materials Sci., 9, 2053, 1974., and references cited therein.
5. A. R. Ubbelohde, in "Reactivity in Solids", ed. J. H. de Boer, Elsevier, Amsterdam, 1961.
6. F. J. Morin, Phys. Rev., 78, 819, 1950.
7. D. J. Robbins and P. Day, Chem. Phys. Lett., 19, 529, 1973.
8. P. H. Carr and S. Foner, J. Appl. Phys. Suppl., 31, 344S, 1960.
9. K. J. Rao and C.N.R. Rao, J. Materials Sci., 1, 238, 1966.
10. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. rev. 155, 932, 1967.
11. D. H. Saunderson, C. G. Windsor, G. A. Briggs, M. T. Evans, and E. A. Hutchison, "Neutron Inelastic Scattering", Proceedings of the Grenoble Symposium, IAEA, 1972, p. 639, and references cited therein.
12. D. B. McWhan and J. P. Remeika, Phys. Rev., B2, 3734, 1970, and other papers by McWhan and others in the same volume.
13. J. C. Slater, Phys. Rev., 82, 538, 1951.
14. L. K. Keys and L. N. Mulay, Phys. Rev., 154, 453, 1967.
15. K. Dwight, R. W. German, N. Menyuk, and A. Wold, J. Appl. Phys., 33, suppl. 3, 1341, 1962.
16. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, J. Appl., 39, 1209, 1968.
17. J. A. Wilson, F. J. Disalvo, and S. Mahajan, Adv. Phys., 24, 117, 1974.
18. C.N.R. Rao and V. G. Bhide, proc. of the 19 th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston, American Institute of Physics, 1974.
19. T. Kikuchi, "Synthesis of New, Layered Bismuth Titanates,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  and  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{NbWO}_{18}$ " J. Less-Common Met., 48.319 (1976).

## ПРИМЕНА КОМПЛЕКСА ПЛАТИНСКЕ ГРУПЕ МЕТАЛА У ХЕМОТЕРАПИЈИ КАО АНТИТУМОРСКИХ АГЕНАСА

Туморска обољења малигног карактера (*канцер* или *рак*) се обично манифестују кроз неконтролисану мултипликацију абнормалних ћелија у организму човека. Болести овог типа представљају један од најчешћих узрока смрти савременог човечанства. Данас у медицини у основи постоје три приступа у лечењу ове болести: *хирушка интервенција*, *радиотерапија* и *хемотерапија*. Хемотерапија подразумева примену активних хемијских супстанци (*цитостатика*) помоћу којих се, углавном, зауставља брза мултипликација канцерогених ћелија у организму човека. Помоћу хемотерапије постижу се добри резултати само код одређеног броја канцерогених обољења. Међутим, ако се ова метода примењује у комбинацији са другим методама постижу се добри резултати и код ширег спектра обољења овог типа.

Платинска група метала обухвата елементе друге (*рутенијум*, *родијум* и *паладијум*) и треће (*осмијум*, *иридијум* и *илајина*) VIII б групе периодног система елемената. Ови елементи су међусобно веома слични по својим хемијским и физичким особинама. Велики број комплексних једињења елемената платинске групе метала је показао антибактериолошка и анти туморска својства због чега су ова једињења нашла примену у медицини.

### 1. АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЕ

Примена комплекса платине у медицини започела је након открића анти туморске активности квадратно-планарног  $cis$ - $[PtCl_2(NH_3)_2]$  комплекса од стране америчког научника Б. Розенберга 1964. године (В. Rosenberg).<sup>1,2</sup> Розенберг и његови сарадници испитивали су утицај електричног поља на деобу и раст бактерије *Escherichia coli* при чему

су нашли да је деоба бактерије заустављена, док се њен раст нормално одвијао. У првом тренутку веровало се да су ови ефекти последица утицаја електричног поља, међутим, касније је утврђено да је до заустављања деобе бактерије дошло под утицајем  $cis$ - $[PtCl_2(NH_3)_2]$  комплекса. Овај комплекс на градио се у току експеримента у реакцији између платинске електроде и амонијачног пуфера који су употребљени у овом огледу. Квадратнопланарски комплекс  $cis$ - $[PtCl_2(NH_3)_2]$ , познат још од 1845. године као Пиронов хлорид (*Peyrone's chloride*), је први пут клинички тестиран 1971. године, а од 1979. године се користи у хемотерапији као цитостатик у лечењу појединих врста тумора. Овај цитостатик (слика 1), који се у фармацеутским кућама често продаје под називом *cis-Pt*, *cisplatin*, *cisDDP*, или *CDDP*, показао се веома активним у лечењу појединих тестикуларних тумора, тумора јајника, тумора главе и врата, а такође са успехом се користи и код лечења неких канцерогених обољења крви, плућа и др. Међутим,  $cis$ - $[PtCl_2(NH_3)_2]$  је показао ограничену активност код тумора дојки, једњака, коштане сржи и др. Примена овог комплекса у хемотерапији има и своју негативну страну која се огледа у његовој токсичности (нефротоксичност, неуротоксичност, кардиотоксичност, повраћање, опадање косе), ограниченој растворљивости (око 5 mM/dm<sup>3</sup>), појави резистенције након дуже примене и сл. Упркос наведеним недосацама цисплатина је 1983. године најтраженији цитостатик у САД са годишњом продајом од неколико стотина милиона долара. Треба напоменути да други изомер диамин-дихлоро-платина (II)-комплекса, *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$  или *transplatin*, (слика 1) не показује анти туморска својства.

Слика 1. Структура квадратно-планарног диамин-дихлоро-илајина (II)-комплекса

До сада су истраживања у области примене комплекса платине у медицини углавном била усмерена на синтезу нових комплекса платине, као и на испитивање механизма њиховог антитуморског деловања. Основни циљ ових истраживања био је пронаћи нови комплекс платине који ће имати већу антитуморску активност, шири спектар деловања и мању токсичност у односу на цисплатину. Међутим, само два нова комплекса платине, *carboplatina* и *iproplatina* (слика 2) се данас, поред цисплатине, користе у хемотерапији.<sup>3, 4</sup> Карбоплатина, [Pt(CBDCA)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (CBDCA = циклобутан-1,1-дикарбонска киселина), поред веће растворљивости, показује и мању нефротоксичност у односу на цисплатину, те се код лечења може дозирати у знатно већој концентрацији, што доприноси ефикасности лечења. Истраживања у случају ипроплатине (слика 2) показала су да овај комплекс има знатно мању токсичност, али нажалост врло ограничен спектар деловања, те се овај комплекс данас налази тек у другој фази клиничких испитивања.<sup>5</sup> Поред ова два наведена комплекса (друга генерација антиинтуморских

ских комплекса платине), последњих неколико година синтетизовано је и испитано још неколико комплекса платине (II) и платине (IV) који су показали завидну антитуморску активност. Структура ових комплекса (*lobaplatina*, *oxaliplatin*, *JM-40*, *DWA-2114R*, *ormaplatina* и *zeniplatina*) приказана је на слици 2. Комплекси *oxaliplatin* и *lobaplatina* су од недавно у клиничкој употреби.<sup>6</sup> Комплекси који поседују хиралне лиганде (*oxaliplatin*, *ormaplatina* и *DWA-2114R*) приликом тестирања на животињама нису показали одређену резистентност карактеристичну за цисплатину, а поред тога имају и знатно мању нефротоксичност.<sup>7-9</sup>

#### Структурне особине антиинтуморских комплекса платине

Сви до сада испитани комплекси платине који су показали одговарајућу антитуморску активност имају следеће заједничке структурне карактеристике:

- (а) Комплекси су електронеутрални;

Слика 2. Комплекси платине (II) и платине (IV) укључени у хемотерапеутска испитивања (друга генерација антиинтуморских комплекса платине)

(b) Комплекси имају *cis*-геометрију, пошто одговарајући *trans*-геометријски изомери не показују антитуморску активност. Постоји више претпоставки о томе зашто платина (II)-комплекси *trans*-геометријске конфигурације не показују ова својства. Основни разлог лежи у чињеници да су они знатно реактивнији у односу на одговарајуће *cis*-изомере. Тако *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] комплекс (слика 1) хидролизује четири пута брже у односу на *cis*-геометријски изомер па је његова реактивност у организму знатно већа. Ово, такође, има за последицу да комплекси *trans*-геометријске конфигурације не показују селективност у антитуморском деловању.<sup>10,11</sup>

(c) Само комплекси са +2 и +4 оксидационим стањима платине показују антитуморска својства. О механизму антитуморског деловања октаедарских платина(IV)-комплекса у литератури не постоје поуздани подаци. С обзиром да су ови комплекси знатно мање реактивни у односу на платину(II)-комплексе претпоставља се да у организму под утицајем редукујућих супстанци долази до редукције платина(IV)- до платина(II)-комплекса који затим обављају антитуморску активност.<sup>12</sup> Ова тврдња базирана је на претпоставци да платина(IV)-комплекси не реагују са DNK (дезоксинуклеинска киселина) под обичним условима.<sup>13</sup> С обзиром на особине платина(IV)-комплекса верује се да ови комплекси имају будућност у хемотерапији као цитостатици који ће се орално примењивати у лечењу.

(d) Антитуморски комплекси платине(II) у својој структури морају поседовати два монодентатна

анјонска лиганда, или један бидентатни лиганд који су слабом везом координовани за платину (тзв. *leaving ligands*). Ови лиганди се у ћелији супституишу са доносним атомима из DNK. Комплекси код којих су анјонски лиганди јаком везом координовани за платину не показују антитуморску активност, док су комплекси са слабо везаним анјонима као што су NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> обично изузетно токсични.<sup>14</sup> Када је молекул воде координован за платину комплекс је активан једино у случају када се дозира заједно са засићеним раствором NaCl, што се доводи у везу са грађењем одговарајућег хлоро-комплекса.

Сви квадратно-планарни платина(II)-комплекси који показују антитуморске особине поседују у структури два монодентатна (или један бидентатни) аминска лиганда са најмање једном N-H групом.<sup>15</sup> Ови амински лиганди се обично налазе у *cis*-положају, мада се не може уопштено рећи да комплекси платине(II) са аминским лигандима у *trans*-положају не могу имати антитуморске особине. Сматра се да аминске групе учествују у водоничном везивању комплекса платине(II) са DNK, мада и стерни ефекти ових група не могу бити занемарени.

(e) Поред антитуморских комплекса платине чије структурне формуле одговарају претходним правилима (*класични антићелуларни комплекси платине*), постоје комплекси платине (тзв. *група неклассичних комплекса платине*) који показују завидну активност, али по својој структури одступају од наведених правила. Структура неких неклассичних антитуморских комплекса платине приказана је на слици 3.

Слика 3. Структура неких неклассичних антитуморских комплекса платине

**Слика 4.** Биолошки активни комплекси родијума: (a)  $mer-[Rh^{III}Cl_3(NH_3)_3]$ ; (b)  $[Rh^I Cl(1,5-COD)A]$  (1,5-COD = 1,5-циклооктадиен, A =  $NH_3$  или пиперидин); (c)  $[Rh_2^{II}(O_2CR)_4(L)_2]$  (L =  $H_2O$  или неки N-донорски лиганд, R =  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$  или  $-CH_2OCH_3$ )

## 2. АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА ПАЛАДИЈУМА

Иако су платина и паладијум веома слични по својим хемијским и физичким особинама комплекси паладијума(II) скоро да не показују вредну пажње анти туморску активност. Разлог за ово лежи у чињеници да су паладијум(II)-комплекси око  $10^5$  пута реактивнији у односу на одговарајуће аналоге платине(II).<sup>16</sup> Због тога комплекси паладијума(II) и пре него што стигну до оболеле ћелије изреагују са протеинима и пептидима из крви, због чега су ови комплекси веома токсични.

## 3. АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА РОДИЈУМА

Први пут *Gillard* (Gillard) и сарадници су нашли да  $trans-[RhCl_2(py)_4]^+$  (py = пиридин, а може бити и неки други хетероциклични амин, или два бидентатна диаминска лиганда као што су етилен-диамин, 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и др.) показује одређену анти туморску активност. Међутим треба напоменути да у односу на слабу анти туморску активност ових комплекса њихова бактериолошка активност била је веома изражена.<sup>17</sup> Комплекси родијума(III) опште формуле  $mer-[RhX_3A_3]$  (A = монодентатни амин, X = ањонски лиганд), на пример  $mer-[RhCl_3(NH_3)_3]$  (слика 4a), су показали добру анти туморску активност код појединих врста тумора.<sup>18</sup> Гаралди и сарадници су испитујући родијум(I)-комплексе који садрже 1,5-циклооктадиенски тип лиганда (1,5-COD), пример оваквог комплекса дат је на слици 4b, показали да ови комплекси имају чак код појединих врста тумора већу активност од цисплатине.<sup>19</sup>

Анти туморску активност вредну пажње показали су и динуклеарни комплекси родијума(II) чија је компликована структура приказана на слици 4c. Ови комплекси, са карбоксилатним лигандом у мо-

сту, инхибиторски делују на синтезу протеина, RNK и DNK.<sup>20</sup>

## 4. АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА РУТЕНИЈУМА

Први пут 1965. године нађено је да комплекси рутенијума(II) опште формуле  $Ru(L-L)_3$ , где је L-L бидентатни 1,10-фенантролински-тип лиганда, показују анти туморска својства.<sup>21</sup> Међутим, каснија испитивања аминских комплекса рутенијума, као што су  $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ ,  $cis-[RuCl_2(NH_3)_4Cl]$  и  $fac-[RuCl_3(NH_3)_3]$ , су показала да су ови комплекси веома активни и да се њихова анти туморска активност повећава са бројем хлоро-лиганда у комплексном делу молекула. Тако  $fac-[RuCl_3(NH_3)_3]$  комплекс (слика 5) у случају леукемије P388 показује већу активност у односу на цисплатину. Међутим, велики проблем у примени овог комплекса представља његова слаба растворљивост у физиолошком раствору, па због тога овај комплекс никада није достигао фармаколошку примену. Немачки научник Кеплер (В. Keppler) и сарадници су, инспирисани анти туморском активношћу  $fac-[RuCl_3(NH_3)_3]$  комплекса, синтезисовали серију сличних Ru(III)-комплекса који су имали већу растворљивост. Општа формула ових Ru(III)-комплекса јесте  $(NB)_2[RuCl_3V]$  и  $NB[RuCl_4V_2]$ , где V означава неку хетероцикличну базу.<sup>22</sup> Ови комплекси су у случају леукемије P388 показали већу анти туморску активност чак и од саме цисплатине. Комплекс  $H_2Im[trans-RuCl_4(Him)_2]$  (Him = имидазол), чија је структура приказана на слици 5, тренутно се налази у предклиничким испитивањима са великим шансама да се ускоро употреби у хемотерапији за лечење неких тумора урогениталног типа.<sup>23</sup> Ако се уместо имидазолног лиганда употреби молекул имидазола као лиганд добија се комплекс (слика 5) који има много већу анти туморску активност и мању токсичност. Механизам деловања ових комплекса до данас није засигурно



Слика 5. Структура неких биолошки активних комплекса рутенијума

утврђен, али се претпоставља да долази у првој фази до супституције хлоролиганада у *trans*-положају са молекулом воде, а затим настали аквакомплекс се прво трансформише из *trans*- у комплекс *mer*-геометрије који даље реагује са DNK у ћелији.

Поред претходно наведених комплекса рутенијума(III) треба напоменути да су, такође и комплекси рутенијума(II) показали антитуморска својства. Антитуморске особине *trans*- и *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dms)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (dms = диметил-сулфоксид) комплекса (слика 5) могу се поредити са одговарајућим особинама *cis*-платине.<sup>24</sup> Треба напоменути да је активност *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dms)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> комплекса много мања у односу на одговарајући *cis*-изомер. У циљу добијања комплекса са већом растворљивошћу недавно су синтетизовани рутенијум(II)-комплекси који су, поред *dms* лиганда, у својој структури имали и молекул имидазола. Тако, најновији резултати у случају Na[*trans*-

RuCl<sub>2</sub>(dms)(Him)] комплекса су показали да комплекси овог типа у будућности могу бити потенционални антитуморски агенси.<sup>25</sup>

## 5. АНТИТУМОРСКА АКТИВНОСТ КОМПЛЕКСА ОСМИЈУМА И ИРИДИЈУМА

У литератури данас нема много података о антитуморској активности комплекса осмијума и иридијума. Постоје подаци о бактериолошкој активности неких аминских иридијум(III)-комплекса, на пример *cis*-[Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], али су њихови тестови на антитуморску активност били негативни. Уопштено се може рећи да су комплекси иридијума хемијски веома стабилни и инертни те због тога не показују антитуморска својства, док се комплекси осмијума и не испитују на антитуморску активност због добро познате токсичности једињења овог елемента.<sup>26</sup>

Abstract

## THE USE OF PLATINUM GROUP METALS IN CHEMOTHERAPY AS ANTITUMOR AGENTS

Miloš I. Djuran and Snezana U. Milinković

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanovića 12, P. O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia

The square-planar  $cis$ -[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] complex (*cis*-platin) is routinely used for the treatment of testicular, ovarian cancer, and is increasingly used against bladder and head/neck tumors. Toxic side effects of cisplatin (*e.g.* nausea, ear damage, vomiting, neurotoxicity, kidney toxicity) have been severe and in fact stimulated research towards derivative compounds. This has resulted in the development of the second-generation platinum drug carboplatin [Pt(CBDCA)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (CBDCA = cyclobutane-1,1-dicarboxylate) which is also in routine use in chemotherapy with less toxic side effects than cisplatin.

Ruthenium and rhodium complexes give the most pronounced results of all reported antitumor-active rare platinum metal complexes. This fact can be derived from the quantity of complexes that show at least some activity. The Pd(II) complexes are inactive and highly toxic due to kinetic inactivation (*vide supra*) and Ir(III) are also inactive and nontoxic owing to their chemical inertness. There are no activities of osmium compounds reported, probably due to the toxicologically harsh reputation of many osmium compounds.

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Rosenberg, L. Van Camp, and T. Krigas, *Nature*, **205**, 698 (1965).
2. B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, and V. H. Mansour, *Nature*, **222**, 395 (1968).
3. B. K. Keppler, In: *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, Ed. B. K. Keppler, VCH, Weinheim, Germany, 1993, p. 3.
4. M. Hartmann and B. K. Keppler, *Comments Inorg. Chem.*, **16**, 339 (1995).
5. M. H. Heim, In: *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, Ed. B. K. Keppler, VCH, Weinheim, Germany, 1993, p. 16.
6. (a) C. P. Saris, P. J. M. van de Vaart, F. A. Blommert, R. Rietbroek, and A. C. Begg, *Proceedings of 7<sup>th</sup> International Symposium on Platinum and other metal coordination compounds in Cancer Chemotherapy (ISPCC)*, Amsterdam, The Netherlands, **1995**, 042; (b) F. Levi, D. Machover, M. Marty, E. Diaz-Rubio, A. de Gramont, C. Garufi, M. Itzhaki, E. Cvitkovic, and S. Brienza, *ibid.*, 044.
7. (a) N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1989, p. 57; (b) N. Farrell, S. G. de Almeida, and K. A. Skov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5018.
8. K. Kamisango, T. Matsumoto, K. Akamatsu, K. Morikawa, T. Tashiro, and K. Koizumi, *Jap. J. Cancer Res.*, **83**, 304 (1992).
9. T. Matsumoto, K. Endoh, K. Akamatsu, K. Kamisango, H. Mutsui, K. Koizumi, K. Morikawa, M. Koizumi, and T. Matsuno, *Br. J. Cancer*, **64**, 41 (1991).
10. M. Tucker, C. Colvin, and D. Martin, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 1373 (1964).
11. B. Rosenberg and D. Tuckett, *Cancer Res.*, **42**, 3565 (1982).
12. R. M. Roat and J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.*, **52**, 263 (1993), and references therein.
13. J. L. Van der Veer, A. R. Peters, and J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.*, **26**, 137 (1986).
14. E. L. M. Lempers and J. Reedijk, *J. Adv. Inorg. Chem.*, **37**, 175 (1991).
15. M. J. Cleare and J. D. Hoeschele, *Bioinorg. Chem.*, **2**, 187 (1973).
16. K. J. Barnham, M. I. Djuran, U. Frey, M. A. Mazid, and P. J. Sadler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 65 (1994).
17. R. Gillard, In: *Recent Results in Cancer Research*, Ed. T. Connors & J. Roberts, **48**, 29 (1974).
18. M. Cleare and P. Hydes, In: *Metal Ions in Biological Systems*, Ed. H. Siegel, Marcel Dekker, N. Y., **11**, 1 (1980).
19. R. Garaldi, G. Zassinovich, and G. Mestroni, *Chem.-Biol. Interact.*, **9**, 389 (1974).
20. R. Howard, E. Scerwood, A. Enck, A. Kimball, and J. Baer, *J. Med. Chem.*, **20** (7), 943 (1977).
21. F. P. Dwyer, E. Mayhew, E. M. F. Roe, and A. Shulman, *Brit. J. Cancer*, **19**, 195 (1965).
22. B. K. Keppler, *New J. Chem.*, **14**, 389 (1990).
23. B. K. Keppler, *Proceedings of 7th International Symposium on Platinum and other metal coordination compounds in Cancer Chemotherapy (ISPCC)*, Amsterdam, The Netherlands, **1995**, S. 154.
24. T. Giraldi, G. Sava, G. Bertoli, G. Mestroni, and G. Zassinovich, *Cancer Res.* **37**, 2662 (1977).
25. P. M. van Vliet, *PhD Thesis*, University of Leiden, The Netherlands, 1996, p. 23.
26. E. Browning, *Toxicity of Industrial Metals*, 2<sup>nd</sup> ed., Apleton Century Crofts, New York, USA, **1969**, p. 261.

## НОБЕЛОВА НАГРАДА ЗА ХЕМИЈУ ЗА 1958. ГОДИНУ ДОДЕЉЕНА ЈЕ ЕНГЛЕСКОМ БИОХЕМИЧАРУ ФРЕДЕРИКУ СЕНЦЕРУ

Енглески биохемичар Фредерик Сенцер (F. Sanger), Универзитет у Кембриџу, добио је своју прву Нобелову награду за хемију 1958. године за рад на структури протеина, специјално инсулина. Своју другу Нобелову награду за хемију добио је 1980. са Американцима Полом Бергом (Paul Berg) и Волтером Џилбергом (Walter Gilbert) за проучавања нуклеинских киселина.

Фредерик Сенцер је рођен у Глостершеру (Gloucestershire), Енглеска, 13. августа 1918. године. Средње образовање стекао је у Кембриџу а у истом граду завршава 1939. године и студије природних наука. Следеће 1940. године започиње, на Катедри за биохемију, проучавања метаболизма аминокиселине лизина и за постигнуте резултате, три године касније, добија титулу доктора наука. Ова истраживања представљала су увод у најзначајнији период Сенцерове научне активности који је трајао, без прекида, пуних десет година и крунисан је одређивањем структуре анти-дијабетичког хормона - **инсулина**. За време рада на структури инсулина, изумео је оригиналне поступке за одређивање секвенце аминокиселина у протеинима, који су касније успешно коришћени за одређивање структура и других, сложенијих протеина. Резултати у овој области донели су му светску репутацију у биохемији, чији је врхунац била додела Нобелове награде за хемију 1958. године. Као експерт за протеине, постављен је за шефа Одељења за протеине у Лабораторијама за молекуларну биологију Универзитета у Кембриџу.

Протеини, чијем је проучавању Фредерик Сенцер посветио сав свој таленат и целокупне способности, обухватају вероватно најсложеније и најзагонетније супстанце у природи, које су у функционалној вези са свим виталним хемијским процесима. У ову групу кључних супстанци спадају сви биокатализатори - ензими као и многи хормони - супстанце које контролишу хемијске процесе у свим организмима. У протеине спадају такође и вируси и многи токсини који су изазивачи болести, али исто тако и антитела - супстанце које се образују после вакцинације и које штите организме од инфекције. Протеини су распрострањени у разним деловима организма. Налазе се у крвном серуму и свим ткивима организама, у мишићима, нервним влакнима и кожи, и чине суштинске и функционалне састојке ових ткива. Што је најважније, доказано је да од тачног хемијског састава протеина зависе разлике

између јединки код свих живих бића. Због тога је одређивање структуре ових цинковских молекула био и остао један од најсложенијих проблема које савремена наука проучава.

Четрдесетих година овог века, када је Сенцер започео своја проучавања инсулина, већ је било познато да су протеини природни полимери у чији састав улази око 25 различитих  $\alpha$ -аминокиселина, такозваних природних аминокиселина. Касније је доказано да постоји и свега 20 природних  $\alpha$ -аминокиселина од којих се 8 убрајају у тзв. *есенцијалне* (неопходне) аминокиселине. Протеин може имати у молекулским нивовима од 20 па до отприлике 100 молекула аминокиселинских остатака, поређаних у одређеној секвенци, која хемијски и биолошки карактерише протеин. Што се тиче секвенце аминокиселина, постојале су две хипотезе. Према првој, коју су поставили Бергман и Ниман (Bergmann i Niemann), аминокиселине су поређане на периодични начин, тј. остаци једног типа аминокиселина јављају се у правилним интервалима дуж низа. С друге стране, постојало је и екстремно гледиште да чист протеин није хемијска индивидуа у класичном смислу, већ се састоји од произвољне смеше сличних једињења. Такође је већ био познат и принцип за одређивање секвенце аминокиселинама. Наиме, протеини се могу разложити у мање делове, који се састоје од само неколико аминокиселинских остатака, и довољно су једноставни да се могу анализирати и идентификовати. Такви фрагменти, такозвани пептиди, добијају се када се протеини обрађују киселинама или извесним ензимима. Па ипак, пре Сенцера, одређивање секвенце аминокиселина у протеинима сматрано је обесхрабрујуће тешким, практично нерешивим проблемом.

Као протеински супстрат за своја проучавања, Сенцер је изабрао инсулин (сл. 2), углавном из два разлога. Пре свега, инсулин је био важан лек са изразитим хипогликемијским ефектом, због чега је коришћен, а и данас се користи, као незамењив лек у терапији болесника од дијабетеса (шећерне болести), па је било интересантно одредити његову тачну хемијску структуру и евентуално, ставити је у корелацију са физиолошким ефектом инсулина. Затим, у односу на многе друге протеине, инсулин има нешто простији састав јер не садржи две есенцијалне аминокиселине, триптофан и метионин, присутне у другим протеинима. Поред тога, посто-

Сл. 1. Сенцерова деградација А низа (ланца) инсулина.

јала је релативно тачна елементарна анализа за инсулин.

Сенцер жели најпре да детаљно проучи слободне аминокиселине у инсулину па зато разрађује општи поступак за маркирање аминокиселина у протеинима. То је димитрофенилни (DNF) поступак (сл. 1). Коришћени реагенс је 1-флуор-2, 4-динитробензен (FDNB, данас опште познат као Сенцеров реагенс) који реагује са слободним терминалним аминокиселинама протеина, или пептида, тако да се образује DNF-дериват (сл. 1). Реакција се врши под благо алкалним условима под којима се нормално не раскидају пептидне везе у третираном протеину. DNF-протеин се тада подвргава киселој хидролизаци, чиме се раскидају пептидне везе у протеинском низу, а N-терминални остатак заостаје у облику DNF-деривата. DNF-аминокиселине су светло жуте супстанце и могу се одвојити од несупституисаних аминокиселина екстракцијом етром, после чега се врши њихова идентификација упоређивањем њихових хроматографских брзина са брзинама синтетичких DNF-деривата.

Свој DNF-поступак користи затим за одређивање секвенце смеше олигопептида добијених парцијалном хидролизом инсулина под разним условима. Вешто комбинујући DNF-поступак са јонофоретским и хроматографским поступцима за одвајање и идентификацију олигопеп-

тида полази му за руком да одреди аминокиселинску секвенцу молекула инсулина. Нашао је да се инсулин састоји од два низа, које је означио са А и В, који имају различите крајње групе и држе се заједно преко мостова од сумпорових атома. Реакцијом са перманганатом киселином доказује да су ови мостови у хемијском смислу дисулфидне везе, а онда приступа посебном проучавању сваког низа.

Сенцеров техника за одређивање секвенце инсулина подсећала је много на слагање делова у дечијој игри - слагалици. Ако се разне аминокиселине означе словима *a, b, c, d*, итд., а Сенцер је нашао у смеси фрагмената, после парцијалне хидролизе инсулина, један пептид састава *abcdef* и други састава *defgh*, могао је да закључи да тај део молекула инсулина има секвенцу *abcdefgh*. После огромног броја експеримената те врсте, могао је да реконструише комплетну секвенцу два низа молекула инсулина. Нашао је да се низ А састоји од 21 аминокиселине и да низ В садржи 30 аминокиселина. Коначно, Сенцер је одредио и положаје дисулфидних мостова. Доказао је да они повезују аминокиселине број 7 и 20 из низа А са аминокиселинама број 7 и 19 у низу В и на тај начин решио комплетну структуру говеђег инсулина (сл. 2 и сл. 3).

Сенцер је такође показао да инсулински препарати из разних врста сисара имају сличне молекулске структуре, изузев аминокиселинске секвенце

Сл. 2. Аминокиселинска секвенца говеђег инсулина. Амино-терминус је на левој страни у оба ланца (низа)

Сл. 3. Тродимензионална структура инсулина. Дисулфидни мостови су обележени танком линијом

која обухвата положаје 8, 9 и 10 у низу А молекула. Неколико група хемичара је касније потврдило Сенцерову структуру инсулина користећи је као основу за хемијску синтезу хуманог инсулина неопходног за лечење дијабетеса.

Својим радовима Сенцер је показао да је говеђи инсулин добро дефинисано органско једињење егзактног хемијског састава, што је охрабрило научнике да проучавају структуре других протеина. Његови радови су поставили хемијску основу за феномен специфичности протеина у врстама, што је бацило нову светлост на проблем еволуције врста. Најзад, Сенцер је доказао да протеолитички ензими, тј. ензими који раскидају протеине, нападају исте везе у протеинима као у олигопептидима.

Сенцер је 1962. године добио нову Лабораторију за молекуларну биологију у Кембриџу и у њој наставио своја проучавања нуклеинских киселина која је започео после добијања прве Нобелове награде за рад на инсулину. Ова проучавања су довела до развијања методе за секвенционисање нуклеинских киселина за шта је добио и другу Нобелову награду за хемију за 1980. годину. Половину награде за хемију за 1980. годину добио је Пол Берг (Paul Berg, Универзитет Стенфорд у Калифорнији) за његова фундаментална проучавања биохемије нуклеинских киселина, посебно у односу на рекомбинантну DNK (деоксирибонуклеинску киселину). Другу половину награде поделили су Волтер Џилберт (Walter Gilbert, Универзитет Харвард у Кембриџу, САД) и Сенцер за допринос који су независно један од другог дали одређивању редоследа нуклеотида у нуклеинским киселинама.

Генетско инжењерство или генетска манипулација састоји се у пресађивању гена из једног организма у други. Пресађивањем гена из виших организама у бактерије, могуће је, размножавањем бактерија, на јефтин начин добијати специфичне гене у сврху њиховог даљег испитивања или коришћења, или производити разне, иначе скупе биолошке супстанце, као што су, на пример, инсулин или интерферон. Носилац свих наследних особина је у ствари деоксирибонуклеинска киселина (DNK, сл. 4) у хромозомима ћелија. У њеној структури записане су све информације које одређују једно живо биће: она је, према томе, седиште гена. Пресађивање гена значи стога пресађивање DNK.

Деоксирибонуклеинска киселина је циновски молекул, облика двоструке спирале, у коме се четири хемијске базе (нуклеотиди) хиљадама пута јављају у разним тројним комбинацијама. У том редоследу (секвенци) нуклеотида, генетском коду, записана је генетска порука коју DNK носи, а која одређује које ће ензиме ћелија производити. Од тога зависе сви хемијски процеси у ћелији, јер без помоћи ензима, који на специфичан начин управљају хемијским реакцијама (делују као катализатори), ти процеси не би били могући.

Сл. 4. Део низа (ланца) DNK

Истраживања Берга, Сенцера и Џилберта пружила су детаљан увид у хемијску основу генетског механизма код живих организама. Она су већ дала и основу за важне техничке примене. Може се очекивати да ће у даљој перспективи она имати одлучујућу улогу и у настојањима да се схвати природа рака - болести код које до изражаја долази немоћ генетског материјала да контролише раст и деобу ћелија.

Фредерик Сенцер је први научник који је два пута добио Нобелову награду за хемију, а други који је два пута добио награду у истом подручју. Пре њега то је успело само америчком физичару,

проналазачу транзистора, Џ. Бардину (John Bardeen, 1908-1991), који је најпре 1956. а затим и 1972. године добио награду за физику. Сенцер је такође тек трећа особа која је у 96 година дугој историји ових награда уопште добила две Нобелове награде у науци: поред Бардина, то је била још само Марија Кири, која је 1903. добила награду за физику, а 1911. и награду за хемију. Две награде добио је и Линус Паулинг, али једна је била ван области науке - за мир.

Иако је уз две Нобелове награде носилац и многих других највиших признања, професор Сенцер је остао тих и скроман човек. "Ако говорите с њим, а не знате ко је, можете помислити да је лабораторијски домар". Радио је седам дана недељно, а годишњи распуст проводио у обрађивању у баште или у једрењу са својом породицом - женом и троје деце. Пензионисан је 1983. године.

Abstract

THE NOBEL PRIZE FOR CHEMISTRY IN 1958: WAS AWARDED TO THE ENGLISH BIOCHEMIST FREDERICK SANGER

Slobodan Mladenović,

Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Yugoslavia

Stanimir Konstantinović,

Faculty of Science, University of Kragujevac, Yugoslavia

English biochemist Frederick Sanger, Cambridge University received Nobel Prize in chemistry in 1958 for his work on insulin. In 1980 he was again awarded a Nobel Prize in chemistry (together with americans Paul Berg and Walter Gilbert). Sanger and Gilbert were honored for their diverse and complementary contributions of methods for the sequencing of DNA.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Sanger, "The Free Amino Groups of Insulin", *Biochem. J.* **39** (1945) 507.

2. F. Sanger, "Fractionation of Oxidized Insulin", *Biochem. J.* **44** (1949) 126.

3. F. Sanger, G. G. Brownlee, B. G. Barell, "Two-Dimensional Procedure for Radioactive Nucleotides", *J. Mol. Biol.* **13** (1965) 373-398.

4. G. G. Brownlee, F. Sanger, B. G. Barell, "The Sequence of 55 Ribosomal Ribonucleic Acid", *J. Mol. Biol.* **34** (1968) 379-412.

5. F. Sanger, A. R. Coulson, "A Rapid Method for Determining Sequence in DNA by Primed Synthesis via DNA Polymerase", *J. Mol. Biol.* **94** (1975) 441-448.

6. F. Sanger, S. Nicklen, A. R. Coulson, "DNA Sequencing with Chain-Terminating Inhibitors", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **74** (1977) 5463-5467.

7. K. Barley, "An Appreciation of the Scientific Contributions of Frederick Sanger", *Chem. Ind.* (1958) 1653-1654.

8. F. Sanger, "The Chemistry of Insulin", In *Nobel Lectures, Chemistry, 1942-1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964, pp. 544-556.

9. H. Fraenkel-Conrat, "The Chemistry of Proteins and Peptides", *Ann. Rev. Biochem.* **25** (1956) 291-330.

10. H. F. Judson, *The Eighth Day of Creation: Makers of the Revolution in Biology*, Simon & Schuster, New York, 1979.

11. G. B. Kolata, "The 1980 Nobel Prize in Chemistry", *Science* **210** (1980) 887-889.

12. F. Sanger, "Sequences, Sequences and Sequences", *Ann. Rev. Biochem.* **57** (1988) 1-28.

13. F. Sanger, G. G. Brownlee, "Methods for Determining Sequences in RNA", *Biochem. Soc. Symp.* **30** (1970) 183-197.

14. F. Sanger, "Nucleotide Sequences in DNA", *Proc. Roy. Soc. London B.* **191** (1975) 317-333.

15. F. Sanger, "Determination of Nucleotide Sequences in RNA", *Science* **214** (1981) 1205-1210.

16. A. Silverstein, V. Silverstein, *Frederick Sanger; The Man Who Mapped out a Chemical of Life*, John Day, New York, 1969.

17. C. Sutton, "Genetic Engineers Sweep the Board". *New Scientist* **88** (1980) 217-219.

## ПИТАЛИЦА (ПОГОДИТЕ)

Два атома водоника  
и један атом кисеоника  
основна су дела два  
из којих се састојим ја.

Јављам се удва три вида  
највише ме има од оксида.

Онај оксид неметала  
што са мном мења састав цео  
назива се КИСЕО,  
а метални оксиди разни  
са мном су БАЗНИ.

А знате ли да оксиди  
могу бити и модерни:  
у киселом друштву базни,  
а у базном кисели,  
ти се зову АМФОТЕРНИ.

Понеки су пак по страни,  
нит' су базни, нит' кисели,  
већ су са мном НЕУТРАЛНИ.

Лети сам вам права згода  
погађате ја сам...

*Златица Радмиловић*  
*Основна школа "Свети Сава"*  
*Бајина Башња*

## НАРОДНА ВЕРОВАЊА И ХЕМИЈА. ДА ЛИ МЕТАЛНА КАШИЧИЦА ЗАИСТА СМАЊУЈЕ “ВЕТРЕЊЕ” МИНЕРАЛНЕ ВОДЕ?\*

### УВОД

У нашем претходном раду 1 разматрано је правило које каже да при кувању кафе треба сачекати да вода прокључа, па тек онда додати шећер и кафу. Према народном веровању тако ће вода прокључати за краће време. Показали смо да је правило заиста тачно. Објашњење углавном лежи у термодинамичким принципима, а само делимично у Рауловим законима за које је на први поглед изгледало да могу бити основни узрок оваквог понашања.

Трагајући за другим, сличним примерима задржали смо се на случају минералне, или како се популарно каже, “киселе” воде. У складу са народним веровањем, после отварања боце са минералном водом у грлић треба убацивати металну кашичицу, што ће спречити “ветрење” воде и очувати њему свежину. Стручно речено, присуство кашичице требало би да смањи (или можда потпуно заустави) десорпцију угљен-диоксида из минералне воде.

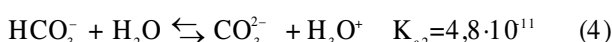
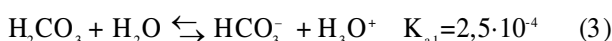
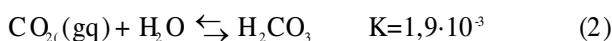
*Да ли је истина да кашичица може да се користи умесито запушача?* Како би потврдили или оспорили дејство кашичице одлучили смо да понашање минералне воде проверимо експерименталним путем, а резултати тог испитивања изложени су у овом раду. Но, пре свега неколико речи о минералним водама.

У минералне воде се обично убрајају природне воде које садрже више од 1 g растворених минералних (не органских) супстанци у једном литру воде. До растварања минералних супстанци долази током проласка воде кроз различите слојеве Земљине коре. Очигледно је да ће врста и садржај растворених супстанци првенствено зависити од састава земљишта. Минералне воде се најчешће деле на *хлоридне*, *хидрогенкарбонатне* и *сулфатне*, а свака од ових група има и своје подгрупе. На пример, хлоридне воде могу бити натријум-хлоридне, или калцијум(магнезијум)-хлоридне. Свака врста минералне воде има посебне медицинске индикације, односно лековито дејство, што је свакако изван опсега овога рада. Занимљиво је да лековита својства могу имати и воде које немају велики садржај минералних супстанци, али садрже неку специфичну компоненту. Такве су гвожђевите, ар-

сенске, јодне, сумпорне и радонске воде. Да би се вода сматрала лековитом понекад је довољно да има температуру вишу до 20°C (“термалне воде”).

Минералне воде познатих произвођача, које најчешће пијемо, спадају у групу хидрогенкарбонатних вода. Природне воде могу садржати и угљен-диоксид, али његов садржај обично није велики. Стога се овај гас вештачки додаје води (врши се газирање), како би се добио, свима знан, резак и пријатан укус.

При растварању  $\text{CO}_2$  успоставља се читав низ хемијских равнотежа:



Прва једначина представља сам процес растварања  $\text{CO}_2$  у води. Треба уочити малу вредност константе равнотеже реакције (2). Она говори да само незнатан део  $\text{CO}_2$  (око 1%) стварно прелази у угљену киселину. Остатак гаса је само растворен у води на рачун успостављања међумолекулских сила  $\text{CO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  и водоничних веза.

Реакције (3) и (4) су у ствари кисело-базне равнотеже приказане на основу протолитичке теорије киселина и база. Види се да већ прва константа јонизације (једначина 3) има малу вредност, стога  $\text{H}_2\text{CO}_3$  спада у слабе киселине. Ипак, несумњиво је да газирани минералне воде показују киселу реакцију, па је и уобичајени назив “кисела вода” оправдан.

Карактеристично је да се равнотежа реверзибилних реакција (1) и (2) успоставља доста споро. То значи да се  $\text{CO}_2$  споро раствара, али и споро издваја из воде. Упркос томе, ако се чува у потпуно отвореној боци, минерална вода већ после пар дана губи свој пријатан укус.

У атмосфери чистог  $\text{CO}_2$  на стандардном атмосферском притиску (101,3kPa) растворљивост овог гаса би била 0,88 dm<sup>3</sup>, или 1,6 g у једном dm<sup>3</sup> воде. С обзиром да је просечан садржај  $\text{CO}_2$  у ваздуху само око 0,03 vol. %, његов нормалан садржај у води за пиће је изузетно мали.

\* Део овог чланка представља рад Александре Хаџи-Тонић са којим је она 1995. године учествовала на такмичењу “Наука младима”



Током производње минералне воде (као и “сода-воде”) растварање  $\text{CO}_2$  се врши под притиском који је неколико пута виши од атмосферског. У ствари, добија се пресићен раствор  $\text{CO}_2$  у води. Овакво стање се одржава све док не отворимо боцу. У првом тренутку после отварања приметимо да долази до наглог издвајања једног дела  $\text{CO}_2$ . Процес је касније, као што ће показати и наши резултати, доста спор, што је последица већ наведене спорости реакција (1) и (2).

Из изложеног се види да је минерална вода прилично сложен систем. Треба истаћи да поред  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  јона она по правилу садржи још десетак других аниона и катјона у различитим концентрацијама (њихов садржај се може прочитати на декларацији произвођача, односно етикети). Према томе, могуће су међусобне интеракције ових јона, као и интеракције са раствореним  $\text{CO}_2$ .

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За наша испитивања одабрали смо минералну воду “Књаз Милош”, Буковичка Бања, Аранђеловац, која према декларацији садржи 3,5 g  $\text{CO}_2$  у једном литру воде.

Садржај  $\text{CO}_2$  је одређиван према рецептури за одређивање укупне слободне угљене киселине 2:

Узорак воде запремине 25 cm<sup>3</sup> одмери се мензуром и пребаци у ерленмајер са запушачем. Затим се дода 2 cm<sup>3</sup> 33% раствора K, Na-тартарата (ради комплексирања присутних катјона) и 2 капи индикатора фенолфталеина. Титрација се врши стандардизованим раствором натријум-хидроксида (концентрације око 0,1 mol/dm<sup>3</sup>). После сваке додате порције раствора NaOH ерленмајер се затвори да не би долазило до губитака  $\text{CO}_2$  и тек онда промеша. Завршна тачка је достигнута када раствор поприми бледоружичасту боју, која се не губи у току 5 min.

Мада је пропис за одређивање  $\text{CO}_2$  у води доста једноставан, при експерименталном раду се налази на доста тешкоћа. На пример, за аналитичка одређивања би било примереније да се узорак одмерава пипетом. Међутим, при томе долази до стварања мехурића гаса, па то није било могуће. Током пребацивања узорка из боце у мензуром и касније у ерленмајер свакако долази до делимичних губитака  $\text{CO}_2$ . Слично, губици се не могу избећи ни при отварању ерленмајера да би се додала нова порција NaOH. Због тога је грешка одређивања сигурно већа што је то уобичајено за волуметријске методе. Процењујемо да је максимална грешка износила око ±5%.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Током овог рада извршене су две серије експеримената. У првој серији су посматране три боце са минералном водом. Прва боца је служила као контролна боца. Она је после уклањања оригиналног,

крунског затварача, поново затворена гуменим запушачем, који је скидан само током узимања узорка. Ова боца показује репродуктивност резултата. Друга боца је све време експеримента била потпуно отворена. Помоћу ње се може утврдити степен спонтане десорпције  $\text{CO}_2$  без спољашњих утицаја. На крају, у грлић треће боце је убачена метална кашичица ручком наниже. Промена садржаја  $\text{CO}_2$  праћена је у току 96 h, а резултати су приказани на слици 1.

Уочава се, а то ће потврдити и друга серија мерења, да почетни садржај  $\text{CO}_2$  у боцама са минералном водом варира и да је доста мањи него што је декларисао произвођач. Као што је већ речено, могу се очекивати извесни губици гаса при отварању боце и каснијем узимању узорка. Међутим, чињеница да је садржај  $\text{CO}_2$  у контролној боци остаје практично константан показује да су ти губици мали и да су одређивања репродуктивна. Морамо, дакле, констатовати да произвођачи не поштују своју декларацију.

Много интересантнији закључци добијају се поређењем кривих за отворену боцу и боцу са кашичицом. Јасно се види да метална кашичица доста ефикасно смањује десорпцију  $\text{CO}_2$ . У овом примеру, почев од 24 h после отварања боце, па све до краја посматраног временског интервала то смањење износи чак 50 до 60%.

Са одушевљењем се мора констатовати да је народ још једном био у праву. До овог правила се могло доћи само емпиријским путем, тј. пажљивим посматрањем. Просто се намеће жеља да сазнамо ко је и како дошао на идеју да помоћу кашичице смањи “ветрење” минералне воде. Питање ће, наравно, остати без одговора, али је очигледно да се до овог запажања није дошло случајним, већ смисленим деловањем.

Размишљајући о томе зашто кашичица смањује десорпцију  $\text{CO}_2$  задржали смо се на речи “метална”. Поставило се врло природно питање:

“Да ли је довољно ставити било какву кашичицу (пластичну, стаклену, дрвену) која има исти облик као и наша метална кашичица, па да минерална вода задржи своју газираност?”

Кашичице се већ деценијама, па и вековима, углавном праве од метала. Истина у (незномом) тренутку настанка овог правила сигурно су се доста користиле дрвене кашичице, док данас имамо и друге материјале, најчешће пластичне масе. Колико је заиста битно да кашичица буде метална?

Да би смо разрешили ову дилему изведена је друга серија експеримената са три нова узорка минералне воде. Поново смо, ради поређења, имали отворену боцу, док су у друге две боце стављене метална, односно пластична кашичица сличних облика. Интервал посматрања је продужен на око 170 h. Добијени резултати су приказани на слици 2.

Слика 1. Народна веровања и хемија...

Слика 2. Народна веровања и хемија...

Лако се уочава да значајан утицај на десорпцију  $\text{CO}_2$  има само метална кашичица. Но, пре дискусије о овом питању неколико мање важних, али интересантних запажања.

Почетни садржај  $\text{CO}_2$  у минералној води био је овог пута још мањи него код првог експеримента (прва и друга серија мерења изведене су у размаку дужем од годину дана).

И после 7 дана у води заостаје знатан садржај  $\text{CO}_2$ . Ово показује да је без спољашњих утицаја процес десорпције гаса веома спор, односно потврђује да се равнотежа реакција (1) и (2) заиста тешко успоставља. Чини се да ни много дужим стајањем не бисмо достигли очекивану, ниску концентрацију  $\text{CO}_2$ .

На све три криве се уочава смањење брзине издвајања  $\text{CO}_2$  у интервалу између 30 и 50 h. Сличан ефекат је, мада мање изражен, видљив и на слици 1. Ово се може протумачити претпоставком да је механизам десорпције врло сложен, вероватно сложенији него што би се могло помислити на основу раније наведених реакција (1) - (4). Тако у одређеним фазама процеса долазе до изражаја поједини механизми, који проузрокују и различите брзине десорпције.

Метална кашичица није увек подједнако ефикасна. У другом огледу она у најбољем случају смањује десорпцију  $\text{CO}_2$  за око 40%. Међутим, ни спонтано издвајање  $\text{CO}_2$  се није одвијало истом брзином као у првом огледу. То значи да вероватно постоји утицај почетне концентрације гаса, а вероватно и климатских услова, који нису били једнаки током извођења прве и друге серије огледа.

После 170 h (око 7 дана) садржај  $\text{CO}_2$  у све три боце се практично изједначио. Кашичица временом губи своју моћ! Ово не мора бити битно - вероватно да ћемо минералну воду попити током неколико дана. Ипак, показује да кашичица делује само док су садржај  $\text{CO}_2$  и брзина десорпције велики.

На крају, поново истичемо најважнији закључак, који је недвосмислен: једино присуство металне кашичице знатно утиче на десорпцију гаса.

Пластична кашичица не смањује десорпцију  $\text{CO}_2$  умери како то чини метална кашичица, већ тек нешто мало успева да успори процес у односу на отворену боцу. Ова чињеница истовремено јако отежава тумачење добијених резултата. Наиме, на први поглед и не узимајући у обзир резултате друге серије огледа, чинило се да присуство кашичице смањује попречни пресек грлића (за око 10%), па тиме отежава дифузију гасова -  $\text{CO}_2$  из боце и ваздуха у боцу. Истовремено, проширени део кашичице изнад грлића представља отпор струјању околног ваздуха, што, опет (по Бернулијевој једначини), смањује извлачење  $\text{CO}_2$  из боце. Међутим, ови утицаји постоје код обе кашичице, без обзира на материјал и могу бити одговорни само за мањи део (можда 20%) уоченог понашања, тј. за онолико за

колико присуство пластичне кашичице смањује десорпцију у односу на отворену боцу.

Занимљиве су још две уочене чињенице током експеримената:

(а) Температура гаса у боци непосредно изнад површине течности била је за око  $0,2^\circ\text{C}$  нижа од температуре околине и за око  $0,2^\circ\text{C}$  виша од температуре саме воде.

(б) При дну дршке долазило је до кондензације водене паре и појаве капљица воде, што је било посебно изражено на пластичној кашичици. У отвореној боци кондензација се одиграла на стакленим зидовима.

Због ових запажања се намеће потреба да се при објашњењу узме у обзир различита топлотна проводност метала и пластике, односно самог гаса (у боци без кашичице). Детаљно разматрање захтевало би познавање термодинамичких параметара воденог раствора  $\text{CO}_2$ , односно термодинамике процеса апсорпције и десорпције овог гаса. До ових података се, нажалост, није могло доћи. Једино се може рећи да метална кашичица можда има улогу топлотног моста између гаса у боци и спољашње атмосфере.

У још нека мање вероватна и у овом тренутку помало мистична објашњења спадају такође: (а) могућност неке врсте интеракције  $\text{CO}_2$  са металом и (б) могућност интеракције кашичице са раствором, односно минералном водом путем некаквог поља сила. У прилог овом другом објашњењу ишла би и чињеница да током времена, што између осталог значи и како се ниво воде у боци смањује, слаби дејство кашичице.

Мада смо недвосмислено потврдили да метална кашичица смањује "ветрење" минералне воде, мора се признати да за сада нисмо у стању да дамо коначно објашњење оваквог понашања. Минерална вода је систем врло незгодан за проучавање. Наиме, свако узнемиравање система (ради узимања узорка, урањања термометра и сл.) доводи до нарушавања равнотежа које се у њему успостављају. Било какво детаљније испитивање захтевало би врло fine и сложене апаратуре, које би омогућиле мерења у равнотежним или стационарним условима, без ремећења система. Нажалост таква техника нам није стајала на располагању.

## ЗАКЉУЧАК

Проучавајући однос између минералне воде и металне кашичице, доказали смо да је народ поново био у праву: метална кашичица заиста смањује десорпцију  $\text{CO}_2$  из воде. Стварно је изненађујуће и задивљујуће како је народно искуство умело да запази разне хемијске и физичко-хемијске појаве битне за свакодневни живот.

Верујемо да има још сличних примера. Предлажемо читаоцима да их пронађу и покушају да дају објашњење. У случају да се сретнете на интересант-

ним проблемом, или да имате тешкоће при објашњавању, јавите нам. Потрудићемо се да заједнички извршимо експерименталну проверу или да дођемо до теоријског објашњења.

Важи и обрнуто, биће поздрављена свака идеја која може да допринесе коначном објашњењу интеракције између металне кашичице и минералне воде.

#### Abstract

FOLK SAYINGS AND CHEMISTRY. DOES METAL TEASPOON REALLY PREVENTS ESCAPE OF CARBON DIOXIDE FROM MINERAL WATER?

Dejan Poleti, Aleksandra Hadži-Tonić and Stevan Dubljević

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

Mineral water usually contains artificially added carbon dioxide. It is believed that metal teaspoon putted in bottle neck prevents desorption of carbon dioxide, thus keeping water freshness. It has been shown experimentally that metal teaspoon really reduces desorption of CO<sub>2</sub> in an amount of 40-60% in relation to an open bottle. On the other hand, the effect of plastic teaspoon does not exceed 10%. Possible reasons for observed behaviour were shortly discussed, but it was not possible to give full explanation without further investigations.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Полети, С. Дубљевић, Хем. Преглед, **37**, 86 (1996).
2. V. Rekalic, O. Vitorovic, Analitička ispitivanja u tehnološkoj proizvodnji - principi i postupci, ТМФ, Београд, 1975, s. 8.

### ЗАНИМЉИВОСТИ ИЗ ХЕМИЈЕ [в. Хемијски преглед, 37, 4 (1994)]

61. - Земљишти се састоји од минералног и органског дела. Минерали чине 90 до 99%, понекад и више, масе земљишта. У састав земљишта улазе сви елементи и периодног система. Међу њим, основна су једињења силицијума, алуминијума и гвожђа са кисеоником. Та четири елементи чине око 93% масе минералног дела. Минерални део у знајној мери одређује водено-ваздушна и тлољотна својства земљишта. Органски део је основни извор хранљивих супстанци за растине. Он представља специфичну смешу, карактеристичну само за земљиште - хумус. Захваљујући активностима микроорганизама који насељавају земљиште долази до минерализације органских супстанци, при чему се ослобађају у досипујом облику фосфор, азот, сумпор и други неопходни елементи.

62. - Када се иде у дубину Земље, температура појединих слојева Земљине коре расте за један степен Целзијуса сваких 100 м. Смањена се да тлољота Земљине коре углавном потиче од радиоактивног распада урана, торијума, калијума и других хемијских елемената. Дебљина слоја са повишеном радиоактивношћу износи неколико километара.

63. - Најмањи садржај кисеоника у ваздуху, при коме је још увек могуће дисање износи око 10%. Међу њим свећа се заси већ ако садржај кисеоника падне испод 16,5%.

64. - Један од узрока отровности итешких метала, на пример живе, кадмијума и бакра, јесте везивање њихових јона са функционалним групама ензима (-SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH). То нарушава нормално функционисање ензима.

65. - Појам „отров“ има не само квалитативан, него и квантитативан карактер. На пример, ако се концентрација нитријум-хлорида, који је

иначе потребан организму, повећа 10 пута, он ће постати отров. При удисању кисеоника чији је парцијални притисак неколико пута већи од нормалног долази до отровања. Истовремено, познати бојни отров итериј, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>S, разблажен вазелином у односу 1:20 000 се користи као средство против нехигијених лишајева на кожи. Једињења арсена надражују кожу, а при дужем дејству изазивају отроке. Ипак, у малим дозама неорганска једињења арсена лече хронична обољења коже каква су већ поменути лишајеви. Научници смањују да микродозе арсена повећавају отпорност организма према итешним бактеријама. Савремена фармакологија још увек се не може замислити без знајног броја лековитих средстава у чијем саставу улазе отровни метали: жива, арсен, бизмут и антимон.

66. - Хемоглобин који садржи гвожђе, функционисање у еритроцитима (црвена крвна зрнца) 100 до 120 дана. Затим се, одслуживши свој рок, он избацује из еритроцита и из организма. На тај начин се сваки дан из организма човека избаци 25-26 mg гвожђа. Следи да је за синтезу хемоглобина организму неопходно обезбедити 26 mg гвожђа дневно.

67. - Угљен-моноксид се везује за хемоглобин приближно 250 пута јаче него кисеоник. То је узрок отровања овим оксидом.

68. - Одраслао човек издахне 20 l (око 40 g) угљен-диоксида на сати. При физичком раду тај запремина расте на 35 l/h. Познато је да максимално дозвољени садржај угљен-диоксида у ваздуху износи 6 запремина на 10 000 запремина ваздуха. Одатле следи значај проветравања просторија у којима се живи и ради.

МИЛОШ Б. РАЈКОВИЋ, Институт за прехранбену технологију и биохемију, Пољопривредни факултет, Земун, Југославија  
БОРИСЛАВА ВУЧУРОВИЋ, Катедра за аналитичку хемију, Технолошко-металуршки факултет, Београд, Универзитет у Београду, Југославије

## КОРИШЋЕЊЕ МОГУЋНОСТИ САВРЕМЕНИХ ЕЛЕКТРОНСКИХ МЕДИЈА У ФУНКЦИЈИ ПОБОЉШАЊА НАУЧНОГ РАДА

### ДЕО 1. ПРЕТРАЖИВАЊЕ ПОДАТАКА О БАКАР-СЕЛЕКТИВНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

Сваки научни рад нужно почиње са проучавањем литературе из одређене области и анализом достигнућа појединих аутора. У случају хемије и њених дисциплина, између осталих, најпознатији су "Chemical Abstracts" и "Referativni zhurnal" и др. Обично тај рад, у зависности од актуелности и области, може бити веома дуг и тражи чак и вишемесечни боравак у библиотекама. После тога долази сређивање литературе и претраживање одабраних радова.

Проучавање литературе, одн. претраживање првих (и значајних) радова из дате области је један од најнужнијих и најважнијих делова научног рада.

Мултимедија је, као спој слике, звука и анимације, проширила област примене РС рачунара до недавно неслућених размера, а CD-ROM (рачунарска компакт диск) се као медиј са великим капацитетом за складиштење података показао као идеалан за разноврсне мултимедијалне програме, у првом реду енциклопедије и игре. Капацитет CD-ROM-а је 640 мегабајта (Mbyte) одн. 640 милиона слова. То значи да би се на једном компакт-диску могло да смести 32 примерка "Мале просветине енциклопедије" без слика (базирано на издању из 1979. год. са 2493 странице и око 20 милиона слова). Међутим, ако би се на текст применила тзв. "ком-

пресија података" на један компакт-диск могло би се сместити 48 примерака.

Благодети овакве технологије већ одавно се користе у свету, а онедавно и код нас. Најпознатије светске енциклопедије Британика, Oxford и Webster могу се наћи као рачунарска издања. Могуће је пронаћи издања на најразличитије теме: од опште енциклопедије до оних о уметности, књижевности, науци, историји, природи и друштву.

Мултимедијална издања имају квалитативну и квантитативну предност над папирним, а њихова све веће популарност обезбедила им је значајно место на тржишту рачунарских програма.

### ПРЕТРАЖИВАЊЕ ПОДАТАКА О БАКАР-СЕЛЕКТИВНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

Могућности савремених електронских медија су готово неограничене, и њихово правилно повезивање са потребама научног рада требало би да га и олакша и поспешу. У том циљу *Institut for Scientific Information, Inc., Philadelphia, USA* издао је серију компакт дискова *ISI Compact Disc Editions, Program Design and Development*, у којој су забележени подаци из хемијских дисциплина у периоду 1980-1995. год, и где се на основу кључних појмова (*Key Words*) може добити информација о радовима из одређених научних области, ауторима, њиховим адресама, а од 1992. год. дат је и кратак *Abstract* сва-

Слика 1. Једноставна информација на основу података смештених на компакт-диску

ког рада. На тај начин долази се једноставно и брзо до основних информација.

У овоме раду демонстрирана је употреба CD-ROM-а и информација са компакт-дискора ради систематизације података о радовима о бакар-селективној електроди и њеној употреби у различитим областима и за анализу најразноврснијих аналитичких проблема.

Кључна реч (*Key Word*) била је *copper-selective electrode* и на основу ње, претраживањем података смештених на компакт-дискорима од 1980. до 1996. год. нађено је укупно 116 референци (научних радова) који су били публиковани у 61 часопису. У писању радова учествовало је 296 аутора из 34 земље, највише из USA (21,62%), Јапана (9,46%) и са простора бившег SSSR-а (8,78%). Из Србије одн. Југославије забележено је само 2 аутора (0,67% а то су аутори овог рада). Радови су претежно на енглеском језику (113 од укупно 116 радова, одн. 97,41%) и приметно је да научни часописи из источних земаља Европе овим избором на компакт-дискорима нису довољно анализирани (нпр. *J. Serb. Chem. Soc.* у овој анализи није забележен, а само су аутори овог рада објавили неколико научних и прегледних радова у овом периоду). Заступљеност ве-

ликог броја америчких часописа и аутора показује склоност издавача цитирању аутора и часописа из одређених регија. Најцитиранији часописи су: *Analytica Chimica Acta* (17 пута одн. 14,65%), *Analytical Chemistry* (10 пута одн. 8,62%), *Electroanalysis* (7 пута одн. 6,03%), *Talanta* (5 пута одн. 4,31%) итд. Научници из источних земаља Европе су у овом периоду публиковали велики број радова из области јон-селективних електрода и у националним и у светски признатим часописима, али се, на основу ове анализе, не стиче такав утисак.

У табlici 1 приказани су систематизовани подаци забележени са компакт дискора добијени претраживањем података о бакар-селективној електроди у периоду 1980-1996. год. Подаци су сређени по различитим типовима бакар-селективних електрода, њиховој примени у различитим областима на разноврсним узорцима. Овако распоређени подаци могу представљати основу за систематизацију свих података о бакар-селективној електроди. Када је у питању бакар-селективна електрода, подаци су дојуна забележеним информацијама о радовима о бакар-селективној електроди на основу "класичног" претраживање литературе и праћења научних скупова у овом периоду.

**Таблица 1. Примена бакар-селективне електроде различитих конструкција у различитим областима у периоду 1980-1995. год. (подаци са компакт дискора)\***

Примена	Литература
Анода - stripping волтаметрија	42
Електродедукција азота на ротационој бакар амалгам електроди	5
Интерференција хлорида на понашање CuSE**	12, 48
Индиректно потенциометријско одређивање $\alpha$ -амино киселина	22
Индиректно одређивање Al (III) и U (VI)	41, 67
Испитивање утицаја аниона на понашање CuSE	7
Испитивање пуфера за CuSE	29, 38
Калибрација одговора CuSE	18, 38
Коефицијент селективности CuSE	23
Лабораторијска конструкција CuSE	8, 13, 15, 26, 28, 33, 36, 46, 50, 51, 55, 57, 58, 61, 63, 64
Микроодређивање секундарних алифатичних амина	25
Мерење активности бакра у растворима земљишта	33
Одређивање калцијума и магнезијума	1
Одређивање слободне енергије трансфера Cu(II) јона из воде	2
Одређивање Fe(III)	3
Одређивање неорганских катјонских комплекса	4
Одређивање (микро) неких алифатичних амина применом CuSE	9
Одређивање бакра у археолошким и корозионим узорцима	10
Одређивање (истовремено) Cu-Co и Cu-Ni	11
Одређивање константе формирање Cu (II) комплекса	14, 49, 60
Одређивање константе формирања бакар-ацетата у алкохолу	27
Одређивање цитрата	16
Одређивање орто-аминофенола и неких супституисаних о-аминофенола	17
Одређивање тиокарбазона са Cu(II) и <i>Vice Versa</i>	24

Примена	Литература
Одређивање бакра у:	
- техничком електролиту	21
- растворима цијанида	36
- морској води	44, 45, 48, 59
- земљишту	47, 66
- отпадним водама	62
Одређивање полипептида и протеина	43
Одређивање мономера и полимера амина-шећера	53
Одређивање бакра помоћу комерцијалних CuSE	54
PVC Matrix мембранска CuSE базирана на макроцикличном полиетру	13
Потенциометријска <i>flow</i> -анализа	41, 58
Потенциометријска <i>stripping</i> анализа	60
Потенциометријска супер-нернговска анализа	64
Примена CuSE за комплексометријско одређивање Cu(II), Zn(II) и Fe(III)	19, 34, 40
Проучавање веза бакра у различитим органским материјалима	30, 32, 35
Примена CuSE у неводеним растворима	37
SEM и спитивање CuSE у ацетонитрилу	6
- <i>scanning tunneling microscope sendy</i>	56
Селективна потенциометријска одређивања	65
Течне мембране	61
Утицај хелатирајућих лиганда на одговор CuSE	20

\* У табlici 1. приказан је избор типичних радова о бакар-селективној електроди од укупно 116 забележених референци са компакт дискова, ради економије простора. Ради добијања комплетних информација заинтересовани се могу обратити ауторима.

\*\* CuSE - бакар-селективна електрода

Анализа добијених и сређених података је веома корисна и битно допуњује постојеће информације о развоју бакар-селективне електроде. Изненађује мањи број радова од очекиваног. Раније уочен тренд од око 400 радова годишње из области јон-селективне електроде (а сигурно је да је бакар-селективна електрода једна од најатрактивнијих), није овим истраживањем и потврђен. Евидентирано

је око 100 радова у периоду од 15 година, или око 7 радова годишње, што наводи на закључак да сви часописи (поготову национални и на националном језику) овим избором нису обухваћени.

Дијаграм објављених радова о бакар-селективној електроди по појединим годинама у периоду 1980-1995. год. приказан је на слици 2.

Слика 2. Дијаграм објављених радова о бакар-селективној електроди по појединим годинама, у периоду 1980-1995.

Када су аутори овог чланка започињали своја истраживања о новом конструкцијском типу бакар-селективне електроде (у периоду 1983-1984. год.) дијаграм бележи свој изразити минимум (апсолутни је забележен 1990. год., без радова, на основу претраживања података), што значи да су њихова истраживања била пионирска у области бакар-селективне електроде. Могло би се још боље доказати, да нарочито за тип електроде - *прекривена жица* нису постојали литературни подаци. Данас, средином 90-тих година, број радова о бакар-селективној електроди је изразито повећан. Евидентирање и цитирање рада аутора овог чланка у 116 литературних података са компакт-дискова (и то само са подручја бивше СФРЈ) има одговарајућу тежину и значај.

Мора се, међутим, истаћи да обрада података само на овај начин, није довољна, јер је избор радова *ипак* субјективан и обрађују се само одређени часописи. Највећа мана је та што се не обрађују научни скупови, на којима су радови такође презентирани. Подаци добијени електронским путем су само полазна основа после кога следи сређивање, употређивање и даља анализа, јер како се то популарно може рећи "*електроника не гледа испод површине*".

На крају, у времену електронике, компјутера и CD-ROMA, не сме се, ипак, занемарити и стари, класични начин сакупљања података. Јесте знатно спорији, али како је показала анализа, и неупоредиво тачнији (и објективнији, јер се електронским путем *добија* информација, а тражењем се *проналази* информација). Не сме се елиминисати ниједан извор, ниједан литературни податак, јер се на тај начин избегава непоребно (и скупо) понављање експеримента. Не треба, такође, са потцењивањем прилазити било ком научном сазнању.

Ипак, ниједан електронски медиј не може пружити (симулирати) осећај истраживања, откривања који истраживач има приликом претраживања литературе у библиотекама и онај устајали мирис и прашину који дају посебан осећај неког новог (и мистичног) сусрета са непознатим. Такође, сусрет са дуго траженим радом или проналажење релевантних и драгоцених података, заборављених у некој старој књизи је осећај који представља посебну драгоценост у раду сваког истраживача и као драгоцености је треба неговати, а не уништити савременим техничким достигнућима.

Abstract

USING OF POSSIBILITIES OF THE MODERN ELECTRONIC MEDIUMS FOR SCIENTIFIC WORKS IMPROVEMENTS

Part 1. Searching Throught the Data About Copper-Selective Electrode

Miloš B. Rajković<sup>1</sup> and Borislava Vučurović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Food Technology and Biochemistry, Faculty

of Agriculture, University of Belgrade and<sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Yugoslavia

The scientific work necessarily begins with consulting the literature from the particular field and with the analysis of particular author's works. In case of chemistry and its disciplines, among other, the most known are "*Chemical Abstracts*", "*Referativni zbornik*" and other. Usually such work, in dependance of the current subjects and filed of work, may be a long one and it requires even a several months stay at the libraries. After that comes the data arrangement and the new search for selected works. As consulting the literature, that is, the search of first works from the given field is the most essential and the most important part, any help is necessary, from any side.

Possibilities of up-to-date electronic medias are practically inexhaustible and proper connecting of these possibilities with the requirements of scientific work ought to make easier and speed up scientific work. With this aim the *Institut for Scientific Information, Inc., Philadelphia, USA* has issued a series of compact discs *ISI Compact Disc Editions, Program Design and Development*, in which are noted all the date from chemical disciplines in the time period 1980-1995. and in which on the basis of *Key Words* the information may be obtained on works, authors, addresses, and from 1992 onwards a short *abstract* of each work.

In this paper the analysis is given of the data obtained by searching the literature from the compact discs in the field of copper - selective electrode published in 61st journal with 296 authors from 34 countries, mostly from the USA (21,62%), Japan (9,46%) and former Soviet Union (8,78%) (from Yugoslavia only 2 authors (0,67%)). These journals from eastern European countries are not sufficiently analysed by them, for example *J. Serb. Chem. Soc.* has not been noted in this analysis. Representation of a large number of american journals shows inclination of publishers towards authors and journal from particular regions.

In this paper the table is given of arranged and analysed data. On the basis of performed nalysis, it is obvious that the manner of obtaining data by means of electronic medias, and this is only one example, is very quick and it deals with a single scientific field in a simple and easy manner. However, it must be emphasized that it is not a complete and full way of processing literature data, because the publishers do not encompass all the journals nor the scientific gatherings, and that for the complete insight into the literature it is nevertheless necessary to elaborate also the data obtained from other sources.

As well, none electronic medium can not simulate the feeling the investigator has in the libraries among books in which he seeks had meets new works.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Mokra and M. Henek, "Determination of Calcium and Magnesium in Magnesites and Their Clinkers by Potentiometric Titration Using Indication with Copper or Silver Ionically Selective Electrode", *Silikaty*, **24** (1) (1980) pp. 81-90
2. J. F. Coetzee and W. K. Istone, "Copper Ion-Selective Electrode for Evaluation of Free-Energies of Transfer of Copper(II) Ion from Water to Other Solvents", *Analytical Chemistry*, **52**(1) (1980) pp. 53-59
3. A. F. Zhukov, A. V. Gordievskii, A. V. Kopytin, Y. I. Urusov and A. V. Vishnyakov, "Conditions for the De-



- termination of Iron(III) with the Aid of a Copper-Selective Electrode”, *Industrial Laboratory - USSR*, **46**(1) (1980) pp. 11-12
4. R. Wagemann, “Cupric Ion-Selective Electrode and Inorganic Cationic Complexes of Copper”, *Journal of Physical Chemistry*, **84**(25) (1980) pp. 3433-3436
  5. A. V. Gorodyskii, V. V. Danilin, O. N. Efimov and N. E. Neschaeva, “Selective Electroreduction of Dinitrogen on a Rotating Copper Amalgam Electrode”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **15**(3) (1980) pp. 373-375
  6. J. F. Coetzee, M. Carvalho and W. K. Istone, “Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis and Other Studies of the Anomalous Behavior of the Copper-Ion Selective Electrode in Acetonitrile”, *Analytical Chemistry*, **52**(14) (1980) pp. 2353-2355
  7. G. G. Lopachak and N. V. Bausova, “Influence of Anions on Operation of a Copper-Selective Electrode”, *Industrial Laboratory - USSR*, **47**(8) 1981, pp. 775-777
  8. F. C. Chang, “Laboratory Construction of Copper-Selective Electrode”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **28**(1) (1981) pp. 15-19
  9. S. S. M. Hassan, W. Selig and F. Tadros, “Micro-Determination and Pka Measurement of Some Aliphatic-Amines Using the Copper-Ion-Selective Electrode”, *Microchemical Journal*, **26**(3) (1981) pp. 426-435
  10. A. Varma, “Determination of Copper in Archaeological and Corrosion Samples with an Ion-Selective Electrode”, *Talanta*, **28**(10) (1981) pp. 785-787
  11. S. S. M. Hassan and M. M. Habib, “Simultaneous Determination of Cu-Co and Cu-Ni Using the Copper-Ion Selective Electrode”, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **307**(5) (1981) pp. 413-413
  12. T. Hepel, “Chloride Interference with Nonstoichiometric Copper Sulfide Copper(II)-Selective Electrodes. 3. New Equation for the Electrode Response”, *Analytica Chimica Acta*, **142**, Iss. OCT, 1982 pp. 217-230
  13. S. Kamata, M. Higo, T. Kamibeppu and I. Tanaka, “A. PVC Matrix Membrane Copper Ion-Selective Electrode Based on a Macrocyclic Polythioaether”, *Chemistry Letters*, Iss. 3, 1982, pp. 287-288
  14. J. C. Eriks, H. D. Gaisser, H. Timmerman and H. Vandergoot, “Determination of Formation-Constants of Copper(II) Complexes of Adler Medium Components with an Ion-Selective Electrode in Connection with the Antimycoplasmal Activity of Copper-Complexes of 2,2' - Bipyridyl Analogs”, *Pharmaceutish Weekblad-Scientific Edition*, **4**(6) (1982) pp. 210-210
  15. A. M. Bond, H. R. A. Exelby, H. A. Hudson, P. A. Vandenbosch and F. L. Walter, “Ion-Selective Electrode with Microprocessor-Based Instrumentation for Online Monitoring of Copper in Plant Electrolyte”, *Analytical Chemistry*, **55**(13) (1983) pp. 2071-2075
  16. A. Olin and B. Wallen, “Determination of Citrate by Potentiometric Titration with Copper(II) and a Copper Ion-Selective Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, **151**(1) (1983) pp. 65-75
  17. W. Selig, “Micro-Determination of Ortho-Aminophenol and Some Substituted Ortho-Aminophenols Using a Copper Ion-Selective Electrode”, *Microchemical Journal*, **28**(1) (1983) pp. 126-131
  18. A. Avdeef, H. H. Stuting and J. Zabronsky, “Calibration of Copper-Ion Selective Electrode Response to pCu-19”, *Analytical Chemistry*, **55**(2) (1983) pp. 298-304
  19. R. Stella, P. A. Borroni and M. T. G. Valentini, “Use of Copper(II) Ion-Selective Electrode and Gran Plots in the Sequential Complexometric Determination of Copper(II), Zinc(II) and Iron(III)”, *Analytical Letters Part A - Chemical Analysis*, **17**(6) (1984) pp. 433-445
  20. A. Hulanicki, T. K. V. Krawczyk and A. Lewenstam, “Effect of Some Chelating Ligands on the Potential Response of the Chalcocite Copper Ion-Selective Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, **158**(2) (1984) pp. 343-355
  21. M. Geissler and R. Kunze, “Determination of Copper in Technical Zinc Electrolyte with the Copper Ion-Selective Electrode”, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **318**(1) (1984) pp. 15-18
  22. E. M. Athanasioumalaki and M. A. Koupparis, “Indirect Potentiometric Determination of Alpha-Amino-Acids with a Copper-Selective Electrode and Determination of DOPA and Methyl-dopa in Pharmaceutical Preparations”, *Analytica Chimica Acta*, **161**, Iss. JUL, 1984, pp. 349-353
  23. R. D. Tsingarelli and I. P. Nikolenko, “Selectivity Coefficients of Solid-Phase Copper-Selective Electrode”, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, **39**(11) (1984) pp. 1623-1629
  24. M. Argueso, M. D. L. Decastro and M. Vaicarcel, “Titration of Thiosemicarbazones with Cu(II) and Vice Versa by Use of a Copper Selective Electrode in Acetone Water Mixture - Determination of the Conditional Formation - Constants of the Curpic Thiosemicarbazones”, *Microchemical Journal*, **32**(2) (1985) pp. 166-173
  25. S. S. M. Hassan, W. Selig and F. S. Tadros, “Microdetermination of Secondary Aliphatic-Amines Using a Copper Ion-Selective Electrode”, *Microchemical Journal*, **31**(1) (1985) pp. 1-6
  26. A. Palanivel and P. Riyazuddin, “Silver Sulfide Copper Sulfide Coated Graphite As an Electrode for Selective Determination of Ag(I) and Cu(II)”, *Indian Journal of Chemistry Section A - Inorganic Physical Theoretical and Analytical*, **23**(12) (1984) 1051-1052
  27. S. Kamata and M. Toyohara, “Determination of Copper-Acetate Formation Constant in Alcohol Water Mixed-Solution by the Use of the Copper-Ion Selective Electrode”, *Nippon Kagaku Kaishi*, Iss. 2, 1985, pp. 185-188
  28. S. E. Cabaniss and M. S. Shuman, “Combined Ion-Selective Electrode and Fluorescence Quenching Detection for Copper-Dissolved Organic - Matter Titrations”, *Analytical Chemistry*, **58**(2) (1986) pp. 398-401
  29. H. A. Azab, R. M. Hassan and S. A. Ibrahim, “New Metal - Ion Buffer for Standardization of Copper-Ion Selective Electrode”, *Annali di Chimica*, **76**(5-6) (1986) pp. 221-227
  30. C. Syvertsen, R. Gaustad, T. Ljones and K. Schroder, “Studies on the Binding of Copper to Dopamine Beta-Mono-Oxygenase and Other Proteins Using the Cu-2+ Ion-Selective Electrode”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **26**(1) (1986) pp. 63076
  31. B. D. Vučurović and M. B. Rajković, “Copper-Deposited Wire Ion-Selective Electrode for the Determination of Copper(II)”, *Analyst*, **112**(4) (1987) pp. 539-542
  32. L. Derome and G. M. Gadd, “Measurement of Copper Uptake in *Saccharomyces-Cerevisiae* Using a Cu-2+ -

- Selective Electrode”, *Fems Microbiology Letters*, **43**(3) (1987) pp. 283-287
33. M. M. Minnich and M. B. McBride, “Copper Activity in Soil Solution. 1. Measurement by Ion-Selective Electrode and Donnan Dialysis”, *Soil Science Society of America Journal*, **51**(3) (1987) pp. 568-572
  34. A. Hulanicki and T. K. V. Krawczyk, “Behaviour of a Chalcocite Copper Ion-Selective Electrode in Solutions of Iron(III) Ions”, *Talanta*, **34**(4) (1987) pp. 407-410
  35. S. I. Obtemperanskaya, A. A. Aziz and A. N. Kashin, “Microdetermination of Aminoindoles with a Copper-Selective Electrode”, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, **42**(3) (1987) pp. 440-441
  36. A. A. Kareiva, R. M. Kazlauskas, S. A. Tautkus and O. M. Petrukhin, “Plasticized Ion-Selective Electrode for Determination of Copper in Cyanide Solutions”, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, **43**(1) (1988) pp. 62-65
  37. S. L. Davydova, L. V. Chervina, L. K. Shpigun and A. F. Radchenko, “Electrochemical Properties and Use of Copper Selective Electrode in Mixed-Solvents”, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, **43**(11) (1987) pp. 1598-1602
  38. B. Hoyer, “Calibration of a Solid-State Copper Ion-Selective Electrode in Cupric Ion Buffers Containing Chloride”, *Talanta*, **38**(1) (1991) pp. 115-118
  39. Z. Q. Gao, A. Ivaska and P. Li, “Determination of Trace Amounts of Cu(I) with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode”, *Analytical Sciences*, **8**(3) (1992) pp. 337-343
  40. R. DeMarco, R. W. Cattrall, J. Liesegang, G. L. Nyberg and I. C. Hamilton, “Surface Studies of the Copper Silver Sulfide Based Ion-Selective Electrode Membrane”, *Analytical Chemistry*, **64**(6) (1992) pp. 594-598
  41. M. Neshkova, E. Pancheva, J. Fucsko, G. Nagy and E. Pungor, “Chemical Amplification of the Signal in Ion-Selective Potentiometry-Indirect Determination of Al(III) and U(VI) by Steady-State and Flow-Injection Potentiometry Using a Copper Ion-Selective Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, **259**(1) (1992) pp. 149-157
  42. J. C. Vidal, R. B. Vinas and J. R. Castillo, “Binding-Capacity of Casein to Lead Voltammetric Speciation of Lead in Milk with a Nation Coated Electrode”, *Electroanalysis*, **4** (6) (1992) pp. 653-659
  43. P. F. Luo and R. P. Baldwin, “Lec of Underivatized Polypeptides and Proteins at Copper Electrodes”, *Electroanalysis*, **4** (4) (1992) pp. 393-401
  44. D. A. Roman and L. Rivera, “The Behavior of a Cu(II) Ion-Selective Electrode in Seawater - Copper Consumption Capacity and Copper Determinations”, *Marine Chemistry*, **38** (3-4) (1992) pp. 165-184
  45. T. Midorikawa, E. Tanoue and Y. Sugimura, “Interaction Between Dissolved Organic-Matter in Seawater and Copper”, *Science of the Total Environment*, **118** (Iss MAY) (1992) pp. 499-507
  46. G. Papeschi, S. Pinzauti, P. Gratteri and M. Larini, “Copper(II) Ion-Selective Sensor with Electrolytically Plated Chalcogenide Coating”, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **7** (1-3) (1992) pp. 544-548
  47. D. Berggren, “Speciation of Copper in Soil Solutions from Podzols and Cambisols of S Sweden”, *Water Air and Soil Pollution*, **62** (1-2) (1992) pp. 111-123
  48. S. L. Belli and A. Zrino, “Behavior and Calibration of the Copper(II) Ion-Selective Electrode in High Chloride Media and Marine Waters”, *Analytical Chemistry*, **65**(19) (1993) pp. 2583-2589
  49. R. M. Town and H. K. J. Powell, “Ion-Selective Electrode Potentiometric Studies on the Complexation of Copper(II) by Soil-Derived Humic and Fulvic-Acids”, *Analytica Chimica Acta*, **279** (2) (1993) pp. 221-233
  50. R. Agraz, M. T. Sevilla and L. Hernandez, “Chemically Modified Electrode for the Simultaneous Determination of Trace-Metals and Speciation Analysis”. *Analytica Chimica Acta*, **273** (1-2) (1993) pp. 205-212
  51. M. T. Neshkova, “Electrochemically Prepared Chalcogenide Ion-Selective Membranes as an Alternative to Conventional Pressed-Pellet Ion-Selective Electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, **273** (1-2) (1993) pp. 255-265
  52. S. L. Davydova and L. V. Chervina, “Application of a Copper-Selective Electrode to the Determination and Investigation of Monomeric and Polymeric Amino-Sugars”, *Journal of Analytical Chemistry*, **47** (6) (1992) pp. 786-791
  53. S. S. M. Hassan and A. Shalaby, “Determination of Ethambutol in Pharmaceutical Preparations by Atomic-Absorption Spectrometry, Spectrophotometry and Potentiometry”, *Microchimica Acta*, **109** (5-6) (1992) pp. 193-198
  54. B. Hoyer, “Release of Copper from Solid-State Copper Ion-Selective Electrodes”, *Talanta*, **39** (12) (1992) pp. 1669-1673
  55. A. A. C. Machado, “Conductive Epoxy-Based Ion-Selective Electrodes”, *Analyst*, **119** (11) (1994) pp. 2263-2274
  56. D. W. Suggs and A. J. Bard, “Scanning Tunneling Microscopic Study with Atomic-Resolution of the Dissolution of Cu(111) in Aqueous Chloride Solutions”, *Journal of the American Chemical Society*, **116** (23) (1994) pp. 10725-10733
  57. S. P. Awasthi, N. S. Shenoy and T. P. Radhakrishnan, “Copper Ion-Selective Electrode Based on a Chalcogenide Glass Membrane”, *Analyst*, **119** (6) (1994) pp. 1361-1362
  58. I. M. P. L. V. O. Ferreira and J. L. F. C. Lima, “Tubular Potentiometric Detector for Flow-Injection Based on Homogeneous Crystalline Membranes Sensitive to Copper, Cadmium and Lead”, *Analyst*, **119** (2) (1994) pp. 209-212
  59. R. Demarco, “Response of Copper(II) Ion-Selective Electrodes in Seawater”, *Analytical Chemistry*, **66** (19) (1994) pp. 3202-3207
  60. H. M. V. M. Soares and M. T. S. D. Vasconcelos, “Study of the Lability of Copper(II)-Fulvic Acid Complexes by Ion-Selective Electrodes and Potentiometric Stripping Analysis”, *Analytica Chimica Acta*, **293** (3) (1994) pp. 261-270
  61. N. Parthasarathy and J. Buffle, “Capabilities of Supported Liquid Membranes for Metal Speciation in Natural Waters - Application to Copper Speciation”, *Analytica Chimica Acta*, **284** (3) (1994) pp. 649-659
  62. J. A. Buckley, “The Bioavailability of Copper in Waste-Water to Lemna-Minor with Biological and Electrochemical Measures of Complexation”, *Water Research*, **28** (12) (1994) pp. 2457-2467

63. A. K. Jain, P. Singh and L. P. Singh, "A Polystyrene-Based Heterogeneous Ion-Exchange Membrane of Cerium(IV) Phosphomolybdate as Copper(II) Ion-Selective Electrode", *India Journal of Chemistry Section A - Inorganic Bioinorganic Physical Theoretical and Analytical Chemistry*, **33**(3) (1994) pp. 272-273
64. X. Y. Hu and Z. Z. Leng, "Highly Selective and Super-Nernstian Potentiometry for Determination of Cu(II) Using Carbon-Paste Electrode", *Analytical Letters*, **28** (6) (1995) pp. 979-989
65. C. Q. Sun, Y. P. Sun, X. Zhang, H. D. Xu and J. C. Shen, "Selective Potentiometric Determination of Copper(II) Ions by Use of a Molecular Deposition Film Electrode Based on Water-Soluble Copper Phthalocyanine", *Analitica Chimica Acta*, **312** (2) (1995) pp. 207-212
66. S. Sauve, M. B. McBride and W. H. Hendershot, "Ion-Selective Electrode Measurements of Copper(II) Activity in Contaminated Soils", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **29** (3) (1995) pp. 373-379
67. J. C. Ngila, P. W. Alexander and D. B. Hibbert, "Determination of Aluminium Ions by Indirect Potentiometry in a Flow System", *Electroanalysis*, **6** (11-12) (1994) pp. 990-995

## БЕЛЕШКЕ О УРАНСКИМ МЕЦИМА

У последње време се у штампи доста пише о радиоактивним мецима којима су авиони НАТО гађали циљеве у Републици Српској. Постоји доза неразумевања у вези с тим, па би цео проблем требало "поставити на ноге".

На првом месту, ради се о урану са значајно смањеним процентом фисибилног изотопа  $^{235}\text{U}$  (други изотоп је  $^{238}\text{U}$ ). Уместо природне концентрације од 0,71%, у том материјалу га има 0,2-0,3%, што је последица одвајања фисибилног изотопа у сврху погона реактора или прављења фисионог оружја. Ово је отпадак великих уређаја за раздвајање изотопа урана и њега, без сумње, има на хиљаде тона.

Разумљиво је да се том материјалу тражи нека практична намена. Како је то хемијски чист уран, данас се на тржишту уранових једињења и не може више наћи природни уран већ само хемикалије с поменутиим умањеним процентом лакшег изотопа, што апсолутно не утиче на хемијско понашање. Иначе, уран као хемикалија има веома ограничену примену.

У вези с ураном, у штампи се данас помиње "поткалибарна муниција". Ради се о типу противоклопних пројектила сачињених од двеју компонента: једна је језгро од тешког и тврдог метала у оклопу од меког метала. Приликом удара оваквог пројектила, рецимо о тенк, мека облога се деформише

и зауставља, и сва кинетичка енергија предаје на тешко језгро које продира кроз оклоп. Обично су то мали калибри, рецимо 30 mm, без експлозивног пуњења.

За горњу сврху метални уран је "идеално" језгро јер по густини, која је  $19\text{ g/cm}^3$ , двоструко премаша густине других метала који би дошли у обзир у пракси. Тако се постиже знатно већа продорност. Метални уран има и своју особеност да је у фино диспергованом стању пирофоран па после продирања кроз препреку може изазвати пожар. Прве пробе овог оружја су изведене у "заливском" рату, а српске територије у Босни су додатна провера.

Из написа у штампи би се закључило да се ради о фисионом, "атомском" оружју, што овде свакако није случај. Једини извор радиоактивности је сам  $^{238}\text{U}$ , чија активност није нарочито велика,  $1,23 \cdot 10^4$  Вq/g или, у старим јединицама, 0,2  $\mu\text{Ci/g}$ . Зрачење представљају алфа-честице и врло "мекано" гама зрачење.\*

Што се тиче радиотоксичности урана, она спада у 4, најнижу групу. Ипак, лансирање великог броја оваквих пројектила, сваког од по више килограма, крајње је нехуман поступак, ако не и ратни злочин, противан свим међународним конвенцијама.

*Слободан В. Рибникар*

\* Вредни помена су први експерименти Марије и Пјера Кири који су 1898. године истраживали порекло радиоактивности у руди урана. У IV аналитичкој групи извођено је таложење водоник-сулфидом, при чему је уран остајао у раствору. Радиоактивност (полонијума) је констатована у талогу, док је раствор урана (иако га је било у највећем проценту) класификован као неактиван, јер се због мале енергије зрачења није запажао.

## КЊИГЕ

(Објављене од 1995. до месеца јуна 1997. године)

**Живорад Чековић**

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ОРГАНСКА ХЕМИЈА

апарати - методе - синтезе

**Рецензенти:** Академик **Михаило Љ. Михаиловић**,  
професор др **Љубинка Лоренц**

1995 г. ISBN: 86-7220-002-0, 417 страна, 233 слике, 2  
таблице и 11 прилога

**Издавач:** Аутор и Хемијски факултет

**Штампа:** Завод за графичку технику Технолошко-  
металурског факултета

**Из предговора:** Органска хемија се реалније и  
сликовитије представља експериментом него само  
књигом или предавањима, па је зато припремљен  
овај практикум који садржи поучне, интересантне и  
безбедне експерименте за синтезу органских  
једињења. Овај практикум **Експерименталне орган-  
ске хемије** има за циљ да студента уведе у експери-  
ментални радна синтези органских једињења и тако  
га упозна с основним циљевима и задацима орган-  
ске хемије. Описани синтетички поступци су ра-  
зличите сложености и практикум може бити ко-  
ришћен за различите курсева, од елементарних до  
виших курсева органске хемије.

**Поруџбине и информације:** Хемијски факул-  
тет, Београд, Студенски трг 16, тел/факс: (011)  
638-785.

*Публикације које је објавио:*

*Центар за мултидисциплинарне студије  
Универзитета у Београду*

**Зоран Николић**

### КЕРАМИЧКИ ДИЈАГРАМИ СТАЊА

Документациони систем

1995. година, 56 страна

**Из увода:** Ова монографија има за циљ да  
изложи основне карактеристике овог сложеног до-  
кументационо-информационог система о керамич-  
ким дијаграмима стања, као и да детаљно упозна  
будуће кориснике са интерактивним начином рада  
са подсистемима документационог система: подсисте-  
мом библиографских података и графичким под-  
системом.

**М. М. Ристић**

### ФУНДАМЕНТАЛНИ ПРИНЦИПИ СИНТЕЗЕ МАТЕРИЈАЛА ЗАДАТИХ СВОЈСТАВА

1996. година, 24 стране, 4 слике

Полазећи од суштине тријаде “технологија -  
структура - својства” у овој публикацији је изло-  
жено осам принципа на којима се заснива синтеза  
материјала задатих својстава. У вези са овим посеб-  
но су размотрени принципи самоорганизације про-  
цеса при синтези материјала.

**Биљана Д. Стојановић, Горан О. Бранковић  
и Момчило М. Ристић**

### САВРЕМЕНО СТАЊЕ И ПЕРСПЕКТИВЕ РАЗВОЈА НОВИХ МАТЕРИЈАЛА

1996. година, 53 стране, 30 слика, 11 таблица

**Из предговора:** Ова монографија пружа опште  
информације о савременом стању и перспективама  
развоја нових материјала, са посебним освртом на  
керамичке материјале. Неки од њих имају широку  
примену као конструкциона и функционална  
керамика, па су овде приказана њихова својства и  
примена.

**Rada M. Novaković and Marino Giordani**

### BIOMATERIALS THE FORMATION PROPERTIES AND USE OF HYDROXYAPATITE CERAMICS

1996. година, 42 стране, 6 слика, 6 таблица

Ова је монографија урађена у оквиру пројекта  
Прогноза својстава материјала са гледишта три-  
јаде-синтеза-структура-својства!

**М. М. Ристић, Л. Ф. Прјадко, Ју. А.  
Куницки, З. С. Николић, М. М. Живковић,  
М. В. Николић и С. М. Радич**

### ПРОГНОЗА ФИЗИЧКОХЕМИЈСКИХ СВОЈСТАВА МАТЕРИЈАЛА

1996. година, 156 страна, 35 слика, 10 таблица

**Из предговора:** У овој књизи се говори “о изна-  
лажењу и примени законитости које омогућавају да

се по задатом комплексу физичких, хемијских и техничких својстава материјала дефинише његов хемијски састав, методе добијања и режими обраде, дакле, све информације које су неопходне за дефинисање одговарајуће “технологије”.

**Проф. др Миодраг Пантелић,  
др Раде Драшкович и др Светомир Алексић**

### **МИНЕРАЛНЕ ВОДЕ И ПЕЛОИДИ ГОРЊЕ ТРЕПЧЕ**

**Рецензенти:** Проф. др **Владимир Петровић,**  
проф. др **Гордана Поповић**

1996. година, 146 страна, 1 слика, 56 таблица

**Издавач:** Природно лечилиште Горња Трепча у  
Горњој Трепчи

**Штампа:** Литопапир Чачак

Овом књигом “аутори дају значајан допринос у тумачењу хидрогеолошких истраживања, физичко-хемијских анализа, тумачење добијених резултата, а нарочито у објашњењу механизма дејства лековитих минералних вода Горње Трепче”.

**Штепан С. Миљанић**

### **ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ КОД ВО ДОНИКА - тешка вода -**

**Рецензенти:** Академик **Слободан Рибникар,** др  
**Јован Пупезин,** виши научни сарадник

1996. година, ISBN 86-80055-92-1, 180 страна, 47  
слика и 37 таблица

**Издавач:** Институт за нуклеарне науке  
“Винча”.

**Штампа:** Штампарија Института за нуклеарне  
науке “Винча”

**Из предговора:** Књига је оријентисана ка разматрању теоријских значења изотопских ефеката, нарочито у првом делу, док се у праксу не залази дубоко. Писана је са циљем да служи као приручник за људе који се баве овом облашћу било као истраживачи или практичари, али у њој има доста материјала који могу користити и студенти виших курсева или последипломци. Нека поглавља се могу читати као сасвим независна.

**К. Peter C. Vollhardt-a i Neil E. Schore**

### **ОРГАНСКА ХЕМИЈА Превод уџбеника америчког издавача W. H. Freeman and Company New York, 1994.**

**Превео:** Богдан Шолаја, в. професор Хемијског  
факултета у Београду

**Рецензенти:** Академик **Милутин Стефановић,**  
Хемијски факултет, Београд; академик **Мирослав  
Гашић,** Хемијски факултет, Београд; проф. **Брати-  
слав Јовановић,** Технолошки факултет, Београд

1996, XXXIV + 1154 стр; ISBN 86-82905-01-9; че-  
тири боје, колор корице, тврд повез;

**Издавач:** Хајдиграф, Београд

**Штампа:** Визаргис, Београд

**Из садржаја:** структура и везивање у органској хемији; алкани; реакције алкана; циклични алкани; стереоизомери; особине и реакције халогеналкана ( $C_N 2$ ); даље реакције халогеналкана ( $C_N 1$  и елиминационе реакције); хидроксилна функционална група; реакције алкохола и хемија етара; примена нуклеарне магнетне резонанционе спектроскопије у решавању структуре органских једињења; алкени и инфрацрвена спектроскопија; реакције алкена; алкини; делокализовани  $\pi$ -системи (ултраљубичаста спектроскопија); необична стабилност цикличног електронског секстета (бензен и електрофилна ароматична супституција); електрофилни напад на деривате бензена; алдехиди и кетони; енони и еноли; карбоксилне киселине; деривати карбоксилних киселина и масена спектроскопија; амини и њихови деривати; хемија супституисаних бензена (алкилбензени, феноли и бензенамини); дикарбонилна једињења; угљени хидрати; хетероциклична једињења; аминокиселине, пептиди и протеини, решења вежби; индекс.

**Поруџбине и информације:** Хемијски фа-  
култет, Београд, Студентски трг 16, тел./факс: (011)  
638-785

(1) **И. Г. Драганић**

### **КРОЗ СВЕТ РАДИЈАЦИЈА И РАДИОАКТИВНОСТИ СТО ГОДИНА АТОМСКЕ ЕРЕ**

Музеј науке и технике, Београд 1996, стр. 152

Осврт на столеће атомске ере: историјски приказ, увид у атом и елементарне честице, примена радијација и радиоактивности, нуклеарна енергија и нуклеарно наслеђе за XXI век.

(2) **Ivan G. Draganić**

**„RADIOACTIVITY AND RADIATION  
CHEMISTRY OF WATER“  
IN: ONE HUNDRED YEARS AFTER THE  
DISCOVERY OF RADIOACTIVITY**

R. Oldenburg Verlag, München, 1996

Часопис *Radiochemica Acta* је позвао тридесет научника, међу којима су R. J. Silva (USA), G. Munzenberg (Deutschland), A. G. Maddock (Great Britain), H. Kudo (Japan) и нобеловац Glenn T. Seaborg (USA), да својим прилозима обележе Стогодишњицу открића радиоактивности.

**Ivan G. Draganić, Zorica D. Draganić, Jean-Pierre Adloff**

**RADIATION AND RADIOACTIVITY  
ON EARTH AND BEYOND**

CRC PRESS, Inc., Boca Raton FLA (USA) 1990,  
pp. 349.

*Second Edition*

CRC Press, Inc. Boca Raton FLA (USA), 1993.

*Превод на српски*

ДЕЧЈЕ НОВИНЕ, Горњи Милановац 1991

*Превод на јапански*

prof. **Tatsuo Matsuura**, Japanese Scientific Society Press (JSSP), Tokyo 1996.

- Radioactivity and matter. - Ionizing radiation. - Chemical aspects of nuclear processes. - Nucleosynthesis, Cosmic Radiation, and the Universe. - The interstellar and interplanetary medium. - The early Earth - The contemporary Earth. - Nuclear energy. - Perspectives.

**Станимир Р. Арсенијевић**

**ОРГАНСКА ХЕМИЈА**

**Поводом Стогодишњице Српског хемијског друштва (1897-1997), „Научна књига“ објављује седмо прерађено и допуњено издање овог уџбеника**

**Рецензенти:** Др **Живорад Чековић**, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду; др **Александар Јокић**, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета у Београду; др **Станимир Константиновић**, редовни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу

1997., ISBN 86-23-22042-5, XVI + 970 страна, 81 слика, 55 таблица

**Издавач:** „Научна књига“

**Штампа:** Штампарско-издавачко предузеће “Бакар”-Бор

**Из садржаја:** Карактеристичне особине органских једињења. Хроматографија. Састав органских једињења. Структура атома и молекула. Двојна природа материје. Природа хемијске везе. Одређивање структуре органских једињења (масени спектри, инфрацрвени спектри, нуклеарна магнетна резонанција). Изомерија. Класификација органских једињења. Алкани. Слободни радикали. Изомерија алкана. Нафта и њен састав. Алкени и њихова структура. Алкени и њихова структура; алкадени. Каучук. Пластичне масе. Органохалогена једињења (алкил-халогениди, флуор-хлор-алкани). Алкохоли. Алкохолно врење. Ензими. Двохидроксили и трохидроксили алкохоли. Етри. Сумпорне аналоге алкохола и етара (меркаптани и тиоетри). Органометална једињења; тетраетил-олово. Фероцен. Алдехиди и кетони. Дикетони. Органске карбоксилне киселине. Сапуни. Естри органских киселина. Масти и уља. Детергенти. Кетени. Липиди. Супституисане органске киселине (млечна, јабучна и винска киселина). Методе разлагања рацемата. Асиметрична синтеза. Резонанција. Амини. Нитро-једињења; нитрили и изонитрили. Амино-киселине. Протеини (састав и структура протеина). Нуклеинске киселине. Деривати угљене киселине. Пуринови деривати. Угљени хидрати (моносахариди, дисахариди и полисахариди). Циклична једињења. Алициклична једињења. Ароматична једињења. Бензен. Хикелово правило. Арени. Деривати бензена и арена. ДДТ. Ароматични алкохоли. Феноли. Ароматични алдехиди и кетони. Ароматичне киселине. Ароматична нитро-једињења и амини. Анилин. Диазо-једињења. Азо-једињења. Изопреноиди. Терпени. Камфор. Некондензовани и кондензовани ароматични системи. Нафтален, антрацен и фенантрен. Хетероциклична једињења. Хемоглобин. Хлорофил. Алкалоиди. Каротени. Витамини. Стероиди. Жучне киселине. Феромони. Антибиотици. Хормони. Простагландини. Биолошки значај појединих хемијских елемената у органима биљака и животиња. Уз сваку класу једињења унете су вежбе и задаци. Регистар.

**Додатак:**- Нобелове награде за хемију од 1901-1996.

**Поруџбине и информације:** “Научна књига”, Кнез Михаилова 41, телефон 637-230.