

УДК 542.973

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ 3,3',5,5'-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4'-СТИЛЬБЕНХИОНА

© 2018 г. Х. И. Хоанг^{1, *}, Р. М. Ахмадуллин², Ф. Ю. Ахмадуллина¹,
Р. К. Закиров¹, А. Г. Ахмадуллина²

¹ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, Россия

²НТЦ AhmadullinS—Наука и технологии,
Сибирский Тракт, 34к10, Казань, 420029, Россия

*E-mail: nhochieny@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2017 г.

Изучена кинетика жидкофазного окисления кислородом сульфида натрия в водной среде в присутствии катализатора на основе 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхиона, растворенного в керосиновой фракции. Установлено, что 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхион селективно окисляет сульфид натрия до тиосульфата натрия. Определены порядки реакции по сульфиду натрия, кислороду и катализатору. Предложена схема реакции.

Ключевые слова: жидкофазное окисление сульфида, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхион, схема реакции, кинетические закономерности

DOI: 10.1134/S0453881118050076

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли являются источниками выделения большого количества серосодержащих отходов, в том числе сернисто-щелочных стоков (СЩС). Эти водные растворы содержат высокотоксичные концентрированные сульфидные соединения, попадание которых в окружающую среду необходимо исключить.

Для очистки СЩС от сульфидной серы в промышленности широко применяют их каталитическое окисление в жидкой фазе кислородом воздуха. С этой целью используют разнообразные гетерогенные и гомогенные катализаторы на основе оксидов, гидроксидов, шпинелей, фталоцианинатов металлов переменной валентности [1–3] и др. За рубежом, преимущественно на предприятиях Великобритании и Японии, нашли распространение каталитические методы очистки СЩС от сульфидной серы, которые в отечественной технической литературе получили наименование “хинонных”, где катализаторами служат бензохинон, антрахинон или нафтохинон. К их недостаткам относятся низкая каталитическая активность, значительные потери катализатора в ходе процесса и сложность его отделения

от реакционной среды после завершения окислительного обезвреживания стока [4–6].

В настоящей работе предлагается использовать в качестве катализатора растворенный в керосиновой фракции 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхион (далее для краткости просто стильбенхион, или $C_{30}H_{42}O_2$), проявляющий высокую каталитическую активность и стабильность в щелочных средах. Выбор керосиновой фракции обусловлен ее слабой растворимостью в воде, низкой летучестью, удовлетворительной способностью растворять стильбенхион, а также легкостью ее отделения от обезвреживаемых стоков. Целью исследования было изучение кинетических закономерностей жидкофазной реакции окисления сульфида натрия в присутствии стильбенхиона в качестве катализатора и установление механизма реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхион синтезировали описанным ранее способом [7]. Раствор гидросульфида натрия получали по методике [8]. Сульфид натрия (ГОСТ 2053-77) растворяли в воде. В работе использовали кислород технический (ГОСТ 5583-78), аргон технический

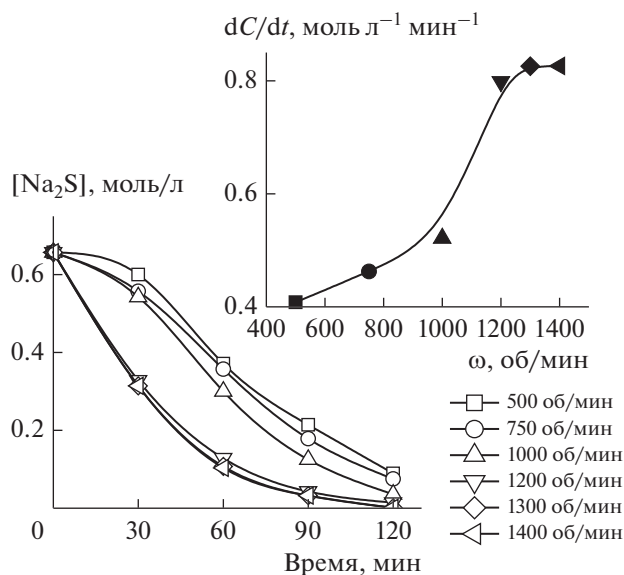


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сульфида натрия в присутствии катализатора на основе стильбенхинона при различных частотах вращения мешалки. Температура реакции $80^\circ C$, содержание стильбенхинона 0.029 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч $^{-1}$.

(ГОСТ 10157-79) в баллонах и керосиновую фракцию (ГОСТ 10227-2013).

Каталитическое окисление неорганических сульфидов кислородом проводили в стеклянном трехгорлом цилиндрическом реакторе объемом 150 см 3 . В реактор заливали 40 см 3 раствора неорганических сульфидов и 20 см 3 керосина и добавляли расчетное количество каталитического компонента. Кислород из баллона подавали в реактор со скоростью 300 ч $^{-1}$. Раствор перемешивали терморегулируемой магнитной мешалкой с числом оборотов от 500 до 1400 в мин. Температуру раствора поддерживали в диапазоне от 50 до $90^\circ C$.

Окисление стильбенхиноном в инертной среде осуществляли в металлическом автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 см 3 , куда заливали 40 см 3 раствора неорганических сульфидов и 20 см 3 керосина и добавляли расчетное количество стильбенхинона. Температуру реакционного раствора поддерживали в пределах от 70 до $110^\circ C$ при скорости перемешивания 1400 об/мин.

В ходе эксперимента через определенные промежутки времени магнитную мешалку отключали и отбирали пробы водной фазы, в которых потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90 количественно находили содержание сульфидов. Концентрации тиосульфата и сульфата натрия рассчитывали на основании данных йодометрии по методике [9], а концентрацию сульфата натрия – по результатам спектрофото-

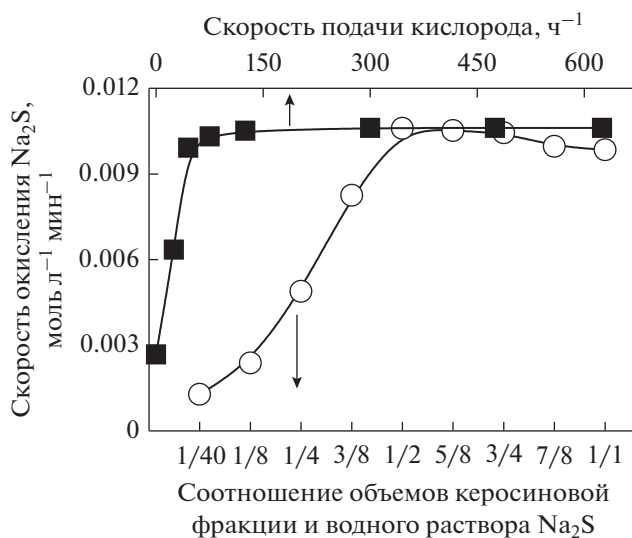


Рис. 2. Зависимость скорости каталитического окисления сульфида натрия от отношения объема раствора сульфида натрия к объему керосиновой фракции при скорости подачи кислорода 300 ч $^{-1}$ и ее зависимость от скорости подачи кислорода. Температура реакции $90^\circ C$, начальная концентрация сульфида натрия 0.7 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л.

метрии [10]. Для определения содержания 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхинона пробу, отобранную из керосиновой фазы, подвергали 100 -кратному разбавлению толуолом и измеряли ее светопоглощение на спектрофотометре ПЭ5300В ("Экрос", Россия) при длине волны $\lambda = 500$ нм в кювете шириной 10 см. Далее пользовались имеющейся градуировочной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление сульфидной серы в присутствии катализатора на основе стильбенхинона протекает в трехфазной системе кислород–керосиновая фракция–водный щелочной раствор сульфидной серы. Чтобы определить область протекания реакции, была выполнена серия экспериментов с варьированием скорости вращения мешалки, отношения объема керосиновой фракции к объему водного раствора сульфида натрия, а также количества подаваемого кислорода при одинаковой исходной концентрации реагентов и катализаторов. Из вставки на рис. 1 видно, что скорость окисления сульфида натрия зависит от интенсивности перемешивания в пределах 500 до 1200 об/мин, но выше 1200 об/мин она становится постоянной. Дальнейшие эксперименты проводили при скорости вращения мешалки 1400 об/мин.

Выбранное отношение объема керосиновой фракции к объему раствора сульфидной серы ($1 : 2$)

в присутствии стильбенхинона является оптимальным. По-видимому, при таком соотношении поверхность межфазного взаимодействия достигает максимальной величины (рис. 2). Экспериментально установлено, что при скорости подачи O_2 более 45 ч^{-1} кислород не влияет на каталитическое окисление сульфидной серы. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что реакция протекает в кинетической области.

Окисление сульфида натрия в присутствии катализатора на основе стильбенхинона реализуется

по сложному механизму. Ранее нами было показано [7, 11], что каталитический цикл окисления сульфидной серы в исследуемой реакции включает две стадии: сначала окисление сульфидной серы до тиосульфата стильбенхиноном с восстановлением последнего в 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидрокси-1,2-дифенилэтилена (далее, для краткости просто дифенилэтилен, или $C_{30}H_{44}O_2$), а затем регенерация катализатора посредством окисления дифенилэтилена в стильбенхинон в щелочной среде (схема 1):

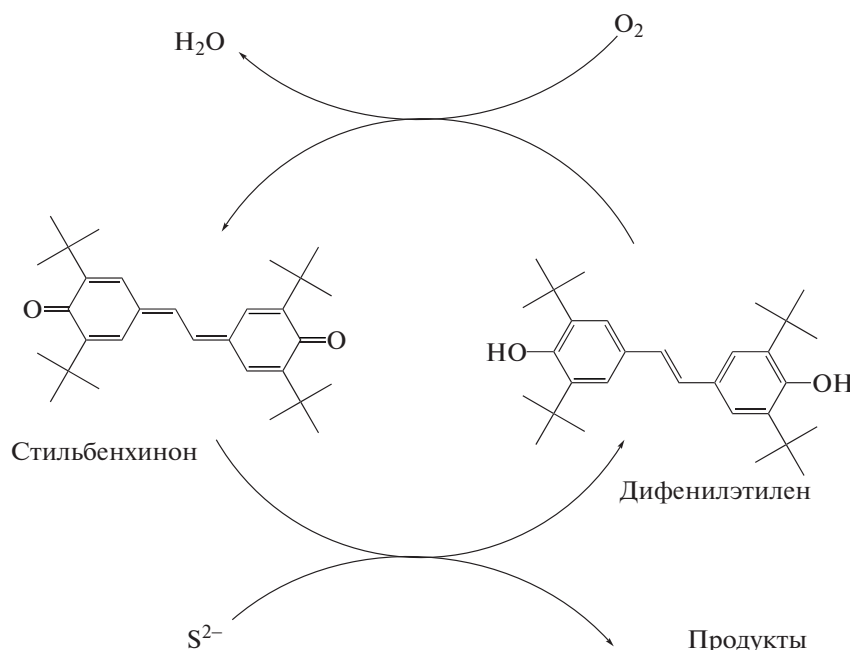
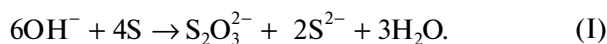


Схема 1.

Как правило, хиноны в определенных условиях являются сильными окислителями [12]. В молекуле стильбенхинона два циклогексадиеновых фрагмента разделены двумя метиленовыми группами, что обуславливает расширение сопряженной системы и увеличивает сродство к электрону [13, 14]. Поэтому стильбенхинон – хороший двух-электронный окислитель и с участием двух протонов окисляет сульфидную серу, восстанавливаясь при этом до дифенилэтилена.

В работе [15] было доказано, что в жидкофазной реакции окисления сульфида натрия органическим веществом сначала сульфид натрия окисляется до серы, которая затем превращается в тиосульфат по уравнению



Согласно предложенному механизму, формирование молекулы тиосульфата при окислении сульфидной серы стильбенхиноном может протекать следующим образом (см. схему 2).

Таблица 1. Накопление стильбенхинона в реакции окисления дифенилэтилена при различных температурах в присутствии водного 10%-ного раствора NaOH

Температура, °C	60	70	80	90
Содержание стильбенхинона, моль/л	0.00550	0.00765	0.00917	0.01043

Примечание. Начальная концентрация дифенилэтилена 0.013 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч^{-1} , скорость вращения мешалки 1400 об/мин, объем керосина 50 см^3 , время регенерации 90 мин.

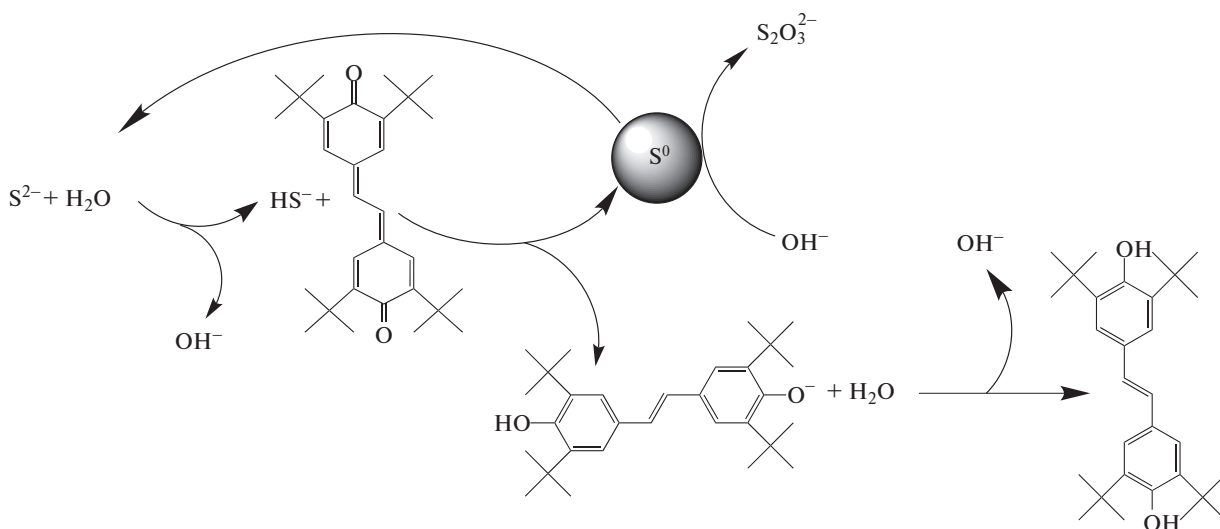


Схема 2.

Стильбенхинон окисляет HS^- до S^0 и превращается в фенокисильный анион, который, взаимодействуя с водой, образует дифенилэтилен и гидроксид-анион, после чего сера S^0 вступает в реакцию с гидроксид-анионами, формируя тиосульфат. Одновременно в ходе этой реакции получают две частицы S^{2-} . Таким образом, для формирования одной молекулы тиосульфата необходимо участие четырех молекул стильбенхинона и двух частиц S^{2-} .

Дифенилэтилен, будучи, как и дифенолы, гидрохиноном, чувствителен к действию окислителей. В щелочной среде, играющей роль катализатора, гидрохиноны окисляются кислородом в соответствующие хиноны [16, 17]. Изучение регенерации стильбенхинона при различных температурах (табл. 1) показало, что с повышением температуры скорость окисления дифенилэтилена кислородом возрастает. Роль стильбенхинона сводится к созданию нового, более эффективного пути переноса электрона от восстановителя (сульфидной серы) к окислителю (кислороду). Керосин в этом случае служит одновременно носителем для катализатора и поглотителем кислорода из реакционной среды, поскольку коэффициент растворения кислорода в керосине при 20°C (0.13) больше, чем в воде (0.016) [18].

Анализ промежуточных и конечных продуктов окисления сульфидной серы в присутствии стильбенхинонового катализатора показал, что основными продуктами являются тиосульфат и сульфат натрия (рис. 3). Образование сульфит-ионов не было обнаружено.

Согласно литературным данным [19], при каталитическом окислении сульфидной серы с использованием в качестве катализатора хинонов может протекать и некаталитическое окисление. Для проверки этого предположения мы выяснили, как изменяются концентрации продуктов окисления сульфида натрия при наличии стильбенхинона в автоклаве при различных температурах в инертной среде. Как видно из табл. 2, в этой реакции селективно образуется только тиосульфат натрия, сульфат и сульфит натрия обнаружены не были. На наш взгляд, сульфат-ион, образующийся

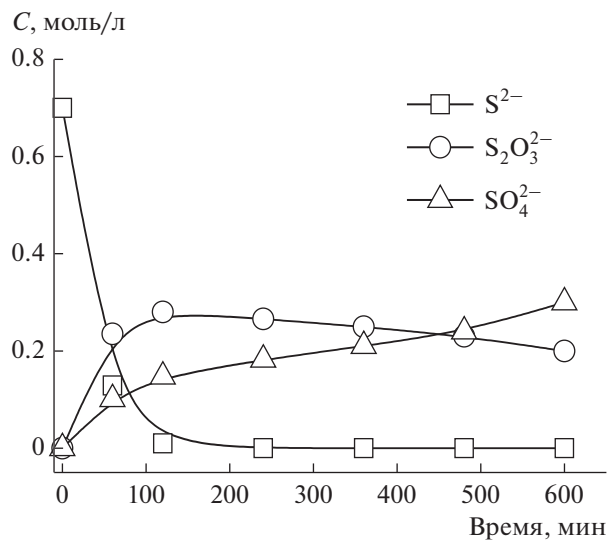
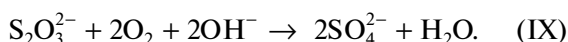
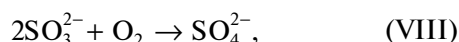
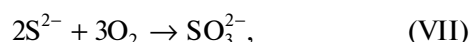
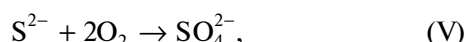
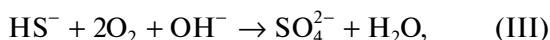
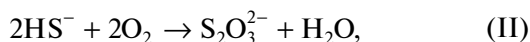


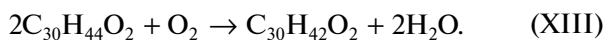
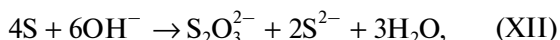
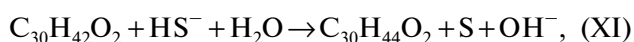
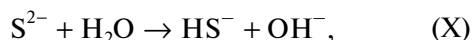
Рис. 3. Изменение концентраций сульфида натрия и продуктов его каталитического окисления в ходе реакции в присутствии стильбенхинона. Температура реакции 90°C , начальная концентрация сульфида натрия 0.7 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч^{-1} , скорость вращения мешалки 1400 об/мин.

при окислении Na₂S в присутствии катализатора на основе стильбенхинона, представляет собой продукт некаталитического окисления тиосульфат- и сульфид-ионов кислородом, так как в сильнощелочных средах сульфид-ионы могут окисляться до сульфат-ионов по следующим реакциям [20]:



Чтобы подтвердить возможность селективного получения тиосульфата при каталитическом окислении сульфидной серы, мы сопоставили выход образующегося сульфата натрия при окислении Na₂S₂O₃ как в присутствии, так и в отсутствие стильбенхинона. Из рис. 4 следует, что стильбенхинон не оказывает влияния на окисление тиосульфата натрия.

Основываясь на представленных выше данных, можно полагать, что каталитический цикл окисления сульфида в тиосульфат включает следующую последовательность реакций:



В водной среде сульфид гидролизуется до гидросульфида по реакции (X), а далее последний окисляется стильбенхиноном до серы по реакции (XI) и при этом стильбенхинон восстанавливается в дифенилэтилен. Образующаяся сера превращается в тиосульфат по реакции (XII). Регенерация стильбенхинона протекает по реакции (XIII) в результате окисления дифенилэтилена кислородом в щелочной среде.

Стильбенхинон обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления сульфидной серы. Скорость каталитической реакции при 90°C в 17 раз выше скорости некаталитического окисления. Одним из важнейших свойств катализатора является его стабильность. Эксперименты

Таблица 2. Зависимость концентраций сульфида натрия и продуктов его окисления в присутствии стильбенхинона от температуры реакции

Температура, °C	Концентрация, моль/л	
	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃
70	0.046	0.022
80	0.033	0.029
90	0.022	0.034
100	0.013	0.039
110	0.002	0.044

Примечание. Начальная концентрация сульфида натрия 0.09 моль/л, содержание стильбенхинона 0.358 моль/л, скорость вращения мешалки 1400 об/мин, объем керосина 20 см³, объем водного раствора сульфида натрия 40 см³, время реакции 120 мин. Na₂SO₄ и Na₂SO₃ среди продуктов реакции не обнаружены.

подтвердили, что активность стильбенхинона остается неизменной в течение девяти циклов реакции (табл. 3). При этом число оборотов катализатора, т.е. отношение числа молей окисленного сульфида к числу молей присутствующего стильбенхинона, равно 121.15.

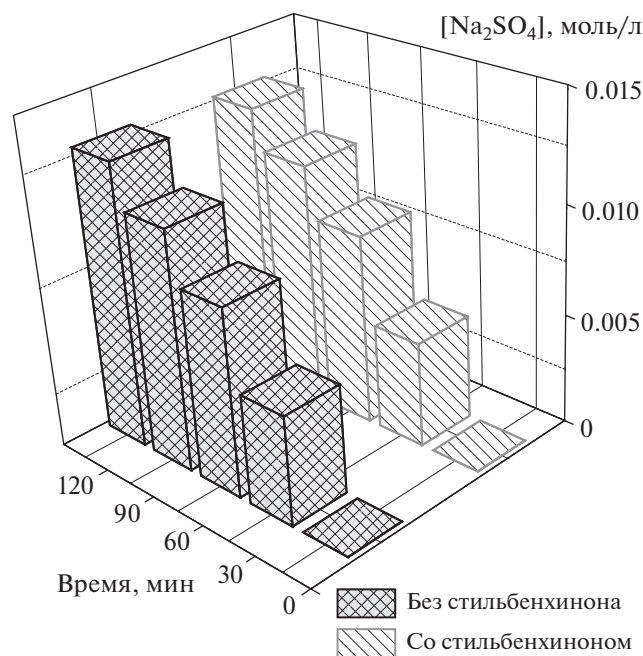


Рис. 4. Накопление сульфата натрия при окислении тиосульфата натрия кислородом в присутствии стильбенхинона и в его отсутствие. Температура реакции 90°C, начальная концентрация тиосульфата натрия 0.1 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч⁻¹, количество твердого NaOH 0.75 г, объем керосина 20 см³, объем водного раствора тиосульфата натрия 40 см³.

Таблица 3. Каталитическая активность стильбенхинона в последовательных циклах окисления сульфида натрия при различном времени реакции

Цикл	Время реакции, мин				
	30	60	90	120	150
	Конверсия Na ₂ S, %				
Холостой опыт	4.082	12.245	16.327	20.408	27.551
Первый	65.306	93.367	99.133	99.993	100.000
Пятый	63.750	92.500	99.050	99.992	100.000
Девятый	63.265	92.347	99.184	99.991	99.997

Примечание. Температура реакции 90°C, начальная концентрация сульфида натрия 0.7 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч⁻¹.

Дифференциальным методом был установлен порядок жидкофазной реакции окисления сульфидной серы в присутствии стильбенхинона при разных начальных концентрациях сульфида натрия. На рис. 5 показано, как изменяется концентрация Na₂S в ходе реакции, на вставке представлена логарифмическая зависимость начальной скорости окисления сульфида натрия от его исходной концентрации. Как видно, эта последняя зависимость является линейной и тангенс угла ее наклона равен 0.95. Таким образом, реакция имеет практически первый порядок по Na₂S. Этот вы-

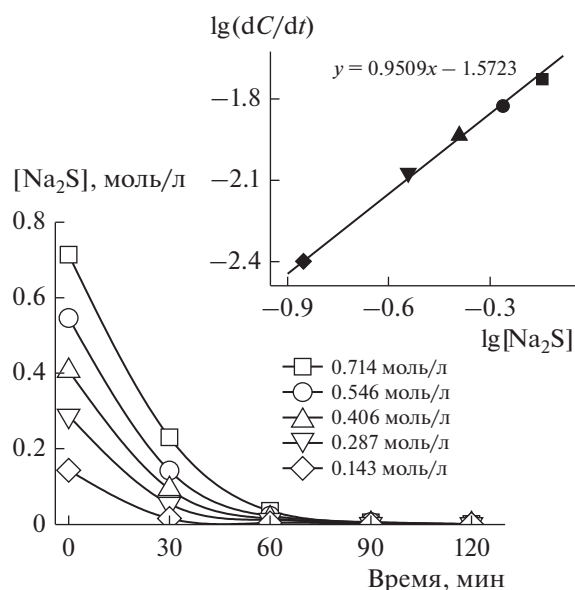


Рис. 5. Кинетические кривые окисления сульфида натрия при его разных исходных концентрациях. На вставке: логарифмическая зависимость начальной скорости окисления Na₂S от его исходной концентрации. Температура реакции 90°C, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч⁻¹.

вод можно подтвердить интегральным методом: линейная зависимость логарифма концентрации Na₂S от времени реакции (рис. 6) означает, что жидкофазная каталитическая реакция окисления сульфидной серы в присутствии стильбенхинона описывается уравнением первого порядка по Na₂S.

Чтобы оценить влияние концентрации кислорода в газе-окислителе и содержания катализатора на реакцию окисления сульфидной серы, была выполнена серия экспериментов, в которых изменяли исходную концентрацию стильбенхинона в керосиновой фракции и варьировали объемную концентрацию кислорода, разбавляя его аргоном (рис. 7 и 8).

Из рис. 7 следует, что по мере роста содержания катализатора в керосиновой фракции от 0.011 до 0.04 моль/л начальная скорость окисления сульфида натрия увеличивается, а при дальнейшем повышении количества стильбенхинона она остается постоянной. Линейный характер логарифмической зависимости начальной скорости окисления сульфида натрия от исходной концентрации катализатора свидетельствует о первом порядке реакции по стильбенхинону.

На рис. 8 продемонстрировано, как влияет концентрация кислорода в газовой фазе на окисление сульфида натрия в присутствии стильбенхинона. При содержании O₂ менее 20% реакция протекает с индукционным периодом. Тангенс угла наклона линейной зависимости логарифма начальной скорости окисления Na₂S от lg[O₂] равен 1.00, т.е. реакция имеет первый порядок по

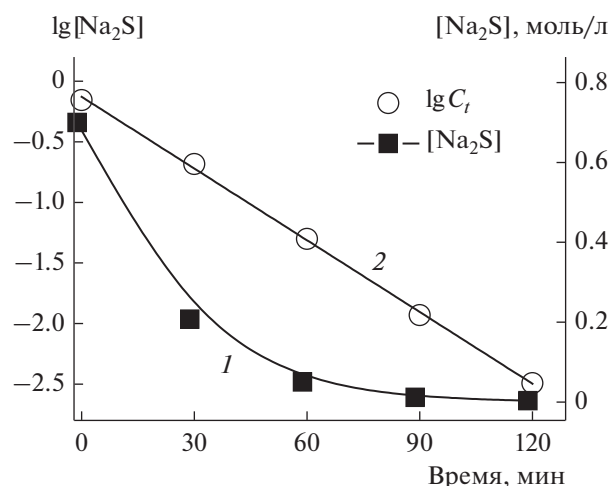


Рис. 6. Изменение концентрации Na₂S (1) и ее логарифма (2) от времени реакции. Температура реакции 90°C, начальная концентрация сульфида натрия 0.7 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч⁻¹.

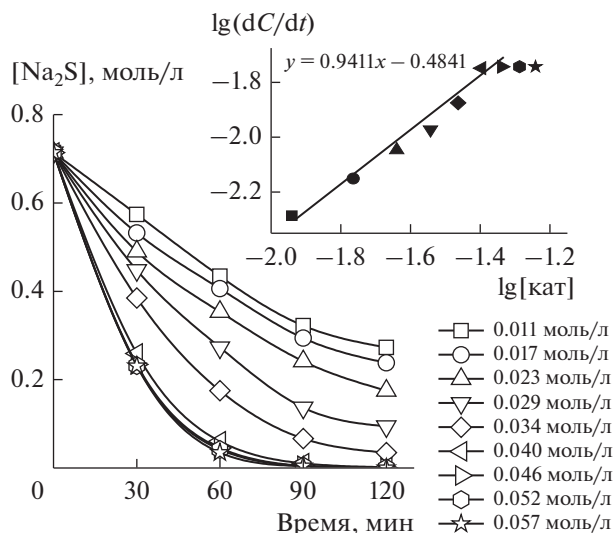


Рис. 7. Кинетические кривые окисления сульфида натрия при различных исходных концентрациях катализатора. На вставке: логарифмическая зависимость начальной скорости окисления Na_2S от исходной концентрации катализатора. Температура реакции 90°C , начальная концентрация сульфидной серы 0.69 моль/л, скорость подачи кислорода 300 ч $^{-1}$.

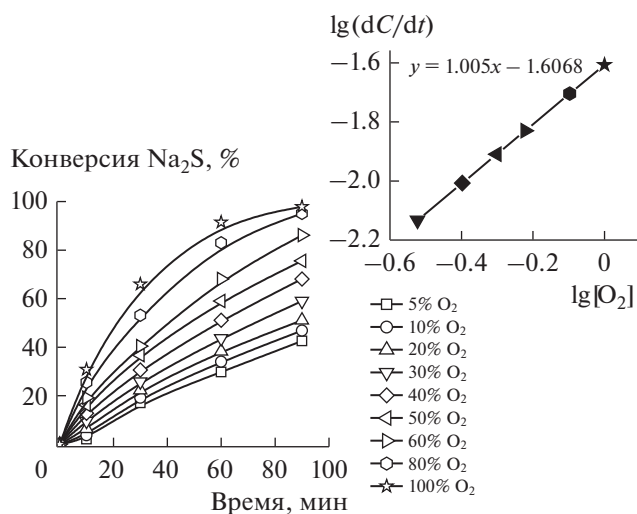


Рис. 8. Кинетические кривые окисления сульфида натрия при различных исходных концентрациях кислорода. На вставке: логарифмическая зависимость начальной скорости окисления Na_2S от исходной концентрации кислорода. Температура реакции 90°C , начальная концентрация сульфидной серы 0.67 моль/л, содержание стильбенхинона 0.052 моль/л, скорость подачи смеси кислорода и аргона 100 ч $^{-1}$.

кислороду. Как было показано выше, при каталитическом окислении сульфидной серы одновременно протекает некаталитическая реакция окисления сернистых соединениях кислородом до сульфата. В ряде работ было найдено [21, 22], что

порядок жидкофазной реакции окисления сульфидной серы по кислороду равен 0.56 . Скорость окисления сульфида натрия в присутствии стильбенхинона намного выше скорости его некаталитического окисления. Поэтому можно уверенно утверждать, что первым порядком по сульфидной сере характеризуется именно каталитическая реакция, а вклад некаталитического окисления незначителен.

Таким образом, реакция окисления сульфидной серы в присутствии катализатора на основе стильбенхинона имеет первые порядки по кислороду, стильбенхинону и катализатору. Эти результаты подтверждают предполагаемый механизм, согласно которому одна молекула стильбенхинона окисляет один сульфид-ион до серы S^0 , с получением дифенилэтилена, а последний в процессе регенерации катализатора окисляется одной молекулой кислорода. Далее образовавшаяся сера S^0 взаимодействует с гидроксид-анионом с формированием молекулы тиосульфата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, установлено, что реакция каталитического окисления сульфидной серы при скорости перемешивания реакционной смеси более 1200 об/мин, скорости подачи кислорода выше 45 ч $^{-1}$ и отношении объема керосиновой фракции к объему раствора сульфидной серы равном $1 : 2$, протекает в кинетической области.

Изучение кинетических закономерностей окисления сульфидной серы в присутствии катализатора на основе стильбенхинона показало, что реакция имеет первый порядок по сульфиду натрия, кислороду и катализатору. Единственным продуктом каталитического окисления сульфида натрия является тиосульфат натрия. Сульфат натрия образуется лишь в результате некаталитического окисления Na_2S .

Предложена возможная последовательность реакций, протекающих при окислении сульфидной серы в присутствии катализатора на основе стильбенхинона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность коллегам из научного центра “AhmadullinS – наука и технология” за помощь, оказанную при проведении настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я. Д. // Кинетика и катализ. 2013. № 3. С. 348.

2. *Bui D.N., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Aghajanian S.I.* // J. Sulfur Chemistry. 2013. V. 35. P. 74.
3. *Bui D.N., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G. etc.* // Chemphyschem. 2013. V. 14. № 18. P. 4149.
4. *Nicholas P.C.* Handbook of Air Pollution Prevention and Control. Woburn: Elsevier, 2002. 506p.
5. *Гаврилов Ю.В., Королева Н.В., Сеницин С.А.* Переработка твердых природных энергоносителей. Учебное пособие / ред. Дигуровна Н.Г. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. С. 68.
6. *Харлампович Г.Д., Кауфман А.А.* Технология коксохимического производства. Учебник для ВУЗов. М.: Металлургия, 1995. С. 174.
7. *Hoang H.Y., Akhmadullin R.M., Akhmadullina F.Y., Zakirov R.K., Bui D.N., Akhmadullina A.G., Gazizov A.S.* // J. Sulfur Chemistry. 2018. V. 39. № 2. P. 130.
8. Pat. 4439411 USA. 1984.
9. *Rapp J.* // Svensk Papperstidn. 1971. V. 74. № 10. P. 310.
10. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
11. *Ха Т.З., Хоанг Х.И., Ахмадулина Ф.Ю., Ахмадуллин Р.М., Закиров Р.К., Ахмадулина А.Г.* // Вода: химия и экология. 2017. № 5. С. 31.
12. *Губен И.* Методы органической химии. М.: ОНТИ, 1934. Т. 3. С. 304.
13. *Бухаров С.В., Мукменева Н.А., Нугуманова Г.Н.* // Вестн. Казанского технолог. универс. 2012. Т. 5. № 23. С. 94.
14. *Володькин А.А., Ершов В.В.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 595.
15. *Jesse L.B., George S.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 1. P. 232.
16. *Shanina E.L. Zaikov G.E., Mekmeneva N.A.* // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 51. P. 51.
17. *Karasch M.S., Jochi B.S.* // J. Org. Chem. 1957. V. 22. № 11. P. 1439.
18. *Шайпак А.А.* Гидравлика и гидропневмопривод. Учебное пособие. Ч. 1. Основы механики жидкости и газа. М.: МГИУ, 2003. С. 14.
19. *Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д.* Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. М.: Недра, 1996. С. 85.
20. *Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П.* Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов. Учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 193 с.
21. *Chen K.Y., Morris J.C.* // Environ. Sci. Technol. 1972. V. 6. № 6. P. 529.
22. *Jan B.L., Wicher T.K., Willibrordus P.M. V. S.* // Chem. Eng. J. 1987. V. 11. P. 111.