

Podnet k prítomnému referátu a z neho vyplývajúcim úvahám daly dve publikácie:

1. Kurt E n d e r s : Eine neue Bildungsweise von β -Alanin; Die Naturwissenschaften, Heft 16—18, str. 209. 31. ročník z 16. apríla 1943.

2. Ni e l s Ni e l s e n : Aufhebung der Wuchsstoffwirkung des β -Alanins auf Hefe durch Zusatz von Taurin, β -Aminobuttersäure und anderen Substanzen; Die Naturwissenschaften, Heft 11—13, str. 146, 31. ročník z 12. marca 1943.

Stanovenie tetraetylolova v benzíne

J. KUBIS

Benzín používaný v priemysle ako rozpustidlo zo zdravotných dôvodov sa musí skúšať na rôzne primiešaniны a nečistoty. Obyčajne sa stanovia ako pri benzíne pre iné účely fyzikálne hodnoty a okrem toho treba zistiť, či benzín rozpustidlový, s ktorým prichádzajú robotníci do styku, neobsahuje látky zdraviu škodlivé. Je to predovšetkým benzén, ktorý býva v benzíne veľmi často a ktorého škodlivosť pre ľudský organizmus je všeobecne známa. Preto sa zpravidla benzén v benzíne stanovuje kvantitatívne.

Rozpustidlový benzín tak isto nesmie obsahovať olovo organicky viazané. Prichádza v benzíne ako tetraetylolovo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ a to hlavne v amerických a anglických ťažších benzínoch, kde sa tetraetylolovo pridáva do motorového benzínu, aby sa odstránilo škodlivé klopanie motora. Tetraetylolovo neprichádza do obchodu čisté, ale vo smesi, ktorá sa nazýva etylfluidom. Složenie tejto smesi podľa objemu je asi: 55% tetraetylolova, 36% etylenbromidu a 9% monochlor-naftalínu. Okrem etylfluida sa do benzínu pridáva ešte červené farbivo, aby sa rozoznal obyčajný benzín od benzínu s etylfluidom a nepoužívalo sa ho na čistenie. V Amerike sa pridáva asi 5 cm³ etylfluidu do 1 amerického galonu (3,8 l) benzínu a prichádza do obchodu pod menom „Ethyl Gasoline“. V Anglii sa podobne používa asi 6 cm³ etylfluidu na jeden anglický galon (4,5 l) benzínu a do obchodu prichádza pod menom „Ethyl Petrol“. U nás sa do benzínu nepridáva tetraetylolovo, pretože máme dosť benzénu a liehu, ktoré sú dobré antidetonačné prostriedky. Na dokázanie olova v benzíne literatúra odporúča niekoľko metód.

Tak dôkaz sírovodíkom¹⁾ v benzíne okyslenom kyselinou soľnou nevedie k cieľu, pretože kyselina soľná reaguje s tetraetylolovom za vzniku trietylchloridu olova a súčasného odštiepenia etylovej skupiny. Trichlorid však nereaguje so sírovodíkom.

Pôsobením kyseliny síričitej²⁾ dá sa tetraetylolovo vylúčiť, stanovenie však vyžaduje mnoho času, pretože kyslíčnik síričitý musí pôsobiť niekoľko dní.

Odporúčali tiež metódu pomocou röntgenových lúčov³⁾, ale táto metóda nie je dokonale prepracovaná a okrem toho každé laboratórium nemá röntgenový prístroj. K i e m s t e d t⁴⁾ odporúča rýchly dôkaz tetraetylova rozkladom slnečným svetlom, alebo rýchlejšie ortuťovou lampou. Ak sa tetraetylovo vystaví pôsobeniu slnečného svetla, alebo ultrafialovému svetlu ortuťovej lampy, začnú sa hneď vylučovať malé vložky, ktoré sa skladajú prevážne z kysličníka olovnatého a sú ľahko rozpustné vo zriedenej kyseline octovej. V roztoku sa dá olovo zistiť známym spôsobom. Aby sa olovo dokonale vylúčilo treba benzín niekoľkokrát od srazeniny odfiltrovať. Kvalitatívne sa dá ľahko dokázať na filtračnom papieri osvetlením a vyvolaním vylúčeného olova sírovodíkom, siričkom amonným, alebo jodidom draselným.

Na kvantitatívne stanovenie vypracoval ďalej K i e m s t e d t metódu zakladajúcu sa na rozklade tetraetylova pomocou acetylchloridu, alebo lepšie benzoylchloridu a vysrážaním olova ako sulfátu. Najnovšie odporúča Dr. K. E. S c h u l z e⁵⁾ zistiť, olovo v benzíne tak, že ku skúšanému benzínu pridá chlorečnan draselný a kyselinu soľnú, vznikajúcim chlórrom sa rozloží tetraetylovo a vylúči sa v benzíne nerozpustný chlorid olovnatý. Po potrasení sa chlorid olovnatý rozpustí v prítomnom roztoku chloridu draselného. Roztok obsahujúci chlorid draselný a olovo sa neutralizuje hydroxydom soľným, pridá sa trochu natriumtiosulfátu a sírovodíkovej vody a potom sa vo vylúčenom sírniku olovnatom olovo zistí známym spôsobom. Rozklad tetraetylova je možné tiež previesť pomocou brómu⁶⁾, pričom sa vylúči bromid olovnatý.

Po preskúšaní spomenutých metód a zistení ich nevýhod, bola vypracovaná vlastná, rýchla a presná metóda. Táto metóda spočíva v tom, že olovo sa vylúči z tetraetylova brómom ako bromid, ktorý je v benzíne nerozpustný a preto sa vysráža vo forme jemnej srazeniny. Vylúčený bromid sa rozpustí vodou alebo n/10 kyselinou soľnou a vo vodnom roztoku sa olovo určí polarograficky. Z koncentrácie olova sa vypočíta obsah tetraetylova v benzíne. Celé určenie sa dá spraviť za 1/2 hodiny.

Do skúmavky sa odpipetuje 5 cm³ skúšaného benzínu, pridá sa asi 0,2 cm³ brómu, pričom za prítomnosti olova v benzíne sa tento hneď zakalí vylúčeným bromidom olovnatým. Skúmavka sa uzavrie zátkou (výhodnejšie je použiť silnostennejšiu trúbku so zábrusom), obsah skúmavky sa premieša a opatrne otvorí. Pritom sa niektoré uhľovodíky v benzíne bromujú a vzniká bromovodík ako biely dym. K vylúčenému bromidu olovnatému sa pridá 10 cm³ n/10 HCl a obsah skúmavky sa premieša, aby všetok vylúčený bromid olovnatý prešiel do vodného roztoku.

Nadbytočným brómom, ktorého sa vždy pridá viac, ako treba k vysrážaniu olova, je spodná vrstva zafarbená hnedo a vrchná i spodná vrstva je po potrasení obsahu skúmavky zakalená.

Aby sa odstránil nadbytočný bróm a bromovodík a aby sa súčasne obe vrstvy vyčerily, je najjednoduchšie zahriať obsah skúmavky. Spodná vrstva musí byť jasná, aby zachytený benzín a rôzne znečisteniny vo vodnom roztoku nepôsobily rušivo pri neskoršom polarografickom určovaní.

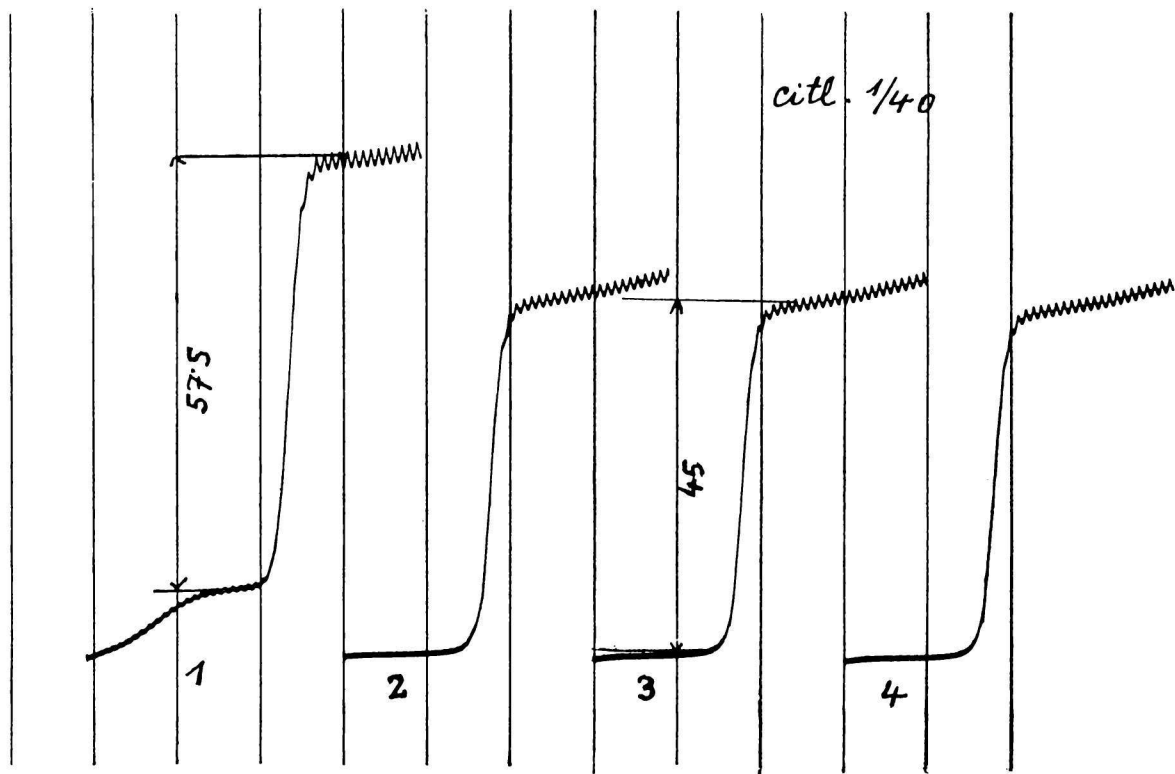
Keby sa skúmavka ohrievala priamym plameňom, mohli by sa benzínové pary zapáliť a okrem toho by sa zmenila koncentrácia vodného roztoku vyparením sa vodnej vrstvy.

Najvýhodnejšie je ohriať skúmavku asi 5 minút v horúcej vode. Pritom horná vrstva benzínu zabráni odparovaniu spodnej vodnej vrstvy a tým zmene koncentrácie bromidu olovnatého. V horúcej vode nastane za veľmi krátky čas ostré oddelenie obidvoch vrstiev. Po ochladnutí obsahu skúmavky sa odpipetuje vodný roztok tak, aby do pipety nevnikla horná vrstva benzínu a vypustí sa priamo do polarografickej nádobky. Polarografuje sa priamo na vzduchu. Zo vzniklej vlny olova sa potom pomocou vlny zo známej koncentrácie olova vypočíta koncentrácia olova vo vodnom roztoku a tým aj v benzíne.

Výsledok polarografického určenia bol kontrolovaný aj gravimetricky tak, že sa olovo vysrážalo v benzíne brómom ako pri polarografickom určení, ale potom sa vylúčený bromid olovnatý kvantitatívne sfilteroval, premyl benzínom a na filtri kvantitatívne rozpustil v destilovanej vode. Vo filtráte sa olovo určilo ako síran. Rozdiel gravimetrického a polarografického určenia bol priemerne 0,013 g Pb na 100 ccm benzínu. K i e m s t e d t stanovil acetylchloridovou metódou množstvo olova v anglickom etylpetroleju na 0,07 g v 100 ccm.

Výsledky gravimetrického a polarografického stanovenia olova v benzíne udáva nižšie uvedená tabuľka.

| | g Pb v 1 litru benzínu | |
|----|---------------------------|--------------------------------|
| | Olovo stanovené ako síran | Olovo stanovené polarograficky |
| 1. | 0,7071 | 0,8288 |
| 2. | 0,6351 | 0,6430 |
| 3. | 0,6235 | 0,5920 |
| 4. | 0,5821 | 0,5278 |
| 5. | 0,8035 | 0,7482 |
| 6. | 0,5821 | 0,5278 |



Krivka 1. 0,518 g Pb/L, n/10 HCl 2, 3, 4. 5 cm³ benzín + 0,2 cm³ Br + 10 cm³ n/10 HCl.

Výhodou polarografického určenia tetraetylolova v benzíne je, že sa týmto spôsobom dá určiť organicky viazané olovo s dostatočnou presnosťou veľmi pohodlne bez dlhého srážania, filtrovania a odparovania za veľmi krátky čas.

Literatúra:

1. H. Kiemstedt: Antiklopfmittel, Erdöl u. Teer 42, 12 a 13 (1925).
2. H. Kiemstedt: Chem. Ztrbl. 1928, II, 512., Beilstein, Organ. Chemie, II Aufl., I, str. 1530.
3. R. H. Aborn u. R. H. Brown: Chem. Ztrbl. 1929, I, 2374.
4. Kiemstedt: Autotechnik 1928 Nr. 9 — Chem. Ztg. 53, 205, 226 (1929). Ztschr. f. angew. Ch. 42, 1107 (1929).
5. Dr. K. E. Schultze: Chem. Ztg. Nr. 9/10, I, Febr. 47, 1940.
6. Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II, str. 65.

REFERÁTY

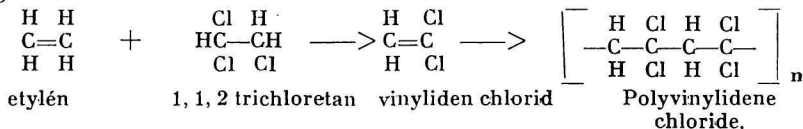
Plastické hmoty

(2. pokračovanie.)

J. GAŠPERÍK.

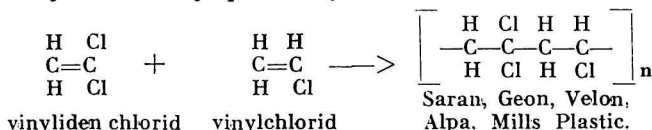
Polyvinyliden-chloridy sú neobyčajne húževnaté a tvrdé termoplastické hmoty. Sú dokonale hydrofóbne a odolné proti alifatickým a aromatickým uhľovodíkom, alkoholom, ésterom a ketonom, tak isto proti kyselinám a alkáliam. Spracúvajú sa na striekacích strojoch.

18

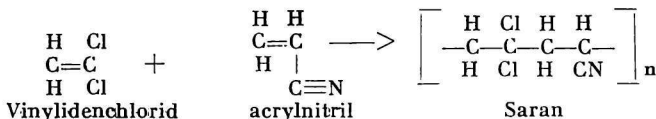


Smesné polymeráty vinyliden chloridu sú kvalitnou surovinou pre výrobu tkanín. Orientovaním makromolekúl predĺžením vlákien o 300—400%, dosiahnu vlákna značných pevností. Vlákna sú pružné a dobre odolné chemikáliam a vode. Preto ich pevnosť za sucha ako aj za mokra je prakticky rovnaká.

19



20



Tvrde a húževnate termoplasty tvoria tiež smesné polymeráty s glykolom, alebo dvojsýtnymi kyselinami.