

sitäten und des Potentials der untersuchten Elektrode bei ihrer Polarisation, ebenso auch des Potentials unmittelbar nach Unterbrechung der Polarisation, vornimmt.

Die Photoaufnahmen, die vom Autor Elchemogramme genannt werden, stellen die zeitbedingten Veränderungen des Potentials und der Stromintensitäten dar, deren Werte auf die Ordinate aufgetragen werden, während auf der Abscisse die Zeit, gegebenenfalls die ihr proportionale Änderung der äusseren Spannung verzeichnet wird.

Die abgelesene Stromintensität dieser Aufzeichnungen stellt einen Mittelwert dar, welcher abhängig ist vom Verhältnis der Stromeinschaltungs- und unterbrechungszeit.

Zum Nachweis der Verwendbarkeit der beschriebenen elchemographischen Vorrichtung werden einige Aufzeichnungen aus dem Gebiete der Passivität des Chroms und Zinns im sauren Medium, sowie aus dem Gebiete der Phosphatierung von Eisen, angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 10. V. 1954

LITERATURA

1. Čupr V., Chem. Listy 35, 130, 145 (1941).
Korrosion und Metallschutz 15, 241 (1941); 16, 10 (1940); 17, 98 (1941). Chem. Listy 35, 281, 310 (1941); Z. Elektrochem. 43, 42 (1937). Spisy přírodovědecké fakulty M. U., č. 253 (1938).
2. Čupr V., Chem. Listy 32, 268 (1938); Chem. Zvesti 5, 587 (1951).
3. Čupr V., Spisy přírodovědecké fakulty M. U., č. 349, řada E 6 (1953).

Došlo do redakcie 10. V. 1954

ROZPUSTNOST TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU V NIEKTORÝCH ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADLÁCH

MILAN LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Rozpusťnosť trifluórchlóretylénu v rade rozpúšťadiel (benzén, metylbenzén, 1,3-dimetylbenzén, 1,3,5-trimetylbenzén, nitrobenzén, acetofenón, dibutyl-ftalát, butylacetát, α -fluórnaftalén, chloroform, tetrachlórmétán, trichlóretylén, tetrachlóretylén, pentachlóretán, 1,2-dichlóretán, 1,2-difluór-1,1,2,2-tetrachlóretán, 1,1,2,2-tetrabrómetán) bola určovaná metódou, založenou na nasycovaní tečúceho kvapalinového filmu rozpúšťadla trifluórchlóretylénom a na meraní pohlteného objemu plynu. Princípy uvedenej metódy boli opísané pre stanovenie rozpusťnosti metánu, etánu a dusíka vo vode [1] a vinylchloridu v tetrahydrofuráne, dimetylformamide, 1,2-dichlóretáne a metylcyklohexáne [2].

Pokusná časť

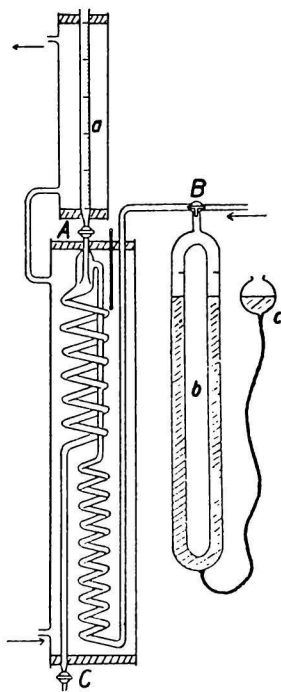
Čistenie a syntéza rozpúšťadiel a trifluórchlóretylénu*

Používané rozpúšťadlá boli rektifikované na sklenej kolónke (výška 50 cm, plnenie: jednotlivé závitky sklenej špirálky) pri refluxnom pomere 1:5 až 1:10. Pre pokusy sme vzali frakcie rozpúšťadiel v rozmedzí 0,5—1,0 °C, odpovedajúce bodu varu príslušných rozpúšťadiel.

Dibutylftalát a 1,1,2,2-tetrabrométán sme nerektifikovali, ale sme ich len vákuove (20 mm Hg) odplynili.

Mezitylén (1,3,5-trimetylbenzén) sme pripravili kondenzáciou acetónu za prítomnosti kyseliny sírovej [3], α -fluór-naftalén diazóniumfluórborátovou metódou analogicky, ako je opísaná pre fluórbenzén [4].

Trifluórchlóretylén, pripravený dechloráciou 1,1,2-trifluór-1,2,2-trichlórétánu, sme dvakrát rektifikovali cez 50 cm jednoduchý chladič, vymrazený soľankou na -25 °C. Rektifikovaný trifluórchlóretylén sme uchovávali v hliníkovej bombičke.



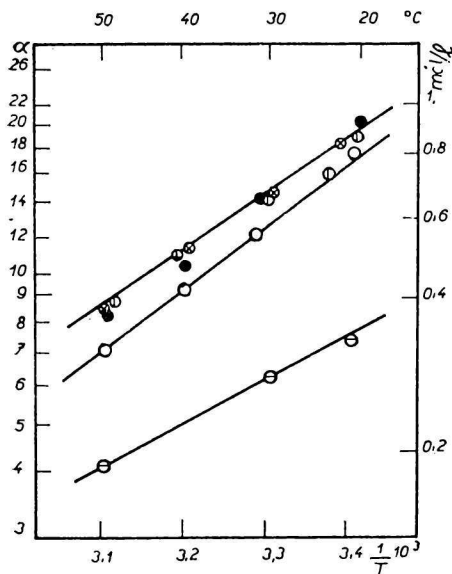
Obr. 1. Prístroj na stanovenie rozpustnosti trifluórchlóretylénu v dobrých rozpúšťadlách. A, B, C—kohúty; a — byreta pre rozpúšťadlo; b — plynové byrety pre trifluórchlóretylén; c — vyrovnávač tlaku v prístroji.

Meranie rozpustnosti trifluórchlóretylénu

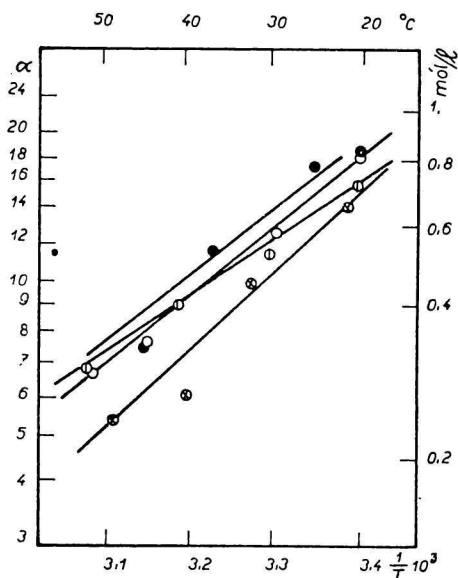
Celkovú schému prístroja na stanovenie rozpustnosti trifluórchlóretylénu v rozličných rozpúšťadlách za rozličných teplôt naznačuje obr. 1.

Pri meraní najprv prepláchneme (kohút A uzavretý, B a C otvorený) vytemperovaný prístroj trifluórchlóretylénom (800—900 ml) a naplníme (kohút C uzavretý, B pretočený na plynové byrety) dve 100 ml odmerné byrety plyným trifluórchlóretylénom. Nato z 5 ml byrety (a) p e rozpúšťadlo (možnosť odčítania 0,005 ml) vpustíme kohútom A do absorpčnej časti prístroja asi 0,2—0,3 ml rozpúšťadla. Vyrovnávač hladiny (c) nastavíme tlak v prístroji na barometrický tlak a odčítame výšku hladiny v plynových byretách. Potom pripustíme 0,2—0,5 ml rozpúšťadla a vyrovnávač hladiny sledujeme stúpajúcu hladinu v plynových byretách. Po vytvorení rovnováhy medzi plynom a tekutinou (ustálenie hladiny) odčítame množstvo absorbovaného trifluórchlóretylénu. (Rovnováha sa pri väčšine rozpúšťadiel dosiahla po 3—10 sekundách. Pri dibutylftaláte, acetofenóne, nitrobenzéne a 1,1,2,2-tetrabrométáne sa ustálenie hladiny dosiahlo až po 1—2 minútach.) Znovu pridáme 0,2—0,5 ml rozpúšťadla a znovu odčítame množstvo absorbovaného trifluórchlóretylénu. Cyklus opakujeme 7 až 9-krát. Zo získaných hodnôt

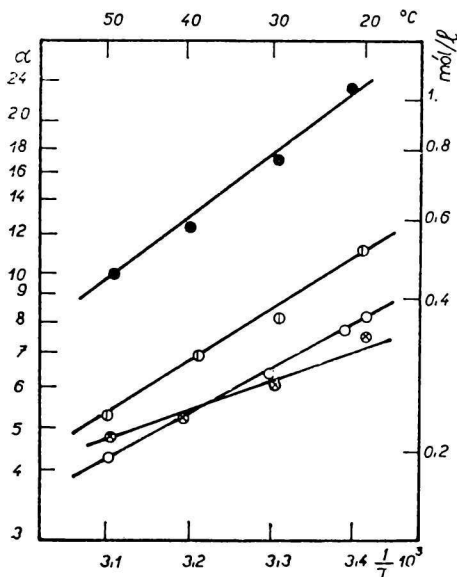
* V tomto úseku práce spolupracovali J. Zvach a Št. Takáč, pracovníci Výskumného ústavu káblov a izolantov.



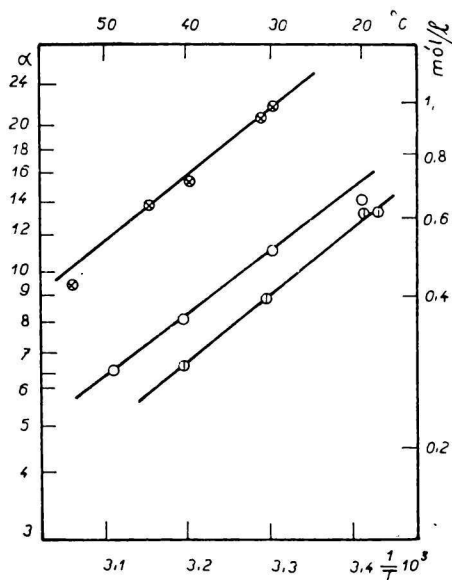
Graf 1. Závislost rozpustnosti trifluorchlóretylénu od teploty v: ● nitrobenzéne, ○ benzéne, ● metylbenzéne, ○ 1,3-dimetylbenzéne, ⊕ 1,3,5-trimetylbenzéne.



Graf 2. Závislost rozpustnosti trifluorchlóretylénu od teploty v: ⊕ chloroforme, ○ trichlóretyléne, ○ tetrachlóretyléne, ● tetrachlórmetané.



Graf 3. Závislost rozpustnosti trifluorchlóretylénu od teploty v: ○ 1,2-dichlóretáne, ○ pentachlóretáne, ⊕ 1,2-difluór-1,1,2,2-tetrachlóretáne.



Graf 4. Závislost rozpustnosti trifluorchlóretánu od teploty v: ⊕ dibutylftaláte, ○ acetofenóne, ○ α-fluórnaftaléne, ● n-butylacetáte.

zostrojíme priamku (v súradniciach: množstvo pridaného rozpúšťadla proti množstvu absorbovaného trifluórchlóretylénu), z ktorej odčítame neredukovaný objem trifluórchlóretylénu, absorbovaný 1 ml rozpúšťadla za danej teploty.

Výsledky merania

Závislosť rozpustnosti plynu pri konštantnom tlaku plynu vyjadruje reakčná izobara [5].

$$\frac{d \ln \alpha}{d T} = \frac{q_s^d}{RT^2},$$

kde α je Bunsenov absorpčný koeficient (na 0 °C a 760 mm Hg redukovaný objem plynu, pohltý objemovou jednotkou rozpúšťadla pri parciálnom tlaku plynu rovnom 760 mm Hg), q_s^d diferenciálne rozpúšťacie teplo pre jeden mól plynu v nasýtenom roztoku R plynová konštanta a T absolútna teplota.

Ak q_s^d považujeme za konštantu, vzťah pre izobaru možno upraviť v zjednodušený integrovaný tvar

$$\log \alpha = - \frac{q_s^d}{2,303 RT} + \text{konšt.}$$

a závislosť rozpustnosti trifluórchlóretylénu od teploty možno zobraziť priamkou v sústave súradníc: $\log \alpha$ proti hodnote $\frac{1}{T}$.

Pri našom odčítaní absorbovaného trifluórchlóretylénu a prepočítaní na redukovaný objem dostávame koeficient absorpcie λ , ktorý predstavuje objem plynu (redukovaný na 0 °C a 760 mm Hg), pohltý objemovou jednotkou tekutiny pri celkovom tlaku (parciálny tlak trifluórchlóretylénu + parciálny tlak pár rozpúšťadla + parciálny tlak vodných pár nasýteného roztoku kuchynskej soli), ktorý sa rovná barometrickému tlaku.

Za predpokladu, že Henryho zákon platí i pre trifluórchlóretylén, možno koeficient absorpcie α vypočítať z hodnoty odčítanej v plynových byretách tak, že vykonáme len teplotnú redukciiu (0 °C) absorbovaného plynu, bez redukcii z parciálneho tlaku trifluórchlóretylénu na tlak 760 mm Hg.

Pred prepočítaním neredukovaného objemu na redukovaný objem pripočítavali sme k neredukovanému objemu 1 ml trifluórchlóretylénu, odpovedajúci vytlačenému objemu pridaním 1 ml rozpúšťadla.

Výsledky meraní zobrazili sme do 4 grafov. Nezaradili sme do nich údaje rozpustnosti trifluórchlóretylénu v 1,1,2,2-tetrabrometáne (α pri 30 °C rovná sa 1—2; usporiadanie prístroja je nevhodné pre zlé rozpúšťadlá) a v 1,1,2-trifluór-1,2,2-trichlórétáne (α pri 10 °C rovná sa 47).

Súhrn

Rozpustnosť trifluórchlóretylénu v rade rozpúšťadiel (benzén, metylbenzén, 1,3-dimetylbenzén, 1,3,5-trimetylbenzén, nitrobenzén, acetofenón, dibutyl-ftalát, butylacetát, α -fluórnaftalén, chloroform, tetrachlórmetán, trichlór-etylén, tetrachlóretylén, pentachlórétán, 1,2-dichlórétán, 1,2-difluór-1,1,2,2-tetrachlórétán, 1,1,2,2-tetrabrométán) bola určovaná metódou, založenou na nasycovaní tečúceho kvapalinového filmu rozpúšťadla trifluórchlóretylénom,

pričom sa meral absorbovaný objem plynu. Rozpustnosť trifluórchlóretylénu je udaná Bunsenovými absorpčnými koeficientmi α a je graficky zobrazená v systéme súradníc: $\log \alpha$ proti $\frac{1}{T}$.

РАСТВОРИМОСТЬ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

МИЛАН ЛАЗАР

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Выводы

Растворимость трифторхлорэтилена в ряде растворителей (бензен, метилбензен, 1,3-диметилбензен, 1,3,5-триметилбензен, нитробензен, ацетофенон, дибутилфталат, бутилацетат, фторнафталин, хлороформ, тетрачлорметан, трихлорэтилен, тетрачлорэтилен, пентачлорэтан, 1,2-дихлорэтан, 1,2-дифтор, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,1,2,2-тетрабромметан) была определена методом, основанном на насыщении текущего жидкого фильма растворителя трифторэтиленом и проведено измерение абсорбированного объема газа (1,2). Растворимость трихлорэтилена дана абсорбционным альфа-коэффициентом Бунзена и изображена системой координат: лог. альфа против $\frac{1}{T}$.

Получено в редакции 30/IX 1954

DIE LÖSLICHKEIT DES TRIFLUORCHLORÄTHYLENS IN EINIGEN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

MILAN LAZÁR

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Löslichkeit von Trifluorchloräthylen in der Reihenfolge der Lösungsmittel (Benzol; Methylbenzol; 1,3-Dimethylbenzol; 1,3,5-Trimethylbenzol; Nitrobenzol; Acetophenon; Dibutylphthalat; Butylacetat; α -Fluornaphtalin; Chloroform; Tetrachlormethan; Trichloräthylen; Tetrachloräthylen; Pentachloräthan; 1,2-Dichloräthan; 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetrachloräthan; 1,1,2,2-Tetrabromäthan) wurde mittels einer Methode bestimmt, die gegründet ist auf die Sättigung eines fließenden Flüssigkeitsfilmes des Lösungsmittels mit dem Trifluorchloräthylen und auf die Messung des absorbierten Gasvolumens (1, 2).

Die Löslichkeit des Trifluorchloräthylens wird angegeben durch die Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten α und wird graphisch veranschaulicht in einem Koordinatensystem: $\log \alpha$ gegen $\frac{1}{T}$.

In die Redaktion eingelangt den 30. IX. 1954

LITERATÚRA

1. Morrison T. J., Billet F. J., chem. Soc. (London) 1948, 2033—2035.
2. Macháček Z., Láníková J., Chem. Listy 48, 276—279 (1954).
3. Organic Syntheses 1, New York 1948, 341.
4. Organic Syntheses 2, New York 1947, 295.
5. Brdička R., Základy fyzikální chemie, Praha 1952, 306.

Došlo do redakcie 30. IX. 1954