

lasový roz'ok čistiť chemicky a za tepla až po predchádzajúcom separovaní. Keď sa nepodarí radikálne snížiť množstvo usadeniny, musí sa melasa, obsiahnutá ešte v usadenine, využiť vykvasením na liah.

### S ú h r n .

Predložená práca zaoberá sa upotrebitelnosťou trstinovej melasy na výrobu pekárskeho droždia. Aby sa zistili optimálne podmienky pre čírenie melasových sladín, skvasiteľnosť melasy, stráviteľnosť v melase obsiahnutého dusíka a obsah vzrastových látok v melase, previedol sa rad laboratórnych pokusov. Zistili sme, že čírenie sladín, pripravených z trstinovej melasy, je obťažné a že i obsah pre kvasnice stráviteľného dusíka je nízkv. Zato obsah vzrastových látok je asi rovnaký ako v melase repnej. Na základe týchto predbežných výsledkov uskutočnili sme 3 prevádzkové pokusy, ktoré dokázaly, že za určitých opatrení možno i z melasy trstinovej vyrábať kvalitné pekárske droždie.

**Z chemicko-technologického a mykologického laboratória, národného podniku: Stredoslovenský kvasný priemysel, Trenčín.**

### L i t e r a t ú r a

1. Chemická technologie, odd. IV. Rafinace cukru a obchod cukrem (str. 433.)
2. Teyssler-Kotyška: Techn. slovník naučný, díl III.
3. Listy cukrovarnické 66 (1949—50). Referát o výrobě trstinového cukru v Casa Grande.
4. M. P. Gandhi: „The Indian Sugar Industry“
5. Dr. W. Kilp: „Einwirkung von Asche und Glucose auf die Alkoholausbeute von Rohrzuckermelassen“ Brenneri Zeitung, 49 Jg. No. 2046, 28. IX. 1932.
6. V. Stuchlík: „O význame vzrastových látok vo výžive pri výrobe droždia“. Technický obzor slovenský, roč. VI. č. 1. Bratislava, január 1942.
7. Ing. F. Isajev a Ing. J. Laník: „Srovnání krmné hodnoty melasy trstinové (egyptské) s krmnou hodnotou melasy repné“. Sborník Čs. t. Z., 107 Shorové zasedání v Praze 11. XI. 1949. Str. 664.

## Konduktometrické stanovenie $WO_4$ ”

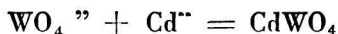
IVAN JEZO

Kyselina wolframová a mnohé jej soli sa často používajú pri identifikácii a izolácii rozmanitých alkaloidov. Pritom je často dôležité zistiť, koľko sa z použitého činidla na príslušnej reakcii zúčastnilo alebo či vôbec toto činidlo vstúpilo do reakcie. Javí sa potom potreba uskutočniť spoľahlivé, kvantitatívne stanovenie kyseliny wolframovej za celkom zvláštnych experimentálnych podmienok.

Pri niektorých prácach tohto druhu sme sa ocitli pred úlohou spohľadlivého stanovenia  $\text{WO}_4^{2-}$  aniónu a mohli sme konštatovať, že pri doterajšej bohatosti analytických metód nie je ešte popísaná metóda konduktometrická. Pokúsili sme sa preto nájsť pracovné podmienky, za ktorých by bolo možné stanoviť wolframový anión konduktometricky.

Tak isto ako pri potenciometrickej titrácii srážacej, treba i tu nájsť vhodný kation, ktorý s wolframovým aniónom dáva nerozpustnú sráženinu. Je známe, že z roztokov rozpustných wolfranov možno vylúčiť kyselinu akýmkoľvek prvkom, tvoriacim slabú zásadu, napr. Cu, Ag, Be, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ti, Fe, Tl, Pb, Ni, Co, Mn, Bi, Th, U a pod. Z týchto prvkov, ako možno v literatúre nájsť, používa sa len Hg, Pb, Ba, a Cu pri analytickom, a to gravimetrickom a potenciometrickom stanovení wolframu. Väčšina ostatných vyššie uvedených prvkov vytvára voluminózne sráženiny, ktorých povrchová absorpcia je mohutná a preto odstránenie adsorbovaných látok je pri vázkovom stanovení zdĺhavé. Tieto sráženiny majú niekedy snahu vylúčiť sa v koloidnej, gelovitej forme a z veľkého povrchu takto vzniknutej látky nemožno adsorbované látky už vôbec odstrániť. Uvedené závady pôsobia rušivo i pri konduktometrickej titrácii jednak zanášanim povrchu elektród, jednak snižovaním pohyblivosti iónov.

Hoci sme si boli vedomí týchto ťažkostí, pokúsili sme sa nájsť anorganické činidlo uvedenému účelu vhodujúce a súčasne vypracovať pracovné podmienky konduktometrickej titrácie. Najvýhodnejším z anorganických činidiel sa ukázaly kadmnaté soli, ktoré tvoria s wolframovým aniónom sráženinu podľa reakcie



Pri prevádzaní konduktometrickej titrácie treba zachovávať tieto podmienky:

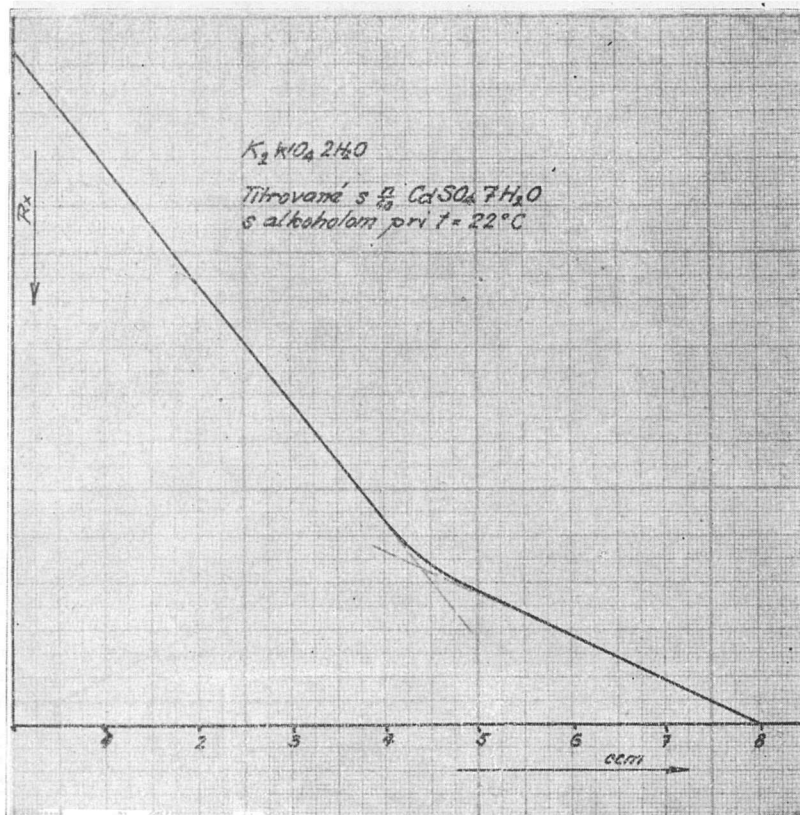
1. kadmnatá soľ ako dráždidlo môže byť len nepatrne hydrolyzovaná.
2. pH roztoku musí byť 6,8 — 7,
3. wolfram nemá byť v roztoku v podobe sódnej soli, pretože pohyblivosť  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cd}^{2+}$  iónu je skoro rovnaká; výhodné je použiť soli Li, K, Rb alebo Cs,
4. prítomnosť voľného amoniaku ruší,
5. roztokom treba intenzívne miešať, aby sa elektródy nezaplietli vylúčenou sráženinou.

Ako titračné činidlo je najvýhodnejšie použiť síran kadmnatý, pretože je zo všetkých solí kadmia najmenej hydrolyzovaný. Použitím iných solí, napr. octanu, chloridu, dusičnanu atď., dostanú sa také krivky, u ktorých nemožno jednoznačne určiť dve také týčnice, v ktorých priesečníku by bol ekvivalentný bod.

Prítomnosť voľného amoniaku ruší a stanovenie nie je vhodujúce ani vtedy, ak je wolfram prítomný v podobe amónnej soli, pretože nastáva tvorba komplexných solí typu  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_x^{2-x}$  kde  $x = 1 - 6$ .

Ďalej je výhodné ku skúmanému roztoku pridať alkohol (najlepší pomer je 8 : 1), lebo sa tým sníži rozpustnosť srazeniny a teda oblúkovitý prechod jednej vetvy v druhú sa skrúti. Keď sa pracuje bez prídavku alkoholu, treba teplotu pri meraní zvýšiť na 40 — 50° C (zamedzenie tvorby koloidálnej formy).

### Diagramy.



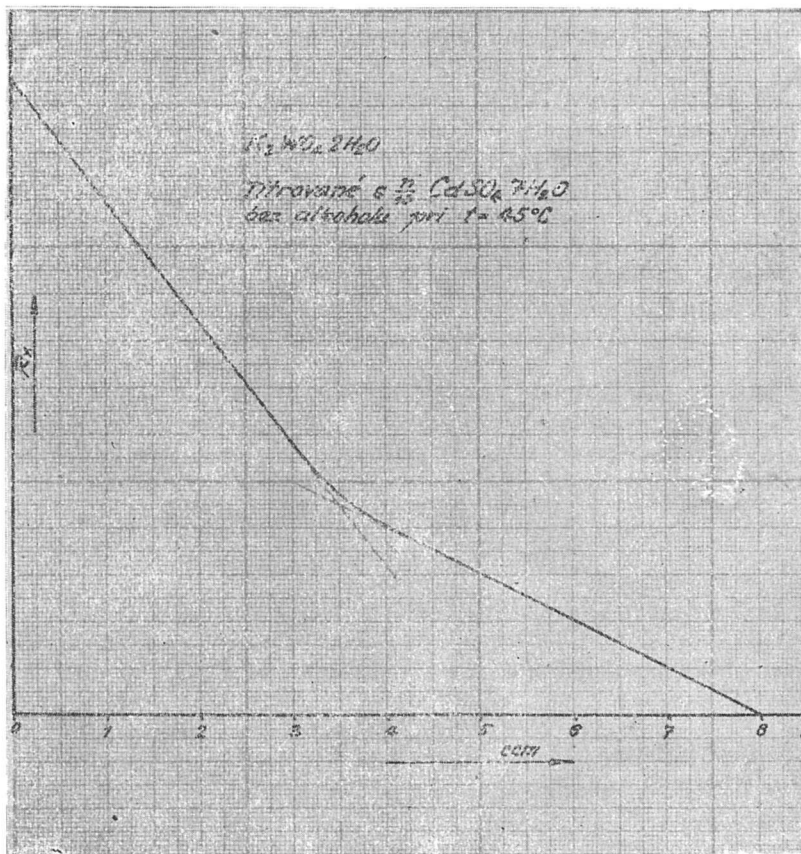
Pokusy konduktometrického stanovenia kyseliny wolframovej umožnili zistiť disociačný stupeň roztokov  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ , ekvivalentovú vodivosť týchto roztokov, pohyblivosť  $WO_4^{2-}$  iónu a konečne rozpustnosť srazeniny  $CdWO_4$  vo vode.

Ekvivalentová vodivosť roztokov wolframanu sódného pri 20° C je pre

1	n roztok	=	34,96
0,1	n roztok	=	59,52
0,01	n roztok	=	73,53

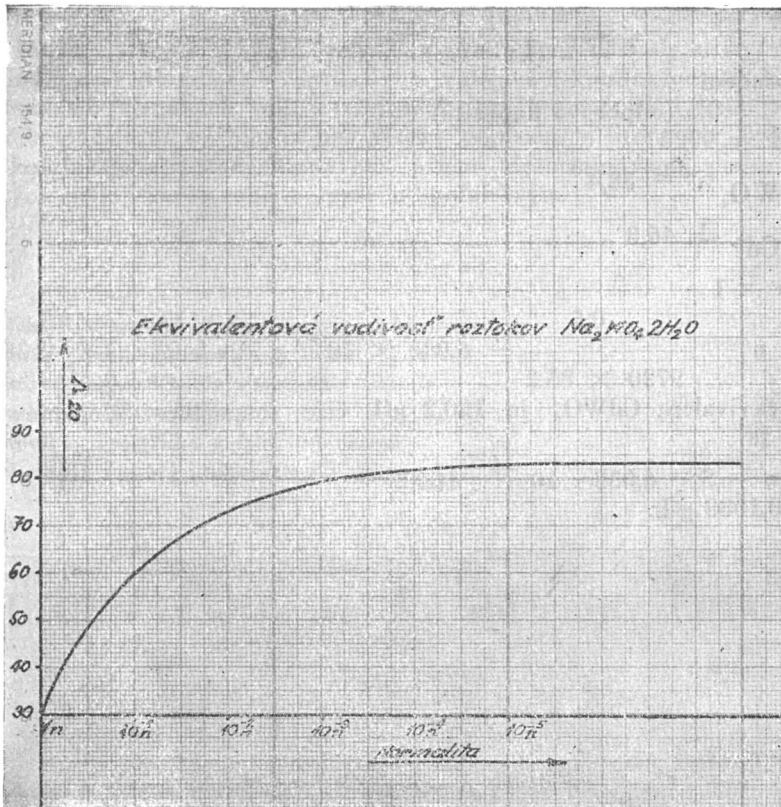
0,001 n roztok	=	79,36
0,0001 n roztok	=	81,25
nekonečné zriedenie	=	82,50

Hodnota pre nekonečné zriedenie je zistená grafickou extrapoláciou.



Z toho pre disociačný stupeň vychádzajú hodnoty pre

1	n roztok	$\alpha =$	42,38%
0,1	n roztok	=	72,15%
0,01	n roztok	=	89,13%
0,001	n roztok	=	96,19%
0,0001	n roztok	=	98,48%
nekonečné zriedenie		=	100,00%



Podľa známeho vzťahu

$$\alpha = \frac{\Lambda_{20}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{\Lambda_{20}}{L_{\text{Na}^{\cdot}} + L_{1/2}\text{WO}_4^{\cdot\cdot}}$$

je  $\Lambda_{\infty} = L_{\text{Na}^{\cdot}} + L_{1/2}\text{WO}_4^{\cdot\cdot}$

takže  $L_{1/2}\text{WO}_4^{\cdot\cdot} = \Lambda_{\infty} - L_{\text{Na}^{\cdot}}$

čiže po dosadení hodnôt pri 20° C má pohyblivosť  $\text{WO}_4^{\cdot\cdot}$  aniónu hodnotu

$$L_{1/2}\text{WO}_4^{\cdot\cdot} = 82,5 - 44,1 = 38,4/20^{\circ}\text{C}.$$

Pretože je

$$\Lambda = \frac{\chi}{\eta}$$

a ďalej

$$\chi = \eta \cdot \alpha (L_{\text{K}} + L_{\text{A}})$$

možno ekvivalentovú koncentráciu  $\eta$  nasýteného roztoku

$\text{CdWO}_4$  vypočítat podľa vzťahu

$$\eta = \frac{\chi}{\alpha (L_K + L_A)} = \frac{C}{\alpha \cdot R (L_K + L_A)}$$

po dosadení

$C = 0,5$  (odporová kapacita)

$R = 9720$

$L_{1/2\text{WO}_4} = 38,4$

$L_{1/2\text{Cd}^{2+}} = 46,8$

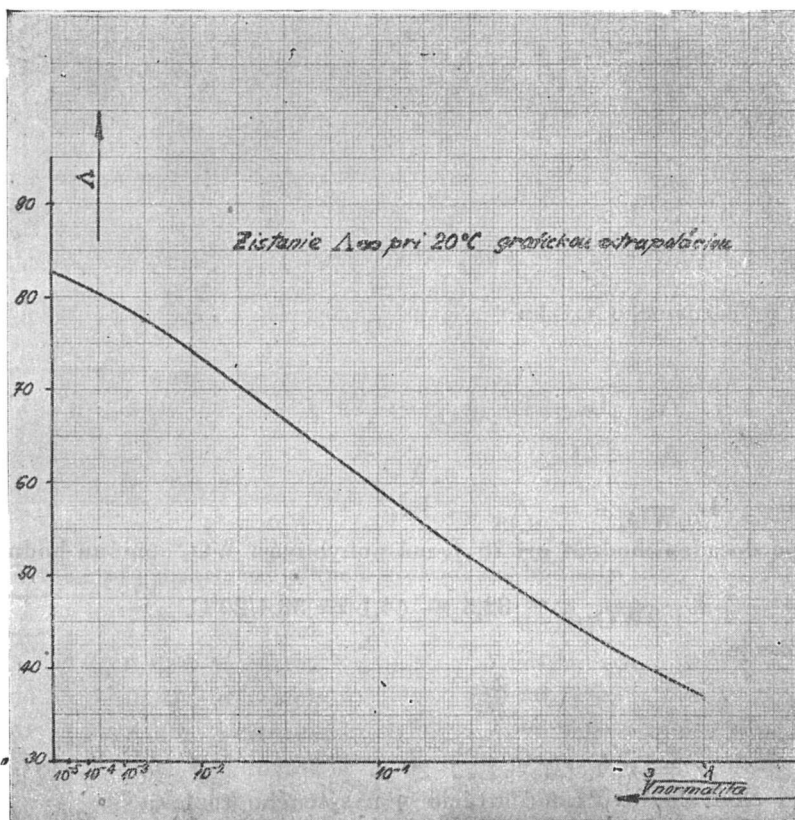
$\alpha = 1$

je  $\eta = \frac{0,5}{9720 \times 85,2} = 6,038 \times 10^{-7} \text{ g ekv./ccm}$

Gramekvivalent  $\text{CdWO}_4$  je 180,2 g/l, čiže rozpustnosť slúčeniny pri 20° C je

$$1000 \eta = S = 6,038 \cdot 10^{-4} \cdot 180,2$$

$$S = 0,1088 \text{ g/L.}$$



## S ú h r n .

Kademnaté soli málo hydrolyticky rozštiepené ukázaly sa byť veľmi vhodným srážadlom pre kvantitatívne, vážkové i konduktometrické stanovenie wolframových solí. Treba však konštatovať, že i keď je táto metóda podstatne rýchlejšia než všetky popísané v literatúre, vyžaduje pri konduktometrickom stanovení prísne determinované podmienky, ktorých nedodržanie robí meranie nespoľahlivým.

### L i t e r a t ú r a :

Votoček: Anorganická chemie — Organická chemie

Traedwell: Handbuch der analytischen Chemie

Fresenius: Zeitschrift für analytische Chemie

Beckurts: Die Massanalyse

Baborovský: Teoretická a fyzikálna chemie

Mitscherlich: Journal praktischer Chemie

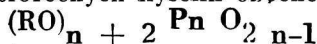
## Insekticídne organické slúčeniny fosforu

VILIAM TICHÝ

Organická chémia fosforu prekonala pomalý vývoj okrem biochémie fosforylácie, ktorá sa zaoberá vo veľkej miere reakciami anorganických fosfátov v metabolických pochodoch. Pionierska práca Aug. Michaelisa (1), uverejnená pred rokom 1903, týkala sa hlavne aromatických a alifatických fosfinov, avšak v ďalšom príspevku o 12 rokov neskoršie Michaelis (2) sa zaoberá už niektorými fosfinoxydmi. Tieto Michaelisove práce nepochybne povzbudily Schradera k uskutočneniu systematického prieskumu organofosforových slúčenín, v priebehu ktorého boli objavené látky prekvapujúcej fyziologickej účinnosti. V Bios Final Reporte 714 priznáva Schrader, že bez základných prác, uskutočnených Michaelisom, nebol by mohol dosiahnuť také veľké úspechy. Michaelis predvídal, že v anorganicko-organickej doméne fosforu sa dajú očakávať ešte väčšie možnosti a napísal: „I keď v prítomnom čase nie sú zjavné nijaké zvláštne možnosti, má tento odbor, a o tom som pevne presvedčený, budúcnosť, ktorá iste prekoná i jeho veľkú minulosť“.

**Insekticídne organické fosfáty môžeme rozdeliť do niekoľkých hlavných skupín:**

1. alkylestery polyfosforečných kyselín obecného vzorca



kde R značí alkyl napr.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  a i.