

**INTERFEROMETRISCHE KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN VON
BLEI IN DER LUFT DAS VON DEN AUSBLASRÖHREN DER
DXRAUTOMOBILE**

Simka Petrovska, Todor Todorovski und M. Kalpakdzian

Facultet für Chemie, Universität „Kiril und Metodij“ — Skopje

Mehrere Ione von Schwermetallen verschnellern die Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein. Mechanismus der oben denannten Reaktion welche mit Blei ionen katalysiert wird, ist sehr kompliziert und stellt eine Reaktion des zweiten Grades vor. Die interferometrische Methode giegt uns die Möglichkeit dass man die Effekt von einzelnen Reaktionen mit der Auswahl von entsprechenden referenten Lösungen verfolgen kann. Die Experimente wurde bei der Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ausgeführt.

Auf diese Art kann man Blei im Bereich von $1 \cdot 10^{-8}$ M bis $1 \cdot 10^{-10}$ M mit einem maximalen relativen Fehler von $\pm 4,3\%$ mit Sicherheit bestimmen. Die Konzentration von bestimmenden Blei bei unseren Untersuchungen hängt von seinen Inhalt in der luft ab, die durch die Ausblasröhre von den Automobile in Skopje bedingt ist.

EINLEITUNG

Die Reaktionsfähigkeiten von vielen Liganden verändern sich wesentlich bei der gegenseitigen Einwirkung von Ionen auf Metall. Besonders interessant ist die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion der Alkalhydrolyse von Estern auf Aminosäueren in Gegenwart von einigen Schwermetallen Cu, Cd, Zn, Hg und Pb (1, 2). Eine von den Ursache dieser Verschellerung ist die Erscheinung von der komplexen Verbindung zwischen untersuchungen und den Metallionen welchen sich mit den Atomen von N, O, und S beziehungsweise mit der Amino-Karbolnil oder Sulphydrilgruppe verbinden. Die Treibenenergie bei der Darstellung des Koordinationskomplexes ist der starrke elektrophyle Charakter vom Metall und dieser Vergang rezultiert zum formieren von 5 oder 6 Gleder Helatenringe. Diese Veränderung der Einteilung der elektronischer Dichte in den Estermolekülen bei der Komplexenbildung bedingt das leichtere Spalten der Bindung während der Hydrolyse

Es wurde festgestellt, dass die Ionen von Cd und Zn die Schnelligkeit der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein bedingen und die Schnelligkeit dieser Reaktion linear von der allgemeinen Konzentration des gegebenen Metall in der Lösung abhängt (3). Während die Ionen von Hg und besonders die von Pb mit einer ausgesprochenen Fähigkeit zum komplexieren charakterisiert sind und deshalb besser als andere zweivalenten Ionen von Schwermetallen die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein vergrößern.

Bei der Hydrolyse von aminosäuren Ester in der Gegenwart von Pb Ionen giebt die Entwicklung von dem Metall-Esterkomplex eine Säure, welche eine grössere Affinität gegen OH- Ionen als der aminosäure Ester hat. Produkt dieser Säure -Alkal-Neutralisation ist instabil und einer schnelleren Dekomposition der Endprodukte untergeben.

Im Fallen, dass das Estermolekul neben α - Aminogruppe noch eine andere Gruppe an welche sich der Metallion binden kann enthält bekommt man einen Reaktionsgegner welcher in der Möglichkeit ist die Konzentration vom gesuchten Komplex zu reduzieren. Cysteinmethylester ist ein Beispiel für diesem Typ vom Inhibitor der Esterhydrolyse.

Der Formierungsprozess von dem Metallkomplex schliesst die Addition der freien Base des aminosäuren Ester ein. Doch man kann ganz genau sehen, dass bei pH, welcher genug gross ist dass er eine genügende Konzentration der freien Base bedingt die Lösung von zweivalenten Metallion und aminosäuren Ester eine Serie von den Metallkomplexen von folgenden Typ enthalten wird.

In Verbindung des oben genannten war für uns vom grossen Interesse die Detailuntersuchungen von der Kinetik und Beteiligung von jeder der Komponente in dem Mechanismus der Reaktion. Es ist bekannt dass die kinetischen Analysenmethode sehr genau und präzise sind. Deswegen wurde der versuch gemacht, die Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein welche mit Bleiionen katalisiert wird auch als kinetische Methode auszuführen, um die Submikromengen von Blei in Luft verursacht von Ausblasröhren der Motorfahrzeuge zu bestimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die gesamten Untersuchungen wurde am Interferometer vom Typ Zeiss ausgeführt, an welchen man alle Veränderungen die im System entstehen beziehungsweise alle Veränderungen des Refraktionsindex verfolgen kann.

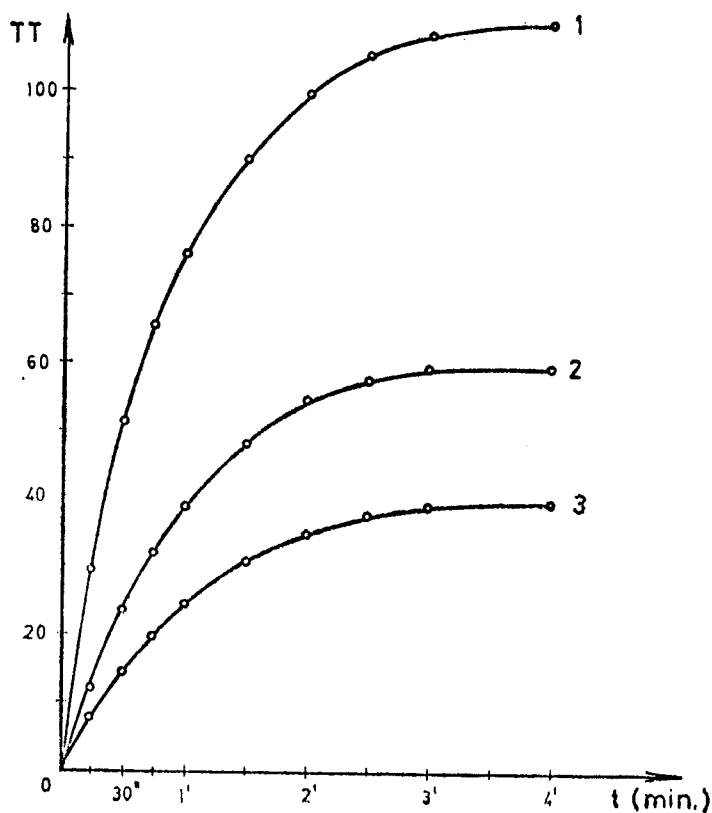
Bei diesem kinetischen Untersuchungen wird die interferometrische Küvette von 40 mm Länge benützt. Die Lösungen in der Küvette wurden mit einem elektrischen Rührer, dessen Geschwindigkeit 80—100 Drehungen in der Minute beträgt. Die Messungen wurden bei der Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ bei Benützung von Ultrathermostat ausgeführt.

In Anbetracht der niedrigen Konzentration der untersuchten Substanz wurde sehr grosse Sorgfalt an die Reinigkeit der Reagense, Laborglass

und destilliertes Wasser gegeben. Das Wasser welches benützt wurde, wurde destilliert, demineralisiert und wiederholt in Quarzglas destilliert.

Die nötigen Reagenze wurde aus den p. a. Substanzen der Firmen Merck und Fluka hergestellt.

Die Hauptlösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ war $1 \cdot 10^{-3}$ M und ihre Standardisation wurde komplexometrisch in Gegenwart vom Indikator Xylenorange ausgeführt. Mit Verdünnungen dieser Lösung wurde die notwendigen Konzentrationen von 10^{-3} bis $1 \cdot 10^{-10}$ M erhalten. Die Standardlösung von NaOH war 0,4M. Die Standardlösung von Äthylester-Cysteinchlorhydrat war 0,01M und muss unmittelbar vor jedem Versuch frisch hergestellt werden, da sie sonst einer Hydrolyse untergeben ist.



1. Bild 1 Interferometrische kinetische Kurven für Alkalihydrolyse von Aethyl-ester von Cystein, die mit Blei Ionen katalysiert wurden $T=25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Kurven: 1 frisch vorbereitete Lösung

2 Lösung vorbereitet vor 3 Tagen

3 Lösung vorbereitet vor 7 Tagen

5 Годишен зборник

Bei der Verfolgung der Geschwindigkeit der Summarreaktion wurde als Referenzlösung redestilliertes Wasser gebraucht, doch bei den Untersuchungen des Einflusses von den einzelnen Komponenten die entsprechenden Lösungen. Dass man Effekte von einer Komponente ausführt, wurden in die untersuchte Lösung alle Substanzen und in den anderen Teil der Küvette (referente Lösung) alle Komponenten ausser der Einen, von welcher Effekt untersucht wird zugesetzt.

Die Reaktion wurde 4—5 Minuten betrachtet und die Werte alle 15 beziehungsweise alle 30 Sekunden abgelesen. Die Ablesungswerte sind am Diagramm dargestellt wo an der Abszisse die Reaktionszeit und an der Ordinate die korrigierte Werte der Mikroschraube verzeichnet sind.

Die angegebenen Kurven am Bild 1 zeigen dass sich die grössten Veränderungen dann melden, wenn man frisch hergerichtete Lösung von Äthylester benützt. Die Kurven 2 und 1 wurden mit dem Gebrauch von Äthy-

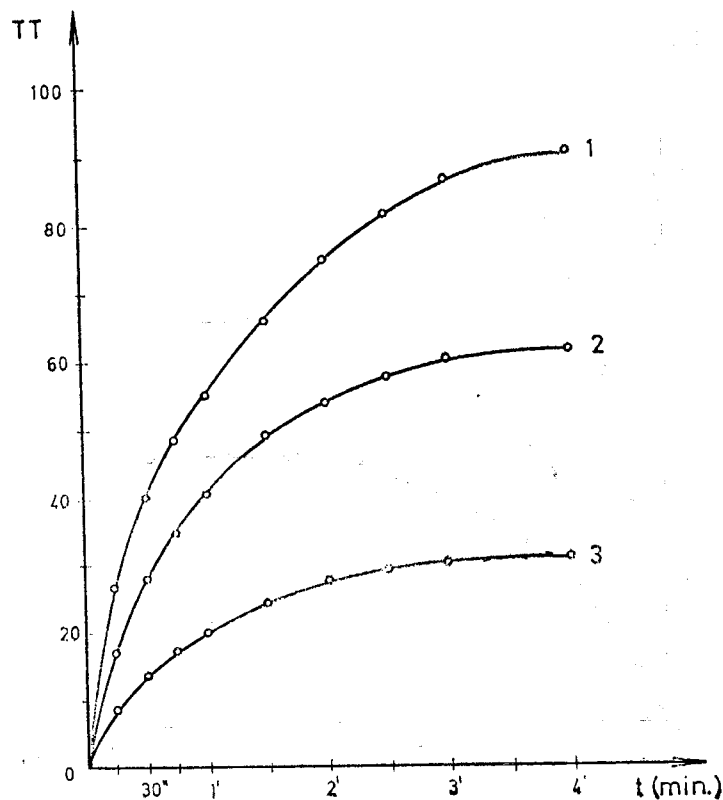


Bild 2. Kinetische Kurven von vereinzelten Effekten bei der Reaktion der Alkalihydrolyse von Äthyl-ester von Cystein die mit Bleiionen katalysiert wurden $T=25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

- Kurven: 1 Effekt der Base bei Hydrolyse von Äthyl-ester von Cystein
 2. Effekt von Bleiionen
 3. Gesamteffekt von NaOH und Pb Ionen

lester des Cysteins bekommen welcher vor 3 Tagen hergerichtet wurde. Als Resultat von diesem Experiment kann man beschliessen, dass man die Lösung von Äthylester des Cystein unmittelbar vor jedem Experiment hergestellt muss

Die Kinetischen Kurven auf dem Bild wurden mit dem Gebrauch, wie auch alle folgenden Versuch, von 0,5 ml 0,4 M Lösung von NaOH und 1,0 ml 0,01M Lösung von Äthylester des Cysteins bekommen. Die Kurven 1 wurde als Resultat von der Hydrolyse des Äthylester von Cystein in alkalischen Medium erhalten wo als referente Lösung redestillirtes Wasser benötigt wird. Die kinetische Kurve (2) ist das Resultat der Reaktion zwischen Äthylester des Cystein, Blei und redestillirtem Wasser wo als Referentmittel Äthylester des Cysteins und Wasser gebraucht. Das heisst, dass wäre der Effekt von Blei in dieser Reaktion. Der gesamte Effekt von der Base und dem Blei ist mit der kinetischen Kurve (3) gezeigt, in diesem Fall ist der Effekt der Hydrolyse auf Äthylester des Cystein auf diese Art ausgeschlossen, dass man

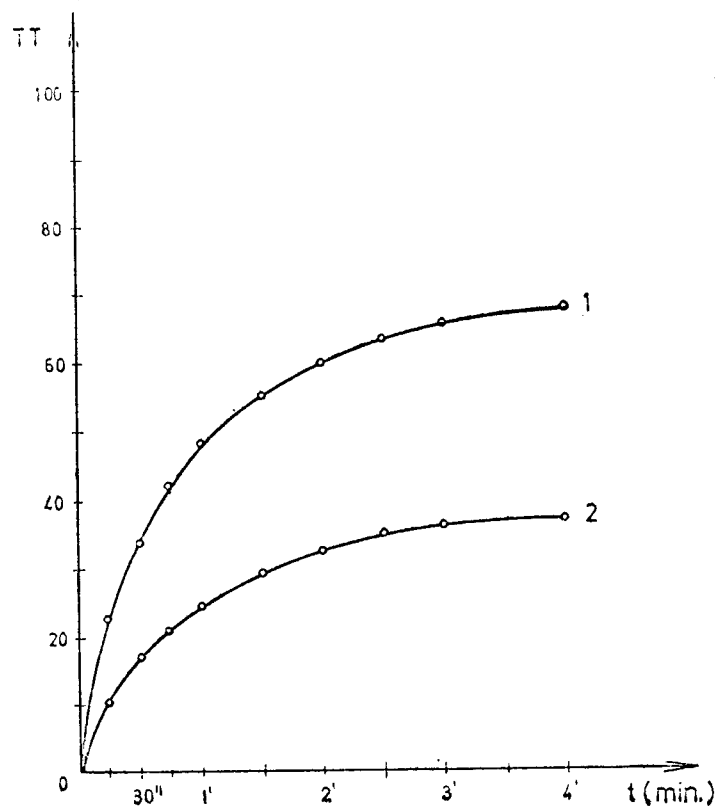


Bild 3 Kinetischen Kurven von Pb und NaOH bei der katalytischen Reaktion der Alkalihydrolyse von Aethyl-ester von Cystein

1. Pb-Effekt
2. NaOH — Effekt

auch in die Referentkammer von der Küvette die gleiche Menge von Äthylester des Cystein.

Der Effekt nur von NaOH, beziehungsweise nur von Blei Bild 3 wurde auch in diesem Fall bekommen wenn im untersuchten Teil der Küvette die Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein welche mit dem Bleiionen kataliziert wurde, stattfindet und in dem Referentteil der Küvette sich alle Komponenten welche in der Reaktion mitwirken ausser NaOH oder Blei befinden.

Von den kinetischen Kurven welche auf den Bildern (2) und (3) gezeigt sind kann man feststellen, dass alle Komponenten in gleicher Richtung auf die Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein in der Gegenwart von Bleiionen einwirken. Deshalb ist es am besten als Referentlösung in folgenden Versuchen redestilliertes Wasser zu gebrauchen. Auf diese Art wurde die kinetische Kurve am Bild (4) erhalten, an welcher man die grössten Veränderungen der korrigierten Werte von Mikroschraube verfolgen kann.

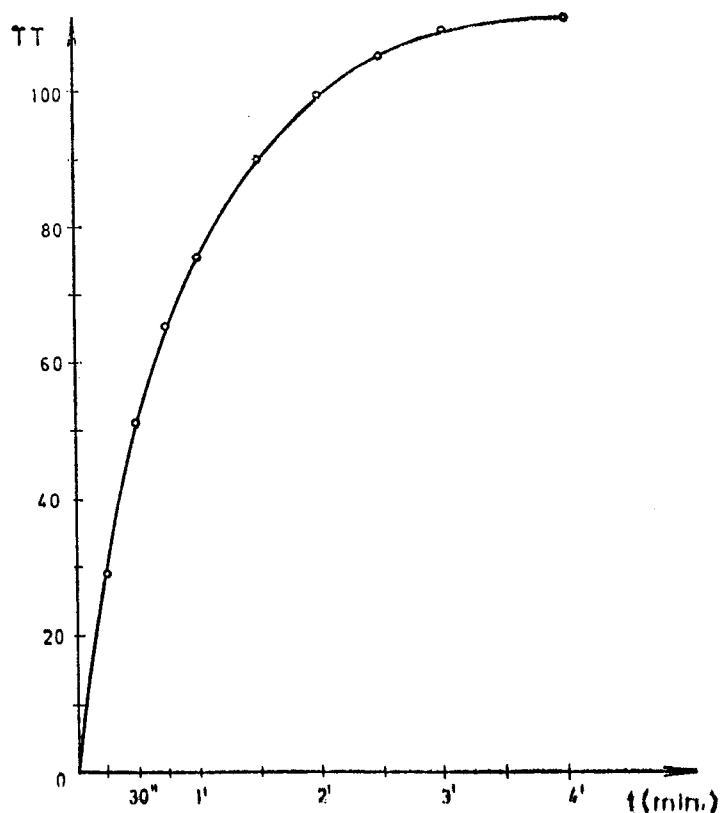


Bild 4 Interferometrische kinetische Kurven der katalysierten Reaktion der Alkalihydrolyse von Äthyl-ester von Cystein mit referent destillierten Wasser $T=25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Bei allen kinetischen Kurven die gezeigt wurde ist die Konzentration der Bleiionen $1 \cdot 10^{-3}$ M. Dass man ausrechnen könnte für wie grossen Bereich der Konzentration von Blei ist diese Reaktion möglich wurde folgende Untersuchungen welche auf dem Bild (5) gezeigt sind ausgeführt.

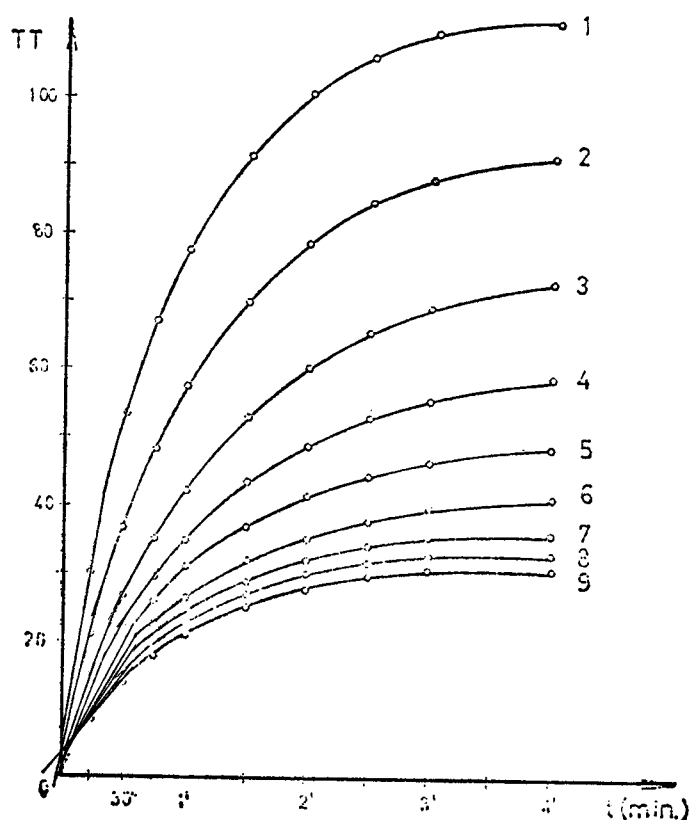
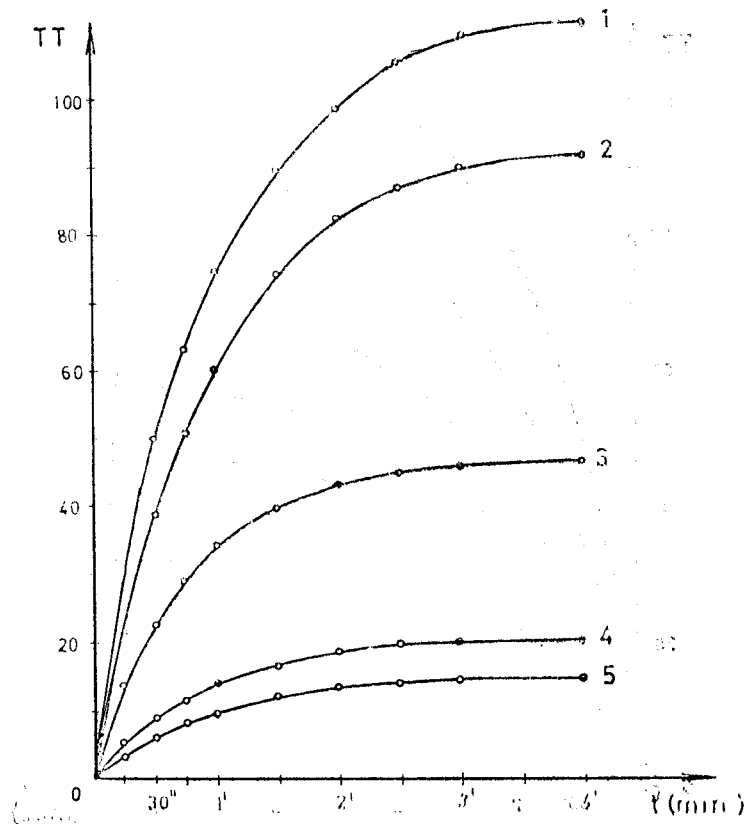


Bild 5 Interferometrischen kinetischen Kurven der Alkalihydrolyse von Aethyl-ester von Cystein bei verschiedenen Konzentrationen:

Die kinetischen Kurven wurden bei der Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein welche mit Bleiionen kataliziert wurde mit Gebrauch von verschiedenen Konzentrationen von Blei und welche zwieschen $1 \cdot 10^{-3}$ M bis $1 \cdot 10^{-3}$ M liegt, bekommen. Bei höheren Konzentrationen von Blei über $1 \cdot 10^{-10}$ M wurde eine Trübung bekommen und deswegen konnte man die Reaktion interferometrisch nicht weiter verfolgen. Bei Ionenkonzentrationen welche niedriger als $1 \cdot 10^{-10}$ M sind, nähern sich die kinetischen Kurven der kinetischer Kurve von der nicht katalizierten Reaktion, Dass bezeugt, dass die niederen Konzentrazion von Blei, niedriger von $1 \cdot 10^{-10}$ M fast nicht mehr

an die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein einwirken.

Mit Hilfe von Untersuchungen der Anhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde Resultate bekommen, welche auf dem Bild (6) dargestellt sind.

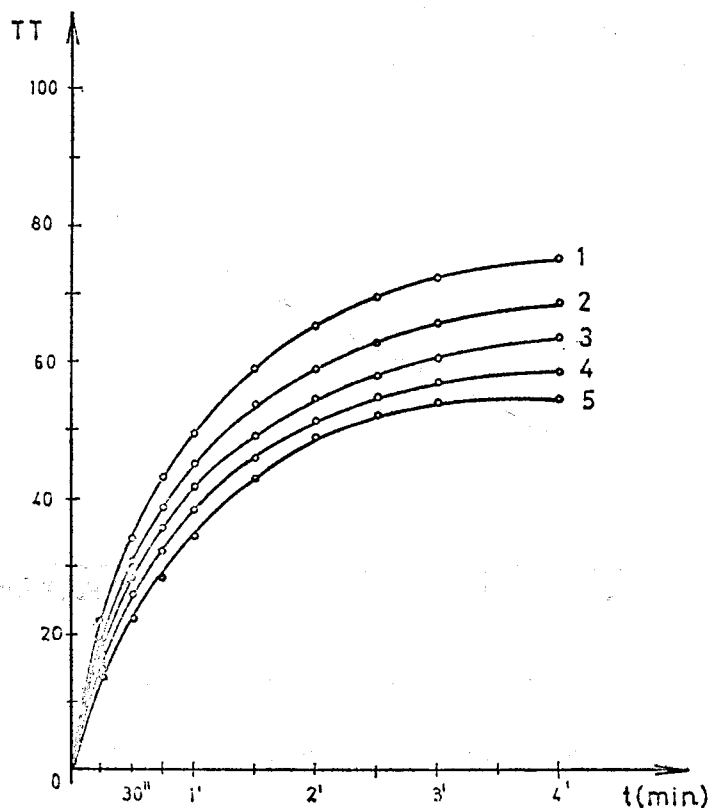


Kurven:

Bilden 6 Kinetische Kurven bei der Einwirkung der Temperatur auf die Zerfallgeschwindigkeit katalytischen Reaktionen der Alkalhydrolyse von Aethyl-ester von Cysteine.

Diese Kurve wurden bei der Reaktion der Alkalhydrolyse von Äthylester des Cystein in der Gegenwart von Bleiinen erhalten, dessen Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ M beträgt und bei welcher als Referenzlösung redestilliertes Wasser benötigt wurde. Da uns bekannt ist, von den Resultaten unserer bisherigen Untersuchungen in welchem Umgebungskreis sich die Bleikonzentration in der Luft, verursacht die Ausblasröhre der Automobile, bewegt, war unser

nächster Ziel einen Kalibrierungsdiagramm darzustellen. Deswegen wurden auf der Basis von bisherigen Versuchen bei Gebrauch von verschiedenen Konzentrationen des Katalysators kinetische Kurven erhalten. (Bild 7).



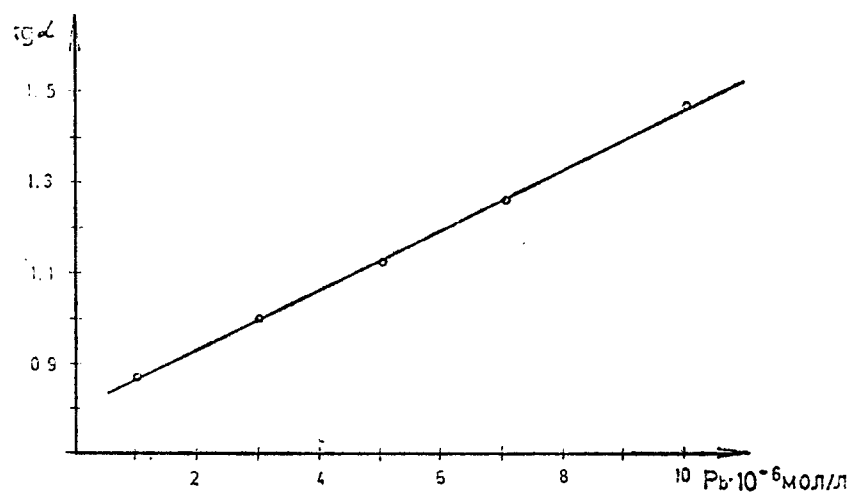
Kurven:

Bild 7 Kinetischen Kurven für Ueüberprüfung der Reaktion bei Blei-Konzentration von $1,0$ bis $10,0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

Die korrigierten Werte an der Mikroschraube sind bedeutend grösser, weil diese Versuche bei der optimalen Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ausgeführt wurden. Die graphische Tangensmethode benützend (7), wurde an der kinetischen Kurve am Bild 7 ein Kalibrierungsdiagramm konstruiert (Bild 8).

Das stellt uns die Gerade in den Koordinaten konstruiert: Die Konzentration der gegebenen Substanz—Tangens des Winkels auf die Abneigung der entsprechenden Kurve. Diesen Kalibrierungsdiagramm kann man zur Bestimmung der Konzentration von Blei in der Luft an vielen Strassenkreuzungen und Strassen in Mittelpunkt von Skopje, gebrauchen, welche eine Repräsentante der bestimmten Frequenz in dem Verkehr und in der Art von

Fahrzeugen ist. Gleichzeitig stellen sie auch einen bestimmten Gabarit vor. beziehungsweise die Breite von den Kreuzungen und Strassen, die Höhe von den Umgebungshäuser, Durchlüftung u. A. Das Material für die Luftprobe wurde auf der Bodenhöhe von 1,5 m aufgenommen und nach dem Verfahren (8) bearbeitet. Die Proben wurde auf 10 Strassenkreuzungen, wo kein Einfluss des Industrieteiles der Stadt auf die Luft einwirken kann, aufgenommen.



Körven:

Bild 8 Kalibrier-diagramm für Quantitative Bestimmung von Blei in der Luft $T=25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Maximal wert der Konzentrationsproben von Blei in mg/m^3 an Strassenkreuzungen in Skopje

R. Nr	Standort der Probeentnahme	Die Zeit der Probeentnahme					
		6—8 Uhr		14—16 Uhr		17—19 Uhr	
		Interferom Spectrofot.	Fehler %	Interferfer. Spectrof.	Fehler %	Interferom Spectrof.	Fehler %
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	JNA und	1,93		10,13		4,00	
	I. R. Lola	1,90	1,58	10,16	-0,29	4,03	-0,74
2	M. H. V. Jasmin	2,41		9,87		3,16	
	bei post II	2,43	-0,80	9,76	0,20	3,20	-1,25

1	2	3	4	5	6	7	8
3	B. P. Odredi	2,15	-1,38	8,96	0,56	3,71	1,64
	grad fakultet	2,18		8,91		3,65	
4	K. Misirkov	2,78	-1,08	10,31	0,99	4,18	-0,71
	Bit-pazar	2,81		10,22		4,21	
5	B. P. Odredi	1,07	0,99	8,12	0,50	2,71	1,87
	Bukurešt	1,06		0,88		2,66	
6	B. P. Odredi	1,07	1,90	5,19	0,38	2,63	1,15
	Stad Arhiv	1,05		5,17		2,60	
7	O. Prica	2,68	-0,37	9,85	0,20	3,21	1,26
	Geol. Inst.	2,69		9,38		3,17	
8	M.X.B. Jasmin	2,63	1,15	9,80	-0,10	3,50	-0,36
	Banahof	2,60		9,81		3,52	
9	K. Racin	2,17	-0,9	8,49	-0,47	4,33	1,17
	11 Oktomvri	2,19		8,53		4,28	
10	Ilin denska	1,10	1,85	5,22	-0,19	2,50	-1,18
	Stadt. park	1,08		5,23		-0	

Auf der Tabelle I sind die Vergleichsresultat von den interferometrischen und spektrophotometrischen Untersuchungen der Konzentration von Blei in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gegeben, welches als Verbrennungsprodukt von Treibmittel denen Tetraäthylblei beigemischt ist, entsteht. Es wurde festgestellt, dass überall der Mittelfaktor (Verhältniss zwischen den gefunden und maximalgestatteten Konzentration —MK) der Verunreinigung beträchtlich die MK Werte in allen Tageszeiten übersteigt. Die Spannweite der Werte des Verunreinigungsfaktor bewegt sich zwischen 1,53 bis 14,73. Der höchste Wert der Verunreinigung wurde am „Bit-pazar“ und an der Strassenkreuzung „J.N.A.“ und „I. L. Ribar“ festgestellt als Resultat der Bedingungen dieser Strassenkreuzung: hohe Häuser, reger Verkehr., bisweilen die niedrigsten Konzentrationen wurden auf der Stasse „Pčartizanski odredi“ bei „Gradski Arhiv“ gefunden und die sind bedingt durch die grosse Strassenseite und gute Durchlüftung. Diese Feststellung wurde auch in der Frequenzdifferenz auf diesen Stellen bestätigt. Die Zahl der Fahrzeuge welche zwischen 6,30^h—7,30^h auf der Kreuzung „JNA“ und „IL-Ribar“ passierten beträgt 2742 dagegen

bei „Gradski Arhiv“ 1315. Auf der Tabelle wurde der Aufstieg der Konzentration des Blei in der Luft gezeigt, die Konzentration nächst allmählich von 6^h—8^h, ihren maximalen Wert erreicht sie zwieschen 14^h—16^h und nachher vermindert sie sich nach und nach was man an den Resultaten sehen kann, welche zwieschen 17^h—19^h bekommen wurden.

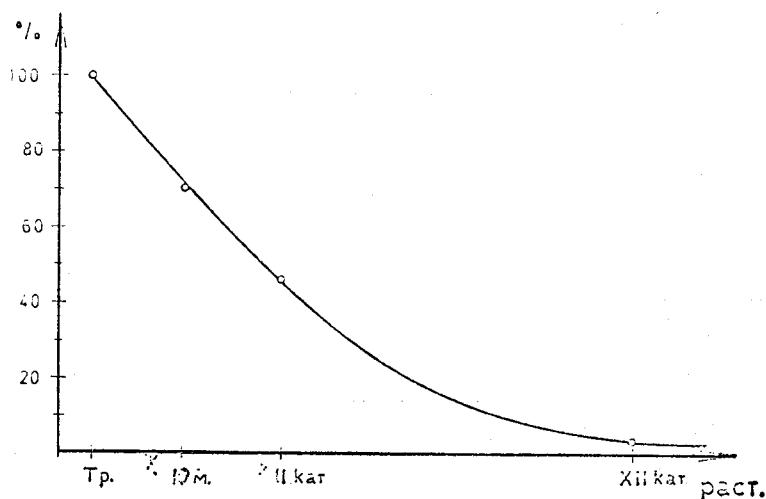


Bild 9 Verringerung der Konzentration von Blei die abhängig ist vom Abstand und de Höhe der Probeentnahme

Die Untersuchungen welche auf dem Bild 9 dargestellt sind, wurde bei der Post 2 ausgeführt. Das Probematerial wurde am Gehsteig, 10 m vom Gehsteig entfernt, im 2 Stock und im 12 Stock aufgenommen. Im Fall dass wir die Konzentration von Blei am Gehsteig als 100% hezeichnen, ist sie 10 m vom Gehsteig entfernt 77%, am 2 Stock 46,50% und am 12 Stock ist sie minimal

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kroll, J. Amer. Chem. Soc. 74 (2036) 1952.
2. N. C. Li. R. A. Manniug, J. Amer. Chem., Soc., 77. (5225) 1955.
3. Л. П. Тихонова, К. Б. Яцимирски, Ж. неор. хим. 11 (2259) 1966.
4. К. Б. Яуимирски, Л. П. Тихонова, Ж. неор. хим. 10 (2070) 1965.
5. К. Б. Яуимирски, Кинетические методы аналија „Химия“ Москва (190) 1967.
6. Т. Тодоровски, М. Капакијан С. Петровска, Аеројагодување на некои дслови во Скопје од издувни гасови на автлмобици — Билтен на Тех.—Мет. факултет Скопје Том IV, 1. јули 1975.
7. К. Б. Яуимирски, Кинетические медоды аналија, Определение содержания анализируемых веществ. в растврах на основаним кинетических данных, „Химия“ Москва 1967.
8. Т. Курчапова, М. Аргирова, Методи за определување на атмосферски загадувачи, I, дел. НИХИ, Софија 1969.

СИНОПСИС

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИСКО КИНЕТИЧКО ИСПИТУВАЊЕ
НА ОЛОВО ВО ВОЗДУХОТ ОД ИЗДУВНИТЕ ГАСОВИ
НА АВТОМОБИЛИТЕ****Симка Петровска Тодор, Тодоровски и М. Калпакијан***Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

Испитувана е алкалната хидролиза на етилестер на цистеин, уз присуство на Pb^{2+} — јони како катализатор. Определувањата се вршени на температура од $25 \pm 0,1^\circ C$. Промените се следени интерферометриски. Испитани се ефектите на одделните компоненти, кои учествуваат во реакцијата. На овој начин може да се определи концентрација на олово од $1 \cdot 10^{-3} M$ до $1 \cdot 10^{-10} M$, со максимална релативна грешка од $\pm 4,3\%$.

СИНОПСИС

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИСКО КИНЕТИЧКО ИСПИТУВАЊЕ
НА ОЛОВО ВО ВОЗДУХОТ ОД ИЗДУВНИТЕ ГАСОВИ
НА АВТОМОБИЛИТЕ****Симка Петровска Тодор, Тодоровски и М. Калпакијан***Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

Испитувана е алкалната хидролиза на етилестер на цистеин, уз присуство на Pb^{2+} — јони како катализатор. Определувањата се вршени на температура од $25 \pm 0,1^\circ C$. Промените се следени интерферометриски. Испитани се ефектите на одделните компоненти, кои учествуваат во реакцијата. На овој начин може да се определи концентрација на олово од $1 \cdot 10^{-3} M$ до $1 \cdot 10^{-10} M$, со максимална релативна грешка од $\pm 4,3\%$.