

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U.M.C.S. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

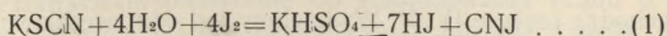
Kazimierz SYKUT

Kulometryczne mikrooznaczenie rodanków
Кулометрическое микроопределение
роданидов
Coulometrische Mikrobestimmung von Rhodaniden

Z wielu znanych metod oznaczania rodanków w mikroanalizie bardzo często stosuje się metody oksydacyjne. Pozwalają one na dokładne oznaczenie punktu równoważnego w roztworach znacznie rozcieńczonych rzędu 0,005n. Wykonanie objętościowego mikroanalitycznego oznaczenia jest w praktyce kłopotliwe i trudne, ze względu na operowanie małymi objętościami roztworów i konieczność stosowania szeregu poprawek.

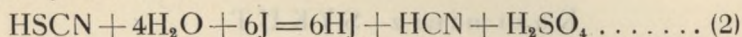
Metoda kulometryczna w mikroanalizie ma duże zalety, ze względu na łatwość pomiaru, krótki czas wykonania oznaczenia, oraz możliwość pełnej automatyzacji aparatury. Podkreślić należy także, wyższą dokładność tej metody w porównaniu z metodami objętościowymi. Oznaczenie rodanku na drodze oksydacyjno - redukcyjnej polega na utlenieniu rodanku do siarczynu i cyjanku, cyjanianu, lub cyjano-halogenku, wynik i szybkość reakcji utleniania zależy w pierwszym rzędzie od pH i potencjału oksydacyjno - redukcyjnego stosowanego utleniacza.

E. Rupp i A. Schied (1) stwierdzili, że jod nie reaguje z rodankami w środowisku kwaśnym i obojętnym, w alkalicznym przebiega utlenianie według równania:



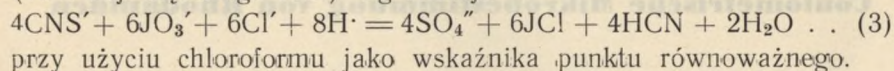
Według tej metody roztwór rodanku alkalizuje się 1g NaHCO_3 i zadaje się nadmiarem jodu. Po upływie 1/2 godz. odmierowuje się wolny jod 1/10n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bez użycia skrobi.

A. Thiel (2) sprawdzając powyższą metodę stwierdza, że reakcja w ciągu 1/2 godz. nie dobiega do końca. Według jego metody roztwór rodanku alkalizuje się 2g NaHCO_3 , zadaje nadmiarem jodu, po płynie 4 godz. zakwasza się 2n H_2SO_4 i odmierowuje jod 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przy użyciu skrobi.



H. A. Page i O. C. Ames (3) stwierdzają, że jod utlenia rodanki w środowisku kwaśnym i neutralnym bardzo powoli, a w środowisku alkalicznym stosunkowo szybko. Metoda ich różni się od metod poprzednich zastosowaniem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ w miejsce NaHCO_3 .

J. M. Kolthoff, N. H. Furman, L. W. Andrews (4, 5) oznaczają rodanki przy użyciu KJO_3 w środowisku silnie kwaśnym (10% obj. stężonego HCl) wg reakcji:



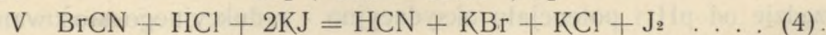
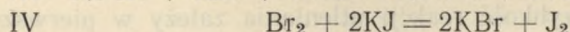
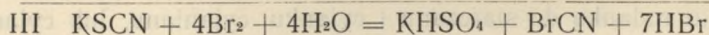
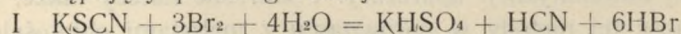
przy użyciu chloroformu jako wskaźnika punktu równoważnego.

F. Feinwick (6) stosuje do tej metody bimetaliczny wskaźnik polaryzacyjny w miejsce chloroformu.

Korenman (7) oznacza rodanki w koncentracji do 15 γ przy użyciu jodanu.

F. P. Treadwell i C. Mayr (8) stosują do utleniania rodanków brom, zadając zakwaszony roztwór rodanku nadmiarem $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$. Następnie wprowadzają 2—3 g KJ i odmierowują wydzielony jod 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Podobną metodę proponują J. D'Ans i J. Mattner (9) podając następujący przebieg reakcji:



Miareczkując rodanki szybko 0,1n roztworem bromu, lub bromianu w obecności KBr , w środowisku kwaśnym do pojawienia się słabo żółtego zabarwienia obserwuje się po czasie odbarwienie wskutek wstępowania bromu w wolniej przebiegającą reakcję II. Po dodaniu KJ zachodzą reakcje IV, V. Wydzielony jod odmiareczkuje się 0,01 n

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przy użyciu skrobi. Ilość rodanku wylicza się na podstawie reakcji I.

A. Dubosc (10) oznacza rodanki wagowo jako BaSO_4 stosując do utleniania ługi z elektrolizy chlorków, zawierające 18–20g $\text{Cl}_2/1$. L. Szabelledy i Z. Somogyi (11, 12) podają kulometryczno-miareczkowy sposób oznaczania normalności 0,1n roztworu rodanku w oparciu o metodę F. P. Tdeadwell'a i C. Mayr'a. W naczyniu elektrolitycznym połączonym przez dwa kulometry srebrowe ze źródłem prądu, elektrolizują zakwaszony roztwór rodanku zawierający KBr. Wydzielający się na anodzie brom, utlenia rodanek do SO_4^{2-} i HCN. Elektrolizę przerywa się z chwilą pojawienia się żółtego zabarwienia roztworu, dodaje się 1g KJ i odmiareczkuje wydzielony jod 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przy użyciu skrobi. W czasie trwania elektrolizy miesza się roztwór strumieniem CO_2 wypierając HCN. Wynik analizy oblicza się z ilości gramów srebra wydzielonego w kulometrze srebrowym po uwzględnieniu poprawki na nadmiar bromu.

Wobec postępu technicznego jaki dokonał się w dziedzinie aparatury kulometrycznej w ostatnich latach, należy stwierdzić, że metoda podana przez wyżej wymienionych autorów nie posiada zalet nowoczesnej metody kulometrycznej, gdyż w istocie sprowadza się do metod wagowych (ważenie wydzielonego srebra w kulometrze) i objętościowych (miareczkowe oznaczanie nadmiaru bromu). Metodę tę należało zatem rozpracować w następujących kierunkach:

- dobrać tak warunki reakcji, aby ilość rodanku wyliczyć można było bezpośrednio z ilości zużytego ładunku ($i \times t$);
- dostosować metodę do mikroanalitycznego oznaczania, gdyż w tym zakresie metody wagowe i objętościowe są czasochłonne, kłopotliwe i obciążone dużymi błędami;
- zbadać wpływ postronnych jonów, zwłaszcza Cl^- , Br^- , J^- , CN^- na wyniki oznaczeń.

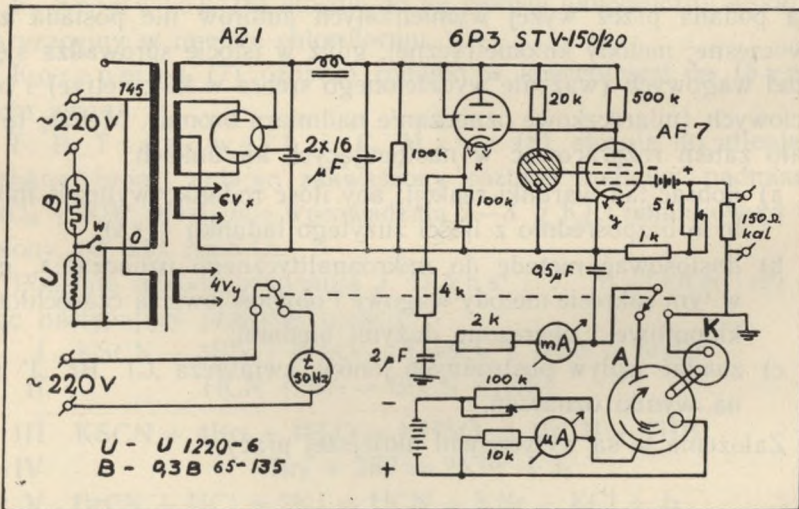
Założenia te są wytycznymi niniejszej pracy.

Aparatura

Oznaczenia wykonano przy pomocy aparatury kulometrycznej zmontowanej przez autora i opisanej w poprzedniej pracy (13). Aparatura ta przeznaczona pierwotnie do stabilizowania prądu o napięciu 20–25 mA przy małych prądach 5–7 mA nie dawała dosta-

tecznie dobrej stabilizacji, dlatego też wprowadzono szereg zmian, między innymi dodano stopień stabilizacji napięcia wejściowego. Z układu usunięto stabilizator neonowy STV 280/80 i zastosowano baretter typu 0,3B 65—135 (prod. radz.) stabilizując nim natężenie prądu zmiennego w pierwotnych uzwojeniach transformatorów sieciowych. Baretter zabezpieczono przed uderzeniem prądu w chwili włączania Urdoxem U 1220-6 zwieranym przełącznikiem po nagrzananiu się aparatury. Ponieważ obciążenie transformatorów podczas pracy stabilizatora jest stałe — stabilizacja prądu jest jednocześnie stabilizacją napięcia wejściowego.

Spadek napięcia na baretterze wynosi 75V, napięcie zasilające 145V, przy prądzie 0,3A. Ze względu na zmniejszenie natężenia prądu stabilizowanego do 7 mA odłączono opór 800 Ω spinający opornik 5 k Ω . Blokując opory w katodzie lampy 6P3 kondensatorami, uzyskano polepszenie wygładzenia prądu stabilizowanego (wartość pulsacji sprawdzano przy pomocy oscylografu katodowego). Schemat stabilizatora podaje rys. 1.



Rys. 1. — Schemat aparatury kulometrycznej.

Wartość oporu kalibracyjnego podwyższono do 150 Ω tak, aby spadek napięcia kalibracyjnego wynosił 1100—1200 mV. Pomiar napięcia metodą kompensacji z dokładnością do $\frac{1}{2}$ mV pozwalał osza-

ować zmiany w natężeniu prądu w granicach 0,05%. Podczas trwania pomiaru nie zaobserwowano zmian przekraczających 0,1%. Podczas przeprowadzania prób okazało się, że na opisanej aparaturze nie można uzyskać zadowalającej stabilizacji dla prądów poniżej 5 mA. Względnie ten, a także niedokładność w pomiarze czasu przy użyciu stopera elektrycznego synchronicznego (częstotliwość sieci znacznie odbiega od 50 Hz), konieczność używania do kontroli stopera sprężynowego nie pozwoliły na zmniejszenie ilości oznaczanej substancji poniżej 0,1 mg przy zachowaniu dokładności pomiaru w granicach 0,1—0,3%.

Przygotowanie roztworów wzorcowych

Reakcje przebiegające przy procesie bromowania prowadzić mogą do otrzymania SO_4'' i CN' ((9) I), lub SO_4'' i BrCN ((9) II). W pierwszym wypadku równoważnik rodanku wynosi $\text{KSCN}/6$, w drugim $\text{KSCN}/8$. Reakcja utlenienia rodanku do SO_4'' i HCN jak stwierdzają D'Ans i Mattner (9) przebiega szybko. Uwzględniając dużą aktywność bromu w momencie wydzielania należało się spodziewać, że szybkość wiązania bromu przez rodanek będzie tak duża, że wiązanie będzie nadążało za wydzielaniem, co jest podstawowym warunkiem reakcji kulometrycznych przy zastosowaniu wskaźnika polaryzacyjnego.

Ponieważ na przeprowadzenie CN' w BrCN potrzebny jest pewien nadmiar bromu, należało przypuszczać, że po zakończeniu pierwszego stadium utleniania otrzyma się wyraźny skok potencjału, który zostanie wykazany układem wskaźnikowym. Przyjmując taki przebieg reakcji należy przyjąć równoważnik $\text{KSCN}/6 = 16,195$, na 1 coul wypada ca' $1,7 \cdot 10^{-4}$ g rodanku.

Stosując przy pomiarach natężenie prądu 0,007A i czas pomiaru 130—140 sek. ilość przeniesionego ładunku wynosi około 1 coul, a odpowiadająca mu ilość substancji jest rzędu równoważnika elektrochemicznego.

Za substancję wyjściową służył preparat Kalium rhodanatum p. a. i-my Merck. Preparat ten przekrystalizowano z wody, następnie z alkoholu (14) wysuszono w temp. 130—150°C i krótko ogrzano do temp. 180°C, następnie zabezpieczono przed dostępem wilgoci. Z preparatu tego (sprawdzonego analitycznie) przygotowano roztwór I, a z niego przez rozcieńczenie roztwór II, z którego pobierano próbki do oznaczenia.

Przygotowanie roztworu I.

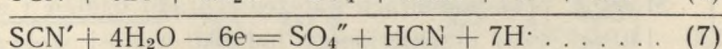
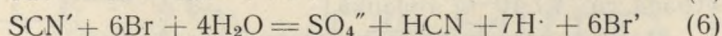
0,6 — 0,9 g KSCN odważano metodą różnicową z dokładnością do 0,2 mg do zważonej suchej kolby miarowej na 500 ml. Po rozpuszczeniu uzupełniano wodą do marki i ważono ponownie (z dokładnością do 5 mg). Stężenie roztworu obliczano w gramach rodanku na 1 g roztworu. Sposób ten zastosowano w celu wyeliminowania poprawek temperaturowych i zapewnienia dokładnego i szybkiego nastawienia roztworu II.

Przygotowanie roztworu II.

Roztwór I odważano w ilości 4—6 g przy użyciu biurety wagowej z dokładnością do 0,2 mg do kalibrowanej kolby miarowej poj. 250 ml i dopełniano do marki wodą destylowaną. Z roztworu tego na każde oznaczenie pobierano jedną pipetą o poj. 5,014 ml \pm 0,05% (17°C). Ponieważ czas jednego oznaczenia wraz z napełnianiem naczynka nie przekraczał 3—5 minut, wykonywano zwykle serię składającą się z 6 pomiarów, celem stwierdzenia rozrzutu wyników.

Przebieg bromowania

Utlenianie rodanku przeprowadzano za pośrednictwem elektrolitycznie wydzielonego bromu (na elektrodzie platynowej) z roztworu KBr zakwaszonego HCl (roztwór podstawowy). Do roztworu tego wprowadzano oznaczaną próbkę. Do oznaczenia wykorzystano następujące reakcje:



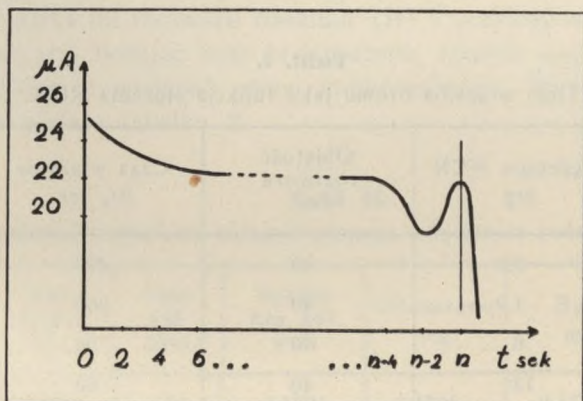
Reakcja (5) odpowiada elektrolitycznemu wydzielaniu bromu, (6) przedstawia przebieg utleniania, (7) jest sumą reakcji (5 + 6). Z ostatniej reakcji wynika, że gramrównoważnik rodanku wynosi $E = \text{KSCN}/6 = 16,195$ g, a stosunek $E/F = 1,6782 \cdot 10^{-4}$ g/coul $\log E/F = 0,22485 - 4$.

Skład roztworu podstawowego, w którym zachodzi bromowanie był dobrany na drodze licznych prób przy zastosowaniu zmiennych koncentracji HCl i KBr w granicach: HCl od 10^{-3} do 6n i KBr od 20g/l aż do roztworu nasyconego przy danym stężeniu HCl.

Celem ich było znalezienie optymalnych warunków zarówno dla przebiegu reakcji, jak i czułości wskaźnika. Do wykazania punktu równoważnego (wolnego bromu) zastosowano układ polaryzacyjny — platyna karborund. Elektroda platynowa o powierzchni obustronnej $7,5 \text{ cm}^2$, karborundowa — pręt silitowy długości 2 cm i średnicy 7 mm .

Zmniejszenie wychylenia wskazówki mikroamperomierza włączono równoległe do elektrod sygnalizowało pojawienie się wolnego bromu, a tym samym koniec reakcji (6). Zachowanie się wskaźnika w punkcie równoważnym decyduje o dokładności oznaczenia. Czułość wskaźnika winna być tak duża, aby wskazać wyraźnie nadmiar bromu wydzielony stosowanym w oznaczeniu prądem w czasie nie przekraczającym $1/1000$ czasu trwania oznaczenia (dla błędu $0,1\%$), a więc ilości bromu odpowiadającej ok. 10^{-8} gramrówn. Br_2 w objętości 40 ml .

Optymalne warunki dla opisanego wskaźnika uzyskano stosując roztwór podstawowy o składzie: $40 \text{ g KBr} + 36 \text{ g HCl/l}$. Zachowanie się wskaźnika w czasie trwania pomiaru przedstawiono na rys. 2.

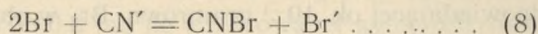


Rys 2. — Krzywa obrazująca zachowanie się wskaźnika punktu równoważnego

Na osi odciętych naniesiono czas trwania elektrolizy, przy czym $n-t$ sekunda odpowiada końcowi pomiaru. Na osi rzędnych naniesiono wychylenie wskazówki w mikroamperach. Z wykresu widać, że bezpośrednio po włączeniu prądu następuje zmniejszenie wychylenia wskazówki, które po czasie ustala się i pozostaje niezmiennie aż do kilku sekund przed końcem pomiaru. Tu następuje znów zmniejszenie wychylenia ($t = n - 5$), następnie powrót do poprzedniej wartości i po-

nowy ostry spadek przy nadmiarze bromu. Takie zachowanie się wskaźnika pozwala na skupienie uwagi i wyłączenie prądu w odpowiednim momencie. Dalsze zmniejszenie błędu oznaczenia uzyskano stosując bromowanie wstępne. Do naczynka elektrolitycznego wprowadzano roztwór podstawowy i dodawano taką ilość rodanku, aby czas jego bromowania wynosił 15—20 sek. Po uchwyceniu punktu równoważnego wprowadzano oznaczaną próbkę i przystępowano do właściwego pomiaru. Bromowanie wstępne usuwa reduktory, bądź utleniacze zawarte ewentualnie w roztworze podstawowym i kompensuje błąd wynikający z bezwładności wskaźnika.

Drugi etap reakcji bromowania rodanków prowadzi do powstawania CNBr:



Reakcję tą także można prowadzić na drodze kulometrycznej, dobierając odpowiednio pH, i ilość wydzielonego bromu na jednostkę czasu. Stwierdzono, że szybkość wiązania bromu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia cyjanku. Tabelka 1 podaje czas wiązania bromu

Tabl. I.
Czas wiązania bromu jako funkcja stężenia KCN.

Stężenie KCN mg	Objętość roztworu ml	Czas wiązanie Br ₂ sek.
0,6	40	420
1,2	40	360
6	40	90
12	40	60
24	40	30

wydzielonego prądem 7 mA w ciągu 5 sek. przez roztwór podstawowy zawierający zmienne stężenia KCN. Szybkość wiązania maleje w miarę zmniejszania się stężenia wolnego bromu. Przy stężeniach cyjanku rzędu 0,1 mg w 40 ml (punkt końcowy bromowania rodanków), szybkość wiązania bromu przez cyjanki jest tak mała, że nadmiar bromu wydzielony prądem 7 mA w ciągu 0,5 sek. nie wchodzi w reakcję w ciągu kilkunastu minut. W obecności jonu rodankowego, gdy wskaź-

nik nie wykazuje obecności bromu, reakcja ta praktycznie nie zachodzi.

Wykonanie oznaczenia

Po uruchomieniu i sprawdzeniu działania aparatury wprowadzano do naczynka elektrolitycznego 0,5—0,8 ml roztworu (II) KSCN i uzupełniano do objętości 35 ml roztworem podstawowy o składzie 40 g KBr + 36 g HCl w litrze H₂O. W naczyniu zanurzano (zmontowany na stałe) zestaw elektrod składający się z anody (A) platynowej blaszkowej o powierzchni 2,5 cm², dwóch elektrod wskaźnika punktu równoważnego i ramię klucza agarowego łączącego roztwór z naczyniem pomocniczym, zawierającym platynową katodę (K), zanurzoną w 2 n H₂SO₄. Ciecz w naczynku elektrolitycznym była dokładnie mieszana podczas trwania pomiaru przez mieszadło śrubowo-skrzydłowe o stałej ilości obrotów. Następnie ustawiano wskazania mikroamperomierza na 25 μ A i przystępowano do bromowania wstępnego. Po uchwyceniu końca bromowania wprowadzano jedną pipetę o pojemności 5,014 ml roztworu rodanku (II) i przystępowano do właściwego pomiaru, notując czas bromowania, spadek napięcia na oporze kalibracyjnym i wielkość oporu kalibracyjnego. Wyniki jednej serii oznaczeń podaje tabelka 2.

Tabl. II.

Zestawienie wyników kulometrycznego oznaczania rodanku potasu

Nr	Czas pom. sek.	Opór kal ohm.	Spadek nap. kal. wolt	Oznaczono mg	Było mg	Δ %
1	137,5	150	1,1221	0,1726	0,1723(7)	+ 0,15
2	137,3	150	1,1220	0,1723(5)	0,1723(7)	0,0
3	137,3	150	1,1238	0,1726(3)	0,1723(7)	+ 0,15
4	137,5	150	1,12 8	0,1729	0,1723(7)	+ 0,3
5	104,5	150	1,1235	0,1313(6)	0,1314	- 0,05
6	104,5	150	1,1237	0,1313(7)	0,1314	- 0,05
7	105	150	1,1240	0,1320(4)	0,1314	+ 0,45
8	94,2	150	1,1283	0,1189(2)	0,1185	+ 0,35
9	94,1	150	1,1283	0,1188	0,1185	+ 0,25

W kolejnych kolumnach umieszczono: nr pomiaru, czas trwania bromowania, wartość oporu kalibracyjnego, wynik oznaczenia wyliczony ze wzoru:

$$m = \frac{E}{F} \cdot i \cdot t = 1,6782 \cdot 10^{-4} \cdot i \cdot t \text{ g KSCN}$$

zawartość rodanku w oznaczonej próbie i błąd procentowy oznaczenia.

Uzyskane wyniki świadczą, że oznaczenie rodanków na drodze utleniania bromem do siarczanu i cyjanku pozwala przy zastosowaniu wyżej opisanej metody kulometrycznej na oznaczenie ilości rodanku rzędu 10^{-4} g (w objętości 40 ml) z błędem pomiaru zawartym w granicach ca' 0,3%. Czulość metody sięga zatem poniżej 0,5 γ .

Opisaną metodę stosować można do oznaczania ilości rodanku w granicach nawet kilku γ przy zastosowaniu metody różnicowej polegającej na wprowadzeniu znanej ilości rodanku do oznaczonej próby i łącznemu oznaczeniu. Błąd bezwzględny tych oznaczeń wynosi około 0,5 γ . Analiza błędów oznaczenia wykazuje ich nienormalny rozkład. Na dziewięć wyników (tabelka 2) zaledwie dwa mają odchylenia im minus. Stan ten można tłumaczyć warunkami pracy wskaźnika, który wykazuje czas bromowania dłuższy od rzeczywistego (o ułamki sekundy) ze względu na to, że reaguje dopiero na nadmiar bromu. Drugim efektem działającym w tym samym kierunku jest czas, który upływa od chwili zauważenia odchylenia wskazówki wskaźnika do wyłączenia aparatury. Błędy te mogą być ustalone (eliminowane) przez automatyczne sprzężenie wskaźnika z wyłącznikiem (pełna automatyzacja).

Wpływ jonów chlorkowych i bromkowych

Stężenie jonów Cl' nie wpływa na wyniki oznaczeń. Stężenie bromków z uwagi na dobre przewodnictwo roztworu winno zawierać się w granicach 20—40 g KBr/l.

Wpływ jonów jodkowych

Jony jodkowe przeszkadzają w oznaczeniu ze względu na to, że wydzielony jod reaguje z rodankami w środowisku kwaśnym niezmiernie powoli, jak to stwierdzają autorzy cytowanych prac (1, 2, 3).

Jod w stężeniu kilku γ silnie depolaryzuje wskaźnik, zmniejszając jego czulość. Na wydzielenie jodu z jodków zużywa się pewna ilość

ładunku. Z powyższych względów wyniki oznaczeń są za wysokie, błąd rośnie wraz ze wzrostem stężenia. Przy dużych koncentracjach jodków pomiar jest niewykonalny. Próby usuwania jodków przez strącanie nie dały dobrych rezultatów.

Wpływ cyjanków

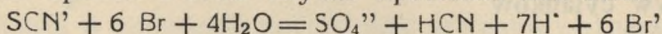
Cyjanki są produktem bromowania rodanków. Reakcja między bromem a cyjankiem prowadzi do powstawania CNBr, a przebieg jej zależy od pH, stężenia cyjanków i wolnego bromu. Przy stężeniach cyjanku do 1 mg KCN w 50 ml roztworu, przy oznaczeniach ilości rodanku 0,1 do 0,2 mg nie zauważono dostrzegalnych błędów. Przy wyższych stężeniach błąd wzrastał osiągając dla 8 mg KCN — 4%. Przy stosunku CNS' do CN' większym, niż 1 : 10, należy usuwać HCN strumieniem CO₂. Biorąc pod uwagę powyższe względy, należy przypuszczać, że opisanej metody nie można zastosować do makrooznaczenia rodanków.

LITERATURA

1. Treadwell F. P. — Lehrbuch der An. Chem. II. S. 600, 1943. B. B. 35, S. 2191, 1902.
2. Treadwell F. P. — Lehrbuch der An. Chem. II. S. 601, 1943, B. B. 35, S. 2766, 1902.
3. Chem. Zentr. II, 1, S. 1852, 1930.
4. Kolthoff J. M., Furman N. H. — Potentiometric titrations p. 309, 1949.
5. Andrews L. W. — I Am. Chem. Soc. 25, 756, 1903.
6. Feinwick F. — Dissertation Am. Arbor, p. 76, 1922.
7. Korenman I. — Ilość. mikroanaliza chem., str. 251, PWT, 1952.
8. Chem. Zentr. II. 557, 1915.
9. Angew. Chem. (2), 45, 1951.
10. Ber. — I S. 1035, 1904.
11. Szabelledy L., Somogyi Z. — Z. anal. Chem. 112, 313—323, 385, 390, 12 Chem. Zentr. II, 2, S. 1279, 1938.
12. Sykut K. — Annales UMCS. Vol. VI. Secc. AA, 1951.
13. Beilstein Org. Chem. III. S. 150, 1921.

РЕЗЮМЕ

Автор определял роданиды по кулонометрическому методу бромирования. Этот метод состоит в окислении роданидов при помощи брома полученного электролитически из раствора следующего состава: 40 г KBr + 36 г HCl/л. Реакция окисления роданидов бромом в этом случае протекает как ниже следует:



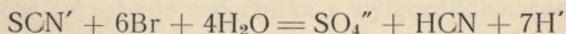
избыток брома обозначался при помощи поляризационного индикатора. Результаты определения высчитывались на основании продолжительности электролиза и силы тока. Сила тока в течение всего измерительного процесса была стабилизирована при помощи 6-и лампового стабилизирующего устройства, схему которого иллюстрирует рис. 1.

Изложенный метод дает возможность определить 0,1—0,2 мг KSCN в 40 мл раствора при средней ошибке равной 0,3%.

Хлориды и бромиды не препятствуют в определении. Иодиды оказывают вредное влияние на обозначение уже при концентрации нескольких γ , цианиды при концентрации свыше 1 мг. Описанный автором метод неприменим для макроопределения роданидов.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser hat der Inhalt an Rhodaniden durch coulometrische Bromierung bestimmt. Die Methode beruht auf Oxydierung der Rhodaniden mit Hilfe von Brom das elektrolitisch aus einer Lösung von 40 g KBr + 36 g HCl/l ausgeschieden wurde. Brom oxydiert dabei die Rhodanide gemäss der Formel.



Der Überschuss von Brom wurde durch eine Polarisationschaltung angezeigt. Die Ergebnisse wurden aus der Dauer der Elektrolyse und der Stromstärke ausgerechnet. Die Stromstärke wurde während der Messung durch einen 6-Lampen Stabilisator, dessen Schema die Fig. 1. wiedergibt, konstant gehalten. Die Methode erlaubt die Bestimmung von 0,1—0,2 mg KSCN im Volumen von 40 ml mit einem mittleren Fehler von 0,3%. Chloride und Bromide stören die Bestimmung nicht. Jodide machen sich schon bei einer Konzentration von einigen γ , Cyanide über 1 mg störend bemerkbar. Die beschriebene Methode lässt sich nicht auf Makrobestimmungen anwenden.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. VI.

SECTIO AA

1951

7. Andrzej Waksmundzki, Bohdan Szucki: Fenylo-hydroksy kwasy jako odczynniki w analizie nieorganicznej. Część I. Kwas migdałowy jako odczynnik na jony ołowiu.
Phenyl-hydroxy acids as the reagents in inorganic analysis. Part I. Mandelic acid as a reagent for ions of Pb.
8. Andrzej Waksmundzki, Jarosław Ościk, Anna Barcicka: Napięcie powierzchniowe a lepkość układów dwuskładnikowych pirydyny oraz chinoliny z alkoholami alifatycznymi.
Surface tension and viscosity of binary mixtures of pyridine and quinoline with aliphatic alcohols.
9. Andrzej Waksmundzki, Jarosław Ościk: Adsorpcja chromatograficzna niektórych metylopo pochodnych pirydyny z roztworów wodnych na węglu aktywnym.
The chromatographic adsorption of some pyridine methyl derivatives from the aqueous solutions on the active carbon.
10. Andrzej Waksmundzki, Jarosław Ościk: Wpływ pH roztworu na adsorpcję selektywną pirydyny i jej metylopo pochodnych na węglu aktywnym.
Effect of pH of solution on the selective adsorption of pyridine and its methyl derivatives on the active carbon.
11. Jarosław Ościk: Badania nad warunkami rozdzielu chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych. Część I. Wielkość i selektywność adsorpcji niektórych zasad pirydynowych z roztworów wodnych na różnych adsorbentach nieorganicznych.
Studies of conditions of chromatographic separation of pyridine and its methyl derivatives. Part I. Extent and selectivity of adsorption of some pyridine bases from aqueous solutions on various inorganic adsorbentes.
12. Włodzimierz Hubicki: Potencjometryczne miareczkowanie haloidków potasu azotanem srebra wobec elektrody szklanej.
Potentiometrische Titration von Kalihaloiden mit Silbernitrat unter Anwendung der Glaselektrode.
13. Włodzimierz Hubicki, Michalina Dąbkowska: Oznaczanie amperometryczne kwasu selenawego.
Amperometrische Bestimmung seleniger Säure.
14. Włodzimierz Hubicki, Kazimiera Wiącek, Janina Wysocka: Próby amperometrycznego oznaczania kwasu fosforowego za pomocą chlorku żelazowego.
Versuch einer amperometrischen Bestimmung von Phosphorsäure mit Hilfe von Eisen (III) chlorid).
15. Włodzimierz Hubicki, Barbara Frank, Czesław Dziewałtowski, Kazimierz Sykut: Przyczynki do metody oznaczania ołowiu w stopach jako $PbHPO_4$.
Beiträge zur Methode der Bestimmung von Blei in Legierungen als $PbHPO_4$.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE · SK
LUBLIN—POLONIA

VOL. VII.

SECTIO AA

1952

1. **Jarosław Ościk:** Badania nad warunkami rozdziału chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych. Część II. Wpływ polarnych rozpuszczalników na wielkość i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym.
Studies of conditions of chromatographic separation of pyridine and its methyl-derivatives. Part. II. Effect of polar solvents on the extent and selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon.
2. **Jarosław Ościk:** Badania nad warunkami rozdziału chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych. Część III. Wpływ apolarnych rozpuszczalników na wielkość i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym.
Studies of conditions of chromatographic separation of pyridine and its methyl-derivatives. Part III. Effect of apolar solvents on the extent and selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon.
3. **Armin Teske:** Elementarne wyprowadzenie wzoru Einsteina na średni kwadrat przesunięcia i warunku ograniczającego.
Elementare Ableitung der Einsteinschen Formel für das mittlere Verschiebungskwadrat.
4. **Armin Teske:** Metodologiczny aspekt badań nad ruchami Browna.
Methodologische Betrachtungen zur Brownschen Bewegung.
5. **Mieczysław Subotowicz:** Półprzewodnikowy mechanizm fotoemisji katody złożonej.
Halbleitersmechanismus der Photoemission des zusammengesetzten Kathode.
6. **Danuta Stachórska:** Zmiany temperatury i kondensacja przy rozprężeniach adiabatycznych powietrza nasyconego parą.
On temperature changes and condensation accompanying adiabatic expansions of vapour-saturated air.
7. **Andrzej Waksmundzki — Stanisław Pęksa:** Fenylo-hydroksy kwasy jako odczynniki w analizie nieorganicznej Część II. Kwas tropowy jako odczynnik w analizie nieorganicznej.
Phenyl-Hydroxy acids as the reagents in inorganic analysis. Part II. Tropic acid as reagent in inorganic analysis.

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

BIURO WYDAWNICTW

LUBLIN

Plac Stalina 5

POLOGNE