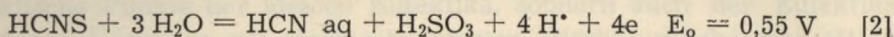


malnego układu $2 \text{CNS}' \rightleftharpoons (\text{CNS})_2 + 2e$ pochodzą jeszcze z pomiarów Bjerruma i Kirschnera (7) z roku 1918. Według wspomnianych autorów potencjał normalny tego układu wynosi 0,77 V. Latimer (8) stwierdza brak dokładnych danych wartości ΔF° i ΔS° dla jonu rodankowego i rodanu i podaje przybliżone wartości tych funkcji które wynoszą dla $\text{CNS}' - \Delta F^\circ = 21,2$; $(\text{CNS})_2 - \Delta F^\circ = 77,9$.

Obliczony na podstawie tych danych potencjał układu $\text{CNS}'/(\text{CNS})_2$ zgadza się z wartością podaną przez Bjerruma. Latimer (8) uważa, że najważniejszym procesem utleniania jonu rodankowego jest utlenienie go do cyjanku i siarczynu według równania



Wartość tego potencjału obliczona z danych termodynamicznych wynosi 0,51 V. Reakcja ta jak wynika z jej sformułowania powinna przebiegać w środowisku kwaśnym (ewentualnie obojętnym). Potencjał normalny reakcji utleniania jonu rodankowego do cyjanku i siarczanu wyliczony z danych termodynamicznych analogicznie jak w reakcji poprzedniej wynosi 0,4 V.

W myśl podstawowych założeń metody kulometrycznego miareczkowania przy stałym natężeniu prądu, maksymalna wartość potencjału elektrody generacyjnej zostaje ograniczona przez układ pośredniczący. W chwili rozpoczęcia oznaczenia potencjał tej elektrody jest zwykle niższy od swej maksymalnej wartości, gdyż substancja oznaczana reaguje bezpośrednio na elektrodzie. W następnym stadium w procesie elektrodowym bierze udział także układ pośredniczący, w stadium końcowym, reakcji elektrodowej polega tylko układ pośredniczący. Kolejność przebiegu i udział poszczególnych reakcji elektrodowych zależy od potencjałów normalnych, stężeń, gęstości prądu i właściwości elektrody.

Ponieważ z przytoczonych powyżej danych można tylko bardzo pobieżnie przewidzieć przebieg reakcji elektrodowych mających miejsce przy kulometrycznym oznaczaniu jonu SCN' nasunęła się konieczność doświadczalnego przebadania przebiegu podstawowej reakcji elektrodowej tj. utleniania jonu SCN' do rodanu.

W pierwszym rzędzie chodziło o stwierdzenie:

1) minimalnej wartości potencjału przy którym zachodzi bezpośrednio utlenianie jonu SCN' przy stężeniach 0,1 do 0,01 n, w środowisku 1 n HCl; oraz stwierdzenie ostatecznych produktów reakcji,

2) udziałów reakcji elektrodowej bezpośredniej i pośredniej w trakcie trwania oznaczenia,

3) wydajności prądowej reakcji bezpośredniego utleniania jonu SCN' ,

4) możliwości bezpośredniego kulometrycznego oznaczania jonu SCN' przy kontrolowanym potencjale.

Wyznaczanie przebiegu krzywych zależności potencjału elektrody od gęstości prądu

Aparatura.

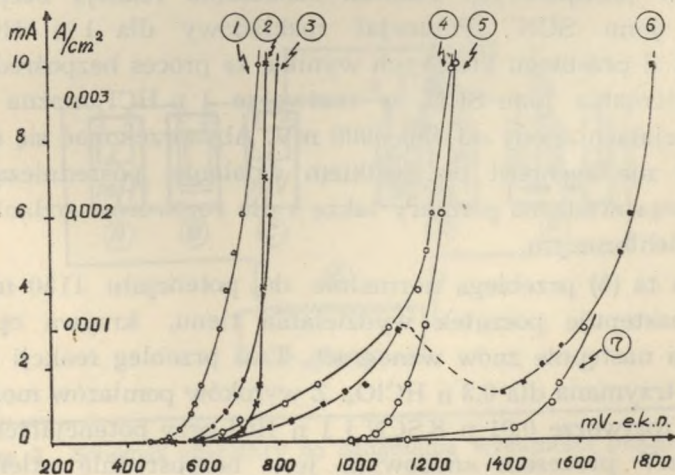
Do pomiarów użyto elektrody platynowej gładkiej o powierzchni 3 cm^2 . Objętość roztworu wynosiła 50 ml . Katoda umieszczona była w oddzielnym naczyniu połączonym z naczynkiem pomiarowym kluczem. W czasie pomiaru roztwór mieszano. Pomiar wykonywano możliwie szybko (jak na to pozwalało ustalanie się potencjału) przy prądach powyżej $0,5 \text{ mA}$ napięcie przykładano tylko na krótki czas potrzebny do ustalenia się potencjału i dokonania odczytu. Potencjał anody mierzono względem elektrody kalomelowej nasyconej posługując się miliwoltomierzem lampowym f-my R.F.T. typ. 158. Krzywe zdjęto w zakresie prądów $0-10 \text{ mA}$ tj. w przedziale natężeń stosowanych przy mikrokulometrycznym miareczkowaniu.

Roztwory.

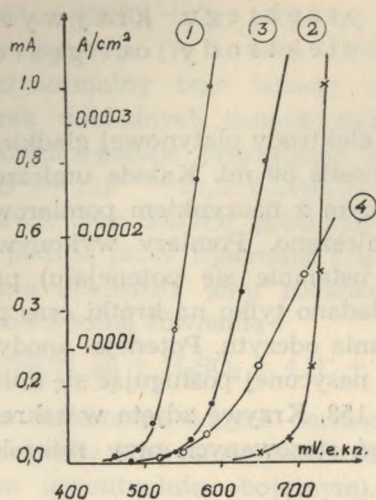
Pomiary przeprowadzono dla roztworów o następującym składzie: (podano normalność względem każdego ze składników)

0,1 n KSCN + 0,3 n KBr + 1 n HCl	krzywa Nr 1
0,3 n KBr + 1 n HCl	„ Nr 2
0,01 n KSCN + 0,3 n KBr + 1 n HCl	„ Nr 3
0,01 n KSCN + 1 n HCl	„ Nr 4
1 n HCl	„ Nr 5
0,01 n KSCN + 0,3 n HClO ₄	„ Nr 6
0,3 n HClO ₄	„ Nr 7

Wyniki pomiarów podaje rysunek Nr 1 początkowe odcinki krzywych 1, 2, 3, 4 w powiększeniu dziesięciokrotnym podaje rysunek Nr 2.



Rys. 1. Przebieg krzywych gęstość prądu — potencjał anody (a)



Rys. 2. Przebieg krzywych gęstość prądu — potencjał anody (b)

Wnioski.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że przy kulometrycznym miareczkowaniu rodanków w 1 n HCl przy użyciu Br_2/Br' jako układu pośredniczącego ma miejsce bezpośrednie anodowe utlenianie jonu SCN' już przy stężeniach powyżej 0,005 n. Potencjał rozkładowy 0,01 n KSCN w 1 n HCl wynosi + 520 mV. Drugim z kolei procesem elektrodowym jest wydzielanie bromu — potencjał rozkładu + 550 mV.

Z przebiegu krzywych 2, 3, 4 (rys. 2) wynika, że przy małych gęstościach prądu ca 0,1 mA/cm^2 przy potencjale anody + 500 — + 650 mV przeważa w początkowym stadium oznaczania reakcja bezpośredniego utleniania jonu SCN' . Potencjał rozkładowy dla 1 n HCl wynosi + 950 mV. Z przebiegu krzywych wynika, że proces bezpośredniego anodowego utleniania jonu SCN' w roztworze 1 n HCl można prowadzić przy potencjałach anody od 550—900 mV. Aby przekonać się czy w tych warunkach nie zachodzi przypadkiem działanie pośredniczące układu Cl_2/Cl' , przeprowadzono pomiary także i dla roztworów rodanku w 0,3 n kwasie nadchlorowym.

Krzywa ta (6) przebiega normalnie do potencjału 1150 mV, w tym punkcie następuje początek wydzielania tlenu, krzywa opada aż do 1400 mV, a następnie znów wznosi się. Taki przebieg reakcji potwierdza krzywa 7 otrzymana dla 0,3 n HClO_4 . Z wyników pomiarów można stwierdzić, że w roztworze 0,01 n KSCN i 1 n HCl przy potencjałach anody od 540—900 mV procesem anodowym jest bezpośrednie utlenianie jonu

rodankowego. Ponieważ przebieg krzywej w tym przedziale jest normalny należy przypuszczać, że produkty reakcji powinny być niezależne od wartości potencjału.

Oznaczanie wydajności prądowej anodowego utleniania jonu rodankowego

Oznaczenie wydajności prądowej procesu bezpośredniego utleniania jonu SCN^- przeprowadzono w roztworach 1 n HCl i 0,3 n HClO_4 przy początkowym stężeniu rodanku równym 0,007 n, metodą kulometryczną przy kontrolowanym potencjale. Metoda ta wprowadzona przez Hicklinga i rozwinięta następnie przez Lingane'a (10) polega na wyznaczeniu ładunku zużytego na przeprowadzenie procesu przy stałym potencjale czynnej elektrody i malejącym w czasie natężeniu prądu. Zależność natężenia prądu od czasu w większości wypadków da się ująć wzorem

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$$

ładunek zaś odpowiada wartości całki

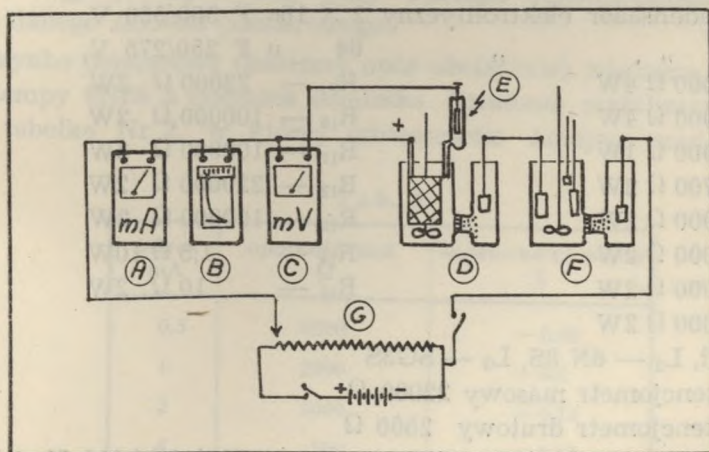
$$Q = \int_0^t I_t dt$$

Aparatura.

Schemat blokowy stosowanej przez mnie aparatury do pomiaru kulometrycznego przy kontrolowanym potencjale podaje rys. 3.

W skład aparatury wchodzi:

- A — miliamperomierz klasy 0,5% — zakresy 0,5 — 100 mA,
- B — samopis piórkowy f-my EAW — zakres 75 mA — taśma 70 mm, posów taśmy 60 mm/h,



Rys. 3. Schemat aparatury do oznaczania wydajności prądowej

- C — miliwoltomierz f-my RFT typ 158 0—1000 mV,
 D — naczynko pomiarowe typu H, wymiary: naczynie główne ϕ 40 mm, h 77 mm, boczne ϕ 20 mm, h 75, połączone ze sobą spiekami szklanym o twardości G 3 ϕ 15 mm poza którym umieszczono warstwę agaru z nasyconym KCl,
 E — elektroda kalomelowa nasycona
 F — naczynie kulometru — jak wyżej punkt D,
 G — układ potencjometryczny do ręcznej regulacji napięcia — opornica suwakowa 40 Ω — 3 A oraz akumulator 6 V 12 Ah.

Elektrody.

Anoda naczynka pomiarowego: elektroda platynowa siatkowa, cylindryczna ϕ 35 mm, h = 50 mm, 220 oczek na cm^2 .

Katoda: elektroda platynowa blaszkowa 10 \times 10 mm.

Anoda naczynka kulometrycznego: elektroda platynowa blaszkowa 30 \times 15 mm.

Katoda: elektroda platynowa blaszkowa 25 \times 14 mm.

Elektrody wskaźnika polaryzacyjnego:

Katoda: elektroda platynowa blaszkowa 10 \times 10 mm.

Anoda: elektroda platynowa drucikowa ϕ 0,2 mm, h 8 mm.

Mieszadła typu śrubowo-skrzydłkowego o szybkości obrotów około 500/min.

Do pomiaru ładunku zastosowano roztwory KSCN i As_2O_3 których stężenie przed pomiarem i po pomiarze oznaczano na drodze miareczkowania kulometrycznego przy stałym natężeniu prądu. Schemat aparatury kulometrycznej podaje rys. 4. Wartości oporów i pojemności uwidoczonych na tym rysunku są następujące:

C_1 — kondensator elektrolityczny 2 \times 16 μ F 500/550 V,

C_2 — „ „ „ 64 μ F 250/275 V,

R_1 — 10000 Ω 4W R_9 — 22000 Ω 2W

R_2 — 30000 Ω 4W R_{10} — 100000 Ω 2W

R_3 — 20000 Ω 1W R_{11} — 100000 Ω 2W

R_4 — 4700 Ω 2W R_{12} — 220000 Ω 2W

R_{10} — 10000 Ω 2W R_{13} — 100000 Ω 2W

R_6 — 10000 Ω 2W R_{14} — 1,5 Ω 10W

R_7 — 22000 Ω 2W R_{15} — 10 Ω 2W

R_8 — 34000 Ω 2W

L_1 — AZ1, L_2 — 6N 8S, L_3 — SG3S

P_1 — potencjometr masowy 22000 Ω

P_2 — potencjometr drutowy 2500 Ω

T_1 — transformator sieciowy typu Mazur sieć 2 \times 110 V, 2 \times 235 V, 1 \times 4 V, 1 \times 6,5 V, 1 \times 10 V.

G — prostownik selenowy w układzie Graetza, E_1 , E_2 — elektromagnesy przekaźnika, St — stoper mechaniczny f-my Excelsior Park od 0,2 sek. do 30 min. „start”, „stop” — przyciski zdalnego sterowania, K_1 , K_2 , K_3 , K_4 — kontakty przekaźnika.

Zasilacz kulometryczny oparty jest na zasadzie prostego stabilizatora napięcia typu równoległego ze sterowaniem od strony wyjścia. Układ ten wykorzystano do celów stabilizacji prądu przez przebudowę dzielnika napięcia wyjściowego. W omawianym układzie dzielnik jest jednocześnie obciążeniem stabilizatora. Przez odpowiedni dobór oporności dzielnika uzyskano pięć zakresów pomiarowych — charakterystykę ich podaje tabela Nr 1.

T a b. 1.

zakres mA	coul/min	min/coul	Dokł. dozow. coul/0,2 sek.	Ilość subst. w mg na 1 min. przy $E = 50$
0,5	0,03	33,3	10^{-4}	0,0135
1	0,06	16,7	$2 \cdot 10^{-4}$	0,031
2	0,12	8,35	$4 \cdot 10^{-4}$	0,062
4	0,24	4,17	$8 \cdot 10^{-4}$	0,124
6	0,36	2,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,186

W kolejnych rubrykach podano natężenie prądu w mA, ilość kulombów przepływających w ciągu minuty, ilość minut w których przepływie ładunek równy 1 kulombowi, dokładność dozowania obliczona w kulombach dla czasu równego 0,2 sek. oraz ilość miligramów substancji oznaczanej w ciągu jednej minuty przy wartości równoważnika 50 g przy prądzie danego zakresu pomiarowego.

Naczynko pomiarowe (zmienny opór obciążenia) włączone jest między anodę lampy 6N8S a początek dzielnika. Działanie stabilizacyjnego układu podaje tabela Nr 2, w której umieszczono kolejno prąd nominalny

T a b. 2.

zakres mA	oporność zast. Ω	zmiana natęż. prądu %
0,5	4000	— 0,06
1	2000	— 0,1
2	1000	— 0,13
4	500	— 0,11
6	334	— 0,1

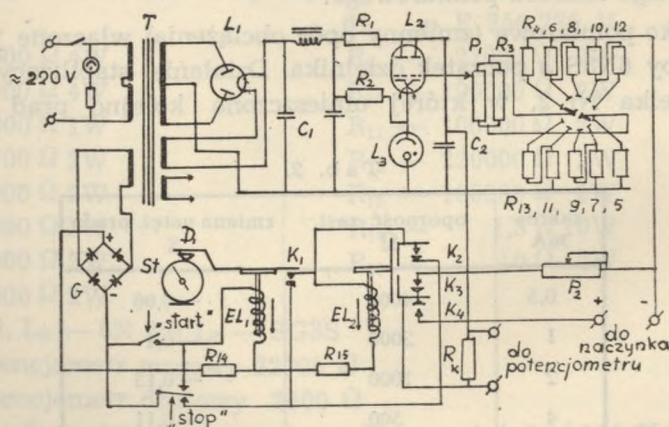
zakresu, oporność zastępczą naczynka odpowiadającą spadkowi napięcia 2 V oraz zmianę natężenia prądu w % po włączeniu tej oporności.

W czasie pomiaru kulometrycznego zmiana „oporności zastępczej” naczynka jest przeszło 10 razy mniejsza od umieszczonej w tabelce, tym samym zmiany natężenia prądu są rzędu 0,01%.

Aby ułatwić nastawienie prądu zakresu po wyłączeniu naczynka włącza się automatycznie oporność zastępcza P_2 której wartość ustala się doświadczalnie. Układ powyższy w porównaniu ze stabilizacją prądu oporem szeregowym przy stałym napięciu zasilania daje stabilizację 16 razy lepszą. Wahania napięcia sieciowego w granicach 5% dają zmiany natężenia rzędu 0,2%. Przy pomiarach stabilizowałem napięcie sieciowe stabilizatorem ferrozonansowym o tolerancji napięcia wyjściowego 0,5%. W tych warunkach zmiany natężenia prądu spowodowane przez wahania napięcia sieciowego wynoszą 0,01%.

Pomiar czasu.

Duże wahania częstotliwości sieci prądu zmiennego uniemożliwiają pomiar czasu przy pomocy elektrycznego stopera synchronicznego. Dokładny pomiar możliwy jest przy użyciu stopera zasilanego z generatora o dużej stałości częstotliwości. Pomiar czasu stoperem mechanicznym nie sprzężonym z obwodem elektrolizy powoduje znaczne błędy. Ponieważ budowa stabilnego generatora kamertonowego na częstość 50 Hz jest dość kłopotliwa w aparaturze swojej zastosowałem stoper mechaniczny sprzężony z obwodem elektrolizy i uruchamiany za pomocą przełącznika elektromagnetycznego ze zdalnym sterowaniem. Układ przełącznika podany jest na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat zasilacza kulometrycznego

Przełącznik składa się z dwóch elektromagnesów El_1 , El_2 zasilanych prądem stałym o napięciu 10 V. Zwora elektromagnesu El_1 po naciśnięciu guzika „start” wciska główkę stopera i zwierza styki K_1 przez co zostaje włączony elektromagnes El_2 którego zwora zwierając styki K_4 włącza naczynko pomiarowe do obwodu. Jednocześnie zostają zwarte styki K_2 i elektromagnes pozostaje pod prądem mimo zwolnienia guzika „start”. Przy naciśnięciu guzika „stop” zostaje przerwany prąd w uzwojniu elektromagnesu El_2 , a włączony zostaje elektromagnes El_1 powodując zatrzymanie stopera i włączenie do obwodu oporu zastępczego w miejsce naczynka. Szczelina pomiędzy stykami „stop” wynosi 0,2 mm co pozwala zmniejszyć do minimum nierównoczesność sterowania obwodu. Cofanie stopera do położenia zerowego wykonuje się przez ponowne naciśnięcie guzika „stop”. Sprawdzanie przełącznika przy pomocy stopera elektrycznego z podziałką do 0,01 sek. wykazało, że bezwładność układu jest niedostrzegalna.

Do pomiaru czasu zastosowano stoper f-my „Excelsior Park” z podziałką tarczy na 60 sek. i najmniejszą podziałką 0,2 sek. (przy okazji stwierdziłem badając 4 nowe stopery, że do tego celu nadają się tylko stopery wysokiej klasy. Dwa stopery f-my UMF Ruhla z tarczą na 30 i 60 sek. wykazywały dużą nieregularność pracy zależną od naciągu sprężny, położenia stopera itp. dochodzącą do dwóch sekund na 10-minutowy okres pomiaru. Dwa stopery „Excelsior Park” z tarczą dzieloną na 60 i 100 części działały bardzo dobrze, nie stwierdziłem odchyień większych od 0,1 sek. przy 60-minutowym okresie pomiaru).

Po kontroli regularności biegu sprawdziłem i wyregulowałem wartość wskazań posługując się zegarem o dokładności wskazań ± 3 sek. na dobę sprawdzonym wg radiowych sygnałów czasu podawanych z dokładnością do 1/2 sek. Jeden ze stoperów służy mi jako wzorzec, drugi zamontowany jest w aparaturze.

Pomiar natężenia prądu.

Oznaczenie kulometryczne prowadzono prądem 4 mA. Natężenie prądu wyznaczano metodą spadku napięcia na oporze kalibracyjnym o wartości 250 Ω korzystając z dekadowej skrzynki oporów klasy 0,1. Oporność tą sprawdzono ponadto według oporów wzorcowych klasy 0,05% f-my RFT. Do pomiaru spadku napięcia używano potencjometru f-my „Rubicon Company Philadelphia” standaryzowanego wg ogniwa wzorcowego (dokł. 0,01 %) f-my RFT, typ 0 119.

Przygotowanie roztworów.

Do wykonania oznaczeń sporządzono roztwory w przybliżeniu 0,1 n KSCN i 0,1 n As_2O_3 korzystając z preparatów p.a. i przygotowując je wg zaleceń Kolthofa.

Roztwór 1 — $0,4010 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg KSCN}/250 \text{ ml}$

„ 2 — $0,4027 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg KSCN}/250 \text{ ml}$

„ 3 — $0,4949 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg As}_2\text{O}_3/100 \text{ ml}$.

Roztwór rodanku (1) używano do pomiarów porównawczych. Roztwór rodanku (2) i As_2O_3 sprawdzono przed pomiarami metodą kulometryczną. Rodanek oznaczano wg metody podanej w mojej poprzedniej pracy (2) As_2O_3 oznaczano wg metody podanej przez Farringtona i Swifta (11) stosując miareczkowanie wstępne dla korekcji punktu równoważnego. Roztwory przed pomiarami odpowiednio rozcieńczono. Wyniki pomiarów podane są w tabelce Nr 3 i 4.

Tab. 3.
Oznaczenie rodanku

nr	nat. prąd. mA	czas pom. sek.	czas średni	oznaczono mg	zawartość w próbce w mg	% Δ
1	4	241,6				
2	4	241,3				
3	4	241,5	241,4	0,16205	0,1619(8)	+ 0,07
4	4	241,4				

Tab. 4.
Oznaczenie As_2O_3 .

nr	nat. prąd. mA	czas pom. sek.	oznaczono mg	zawartość w próbce mg	Δ %
1	4	606,4	1,2431		- 0,09
2	4	606,8	1,2439		- 0,025
3	4	607,0	1,2443	1,244(2)	+ 0,083
4	4	607,4	1,2451		+ 0,092
5	4	667,6	1,2456		+ 0,12

Jak wynika z załączonych tabelki otrzymano dobrą powtarzalność pomiarów i zgodność w granicach $\pm 0,1\%$ co wskazuje na dobre zstandaryzowanie aparatury kulometrycznej.

Ponieważ w początkowej fazie oznaczenia, prowadzonego przy kontrolowanym potencjale, natężenie prądu wynosiło około 70—80 mA sprawdzono także zależność wyników oznaczeń As_2O_3 i KSCN od gęstości prądu. Oznaczenia podane w tabelkach prowadzono przy gęstości prądu $0,45 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Przeprowadzono oznaczenia także przy gęstości $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$

używając elektrodę o odpowiednio mniejszej powierzchni. W wynikach nie zauważono większych różnic niż 0,1—0,2 sek. w porównaniu z poprzednimi pomiarami.

Wykonanie oznaczeń.

Do przeprowadzenia oznaczeń używano naczynek w kształcie H poprzednio opisanych. Do przestrzeni anodowej naczynka pomiarowego nalewano 65 ml 1 n HCl lub 0,3 n HClO₄ do przestrzeni katodowej wprowadzano 1 n H₂SO₄. Po umieszczeniu elektrod naczynko włączano do obwodu (rys. 3) i podnoszono napięcie zasilające do chwili aż miliwoltomierz wskazał potencjał anody (względem elektrody kalomelowej nasyconej) + 700, 800 lub 900 miliwoltów zależnie od potencjału anody przy którym zamierzano prowadzić pomiar. Obserwowano przy tym natężenie prądu, które malało od około 0,5 mA przy włączeniu aż do wartości prądu szczytkowego w ciągu kilkunastu sekund. Po wyłączeniu prądu do naczynka wprowadzano 5,014 ml uprzednio przygotowanego roztworu KSCN (1 lub 2). W szereg z naczynkiem włączano naczynko kulometru. Kulometr napełniano wprowadzając do przestrzeni anodowej odpowiedni roztwór podstawowy i 5,014 ml roztworu 0,1 n KSCN (1, 2) lub roztworu As₂O₃. Po wykonaniu połączeń i uruchomieniu samopisu oraz mieszadeł rozpoczynano pomiar. Przez cały czas trwania pomiaru regulowano ręcznie wartość napięcia zasilającego tak, aby potencjał anody był stały. Jednocześnie notowano czas i natężenie prądu w celu dokładnego wykreślenie krzywej $I = f(t)$. Pomiary prowadzono w temp. 18 i 20°. Początkowe natężenie prądu wynosiło około 70—80 mA, dokładna wartość była trudna do uchwycenia ze względu na szybki jej spadek. W czasie trwania pomiaru natężenie prądu malało osiągając po 130—150 min. wartość 50—70 μ A. Ponieważ doprowadzenie natężenia prądu do wartości prądu szczytkowego trwałoby zbyt długo pomiar przerywano po osiągnięciu natężenia około 70 μ A i oznaczano kulometrycznie nie przereagowaną pozostałość w naczynku pomiarowym i kulometrze. W ten sposób przeprowadzono szereg pomiarów utleniania jonu SCN⁻ w roztworach 1 n HCl przy potencjałach anody 700 i 800 mV oraz w roztworze 0,3 n HClO₄ przy potencjałach + 800 i 900 mV stosując do pomiaru ładunku roztwory KSCN i As₂O₃.

Zestawienie wyników oznaczeń podaje tabelka Nr 5. W kolejnych rubrykach umieszczono Nr pomiaru, skład roztworu, potencjał anody, roztwór użyty w kulometrze, różnicę pomiędzy wyliczoną teoretycznie wartością ładunku potrzebną do przeprowadzenia procesu i znalezioną doświadczalnie, wyrażoną w %.

Tab. 5.

Zestawienie wyników kulometrycznego oznaczania rodanku przy kontrolowanym potencjale.

nr	skład roztworu	potencjał anody mV	Roztwór w kulom.	Δ %
1	KSCN — 1 n HCl	+ 700	As ₂ O ₃	- 1,9
2	„ „	+ 800	„	- 1,2
3	„ „	+ 700	KSCN	- 0,7
4	„ „	+ 700	„	- 1,2
5	„ „	+ 700	„	- 1,1
6	„ „	+ 800	„	- 1,3
7	KSCN—0,3 n HClO ₄	+ 800	As ₂ O ₃	- 1,5
8	„ „	+ 900	„	- 0,5

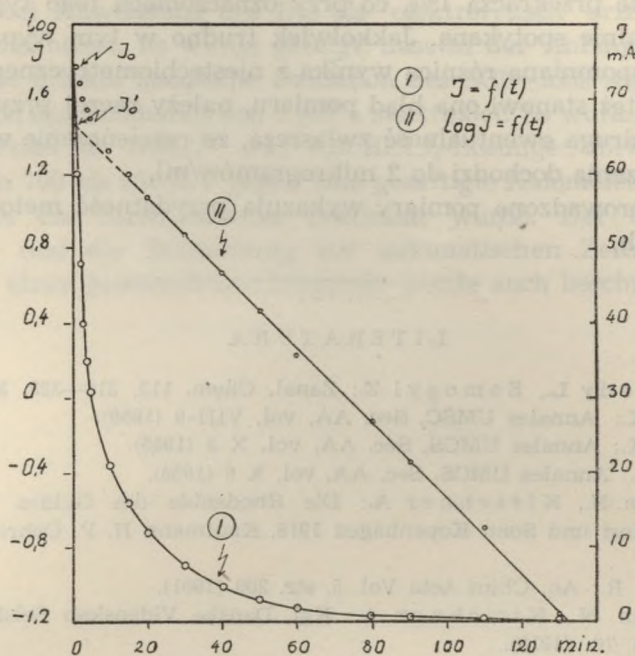
Podaję wartości liczbowe oznaczania Nr 2 z powyższej tabelki

Naczynko pomiarowe	naczynko kulometru
Roztwór 5,014 ml roztw. KSCN (2) + 1 n HCl	Roztwór 0,2 n H ₂ SO ₄ + 1 n NaCl + 5,014 ml roztworu As ₂ O ₃
równoważnik KSCN/6	równoważnik As ₂ O ₃ /4
Ilość kulombów 48,135	Ilość kulombów 48,42
Odmiareczkowano po oznaczeniu I = 4,00 mA t = 0',28"	Odmiareczkowano po oznaczeniu I = 4,00 mA t = 4',0"
co odpowiada 0,112 coul.	co odpowiada 0,960 coul.
ilość ładunku obliczona 48,023 coul.	ilość ładunku oznaczona 47,46 coul.

Różnica 48,02 — 47,46 = 0,56 tj. — 1,2%.

Rys. Nr 5 podaje zależność natężenia prądu od czasu — krzywa 1 oraz zależność — log. natężenia prądu jako funkcję czasu — krzywa 2. Przebieg zmian natężenia prądu w czasie trwania oznaczenia niezupełnie odpowiada zależności podanej przez Lingane'a. Linia przedstawiająca funkcję $\log i = f(t)$ posiada początkowo nachylenie zmienne a dopiero od 20 minuty pomiaru przebiega prostoliniowo. Wartości współczynnika k wyliczone dla szeregu czasów i przyjęciu wartości I'_0 , interpolowanej z wykresu są następujące:

t min.	k
10	0,0158
20	0,02005
30	0,0205
50	0,0202
90	0,0203
130	0,0203



Rys. 5. Zależność natężenia prądu od czasu przy bezpośrednim utlenianiu jonu SCN^-

Przyjąwszy średnią wartość współczynnika $k = 0,0203$ przebieg części prostoliniowej odpowiada zależności

$$I_t = I'_0 \cdot 10^{-0,0203t}$$

Ze względu na dużą różnicę pomiędzy I_0 i I'_0 nie można stosować w tym wypadku do wyliczenia ładunku metody Mac Nevina i Bekera (12). Szereg prób idących w kierunku otrzymania przebiegu wyłącznie prostoliniowego, w których zmieniano skład roztworu i sposób przygotowania elektrody do pomiaru nie dało pozytywnych rezultatów. Odchylenia te tłumaczyć należy skomplikowanym przebiegiem procesu w dodatku typowo nieodwracalnego.

Wnioski

1. Anodowe utlenianie jonu SCN' przeprowadzone w środowisku kwaśnym (HCl , HClO_4) przy potencjałach anody od + 700 do + 900 mV prowadzi do otrzymania SO_4'' i HCN i jest sumarycznie procesem 6-elektronowym. Procesem elektrodowym jest utlenianie rodanku do rodanu.

2. Z danych zestawionych w tab. Nr 5 wynika, że ilość ładunku zużyta na przeprowadzenie procesu utleniania anodowego była około 1,5% niższa od wartości obliczonej teoretycznie dla $n = 6$. Rozrzut wyników pomiarów nie przekracza 1%, co przy oznaczeniach tego typu jest wartością normalnie spotykaną. Jakkolwiek trudno w tym wypadku powiedzieć czy wspomniana różnica wynika z niestechiometrycznego przebiegu procesu czy też stanowi ona błąd pomiaru, należy raczej przypuszczać, że zachodzi ta druga ewentualność zwłaszcza, że rozcieńczenie w końcowym etapie oznaczenia dochodzi do 2 mikrogramów/ml.

3. Przeprowadzone pomiary wykazują przydatność metody do celów analitycznych.

LITERATURA

1. Szabelledy L., Somogyi Z.: Zanal. Chem. 112, 313—323, 385, 390 (1938).
2. Sykut K.: Annales UMCS, Sec. AA, vol. VIII-9 (1953).
3. Sykut K.: Annales UMCS, Sec. AA, vol. X 3 (1955).
4. Sykut K.: Annales UMCS, Sec. AA, vol. X 6 (1955).
5. Bjerrum N., Kirschner A.: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Host und Sohn Kopenhagen 1918. Kaufmann H. P. Oehring W. Ber 59, 187 (1926).
6. Gaugin R.: An. Chim. Acta Vol. 5, str. 200 (1951).
7. Bjerrum N., Kirschner A.: Kgl. Danske Videnskab Selskab Math-fys. Series 8, 5, 76. (1918).
- 8 i 9. Latimer W. M.: Oxidations Potentials wyd. II, str 138 Prentice-Hall INC
10. Lingane J. J.: J. Am. Chem. Soc. 67 1916 (1945).
11. Farrington P. S., Swift E. H.: Anal. Chem. 22, 889 (1950);
12. Mac Nevin W. M., Baker B. B.: Anal. Chem. 24, 986 (1952).

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе обсуждался ход электродных реакций микрокулонометрического титрования роданидов при заданной силе тока, с использованием системы Br_2/Br' . Показано, что в начальной фазе определения имеет место прямое анодное окисление иона SCN' , даже при концентрации роданида 0,007 н. Изучено ход этого процесса в растворах 1 н HCl и 0,3 н HClO_4 при анодном потенциале

от +700 до + 900 мв относительно насыщенного каломельного электрода, определяя при этом выход по току. Дано также описание кулонометрической аппаратуры и установки для автоматического измерения времени при помощи обыкновенного секундомера.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde der Verlauf der Elektrodenreaktionen bei mikroculometrischer Titration von Rhodaniden bei konstanter Stromstärke und bei Anwendung des Br_2 als elektrolytisch erzeugtes Titrationsmittel diskutiert. Es wurde gezeigt, dass in der Anfangsperiode der Titration eine direkte anodische Oxidation des SCN' -Ions sogar bei einer Konzentration des Rhodanids von 0,007 n stattfindet. Es wurde der Verlauf dieses Prozesses in 1nHCl - und $0,3\text{nHClO}_4$ -Lösungen beim Anodenpotential von 700 bis 900 mV gegen eine gesättigte Kalomelektrode untersucht, wobei die Stromausbeute bestimmt wurde. Der elektronische Stromregler und die Einrichtung zur automatischen Zeitmessung bei Anwendung einer gewöhnlichen Stoppuhr wurde auch beschrieben.

