

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE · SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. VI, 6.

SECTIO AA

1951

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydz. Mat. Fiz. Chem. U. M. C. S.

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT

Kulometryczne mikrooznaczanie sulfanilamidów

**Колонометрическое микроопределение
сульфаниламидов**

Coulometrische Mikrobestimmung von Sulphanilamiden

Analiza kulometryczna jest pięknym przykładem zastosowania praw Faradaya do celów analizy ilościowej. Kulometria jest młodą gałęzią elektroanalizy (pierwsze prace pojawiły się przed kilku laty) jednak już w tak krótkim czasie zdobyła sobie uznanie jako bardzo szybka i jednocześnie dokładna metoda analityczna. W obecnej chwili stosowana jest jeszcze rzadko ze względu na pozorne trudności aparaturowe. Pośród prac kulometrycznych spotykamy oznaczenia makro- półmikro- mikro- a nawet ultramikroanalityczne np. praca dotycząca oznaczania (1) uranu, gdzie przy ilości 5 γ osiągnięto dokładność 4%, przy czasie oznaczenia trwającym kilka minut. Dalszą zaletą aparatury kulometrycznej jest jej ciągła gotowość do pomiaru, odpada konieczność przygotowania wzorców, płynów mianowanych, wywoływania zdjęć itp.

Zasada oznaczania kulometrycznego jest następująca: produkt elektrolizy wywiązany ze 100% wydajnością na odpowiedniej elektrodzie wstępuje w reakcję z oznaczaną substancją aż do osiągnięcia punktu stechiometrycznego. Ilość oznaczanej substancji oblicza się znając jej równoważnik, mierząc natężenie prądu i czas trwania elektrolizy, na podstawie prawa Faradaya:

$$m = \frac{E \cdot i \cdot t}{F}$$

m = masa wydzielonego produktu w gramach,

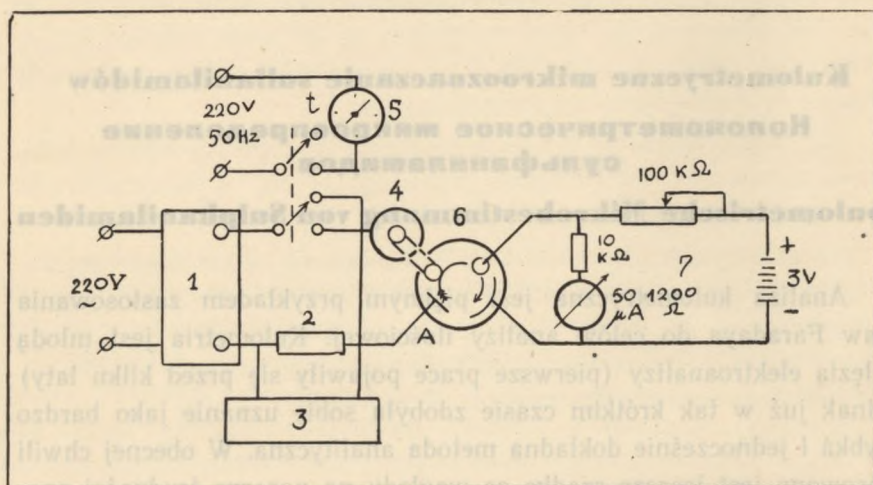
E = równoważnik chemiczny substancji,

i = natężenie prądu w amperach,

t = czas trwania elektrolizy w sekundach,

F = stała Faradaya 96.500 coul.

Zestaw aparatury kulometrycznej podaje rys. 1.

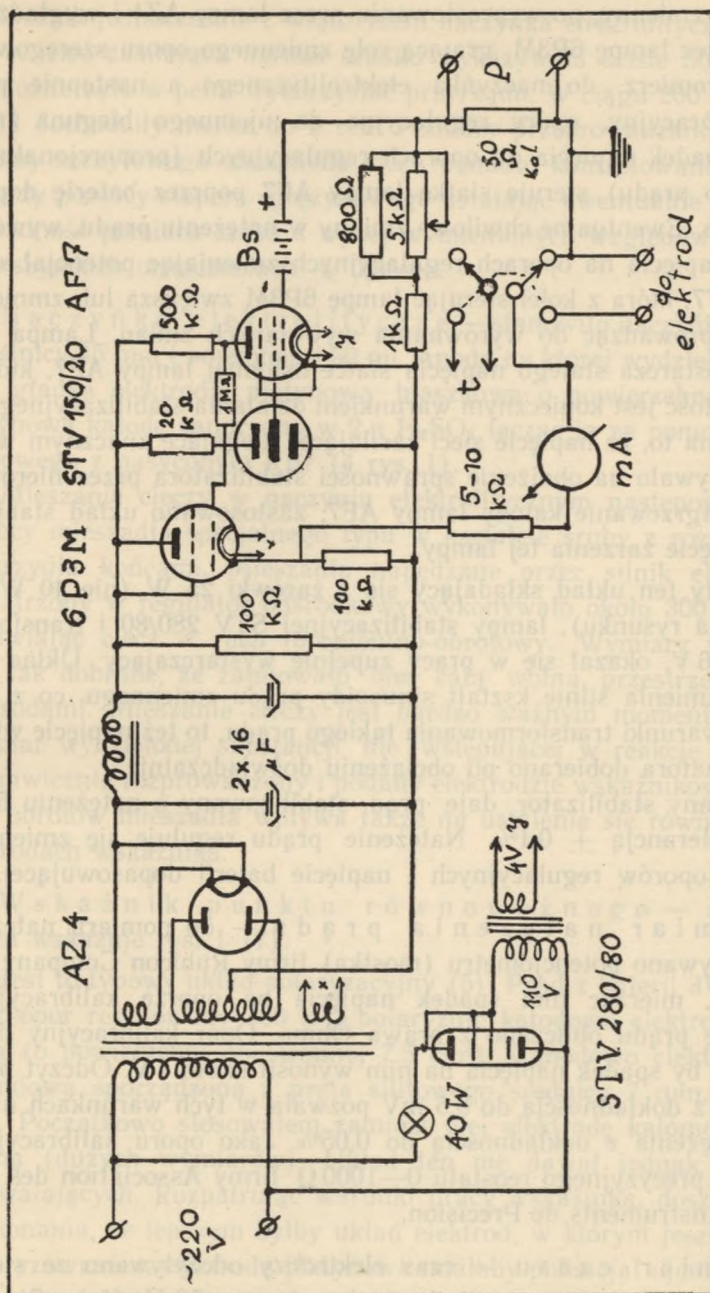


Rys. 1. Schemat blokowy aparatury kulometrycznej.

Prąd wyprostowany i wystabilizowany w zasilaczu (1) płynie przez opór kalibracyjny (2) do naczynka elektrolitycznego (6).

Dodatni biegun doprowadzony jest do anody (A) ujemny do katody (4). Spadek napięcia na oporze kalibracyjnym mierzy się za pomocą potencjometru (3). Naczynko elektrolityczne (pomiarowe) zawiera także elektrody wskaźnika połączone z układem wskaźnikowym (7). Do pomiaru czasu służy stoper elektryczny (5) sprzężony z przełącznikiem prądu obwodu elektrolizy.

Do oznaczeń kulometrycznych użyto kulometru własnej konstrukcji opartego na zasadniczym schemacie stabilizatora natężenia (2, 3, 4). Dokładny schemat stabilizatora podaje rys. 2.



Rys. 2. Schemat stabilizatora prądu.

Prąd zmienny, po wyprostowaniu przez lampę AZ4 i wygładzeniu płynie przez lampę 6P3M, grającą rolę zmiennego oporu szeregowego, miliamperomierz, do naczynka elektrolitycznego a następnie przez opór kalibracyjny, opory regulacyjne do ujemnego bieguna źródła prądu. Spadek napięcia na oporach regulacyjnych (proporcjonalny do płynącego prądu) steruje siatkę lampy AF7 poprzez baterię dopasowującą Bs. Ewentualne chwilowe zmiany w natężeniu prądu, wywołują zmiany napięcia na oporach regulacyjnych zmieniając potencjał siatki lampy AF7, która z kolei sterując lampę 6P3M zwiększa lub zmniejsza jej opór prowadząc do wyrównania wywołanych zmian. Lampa STV 150/20 dostarcza stałego napięcia siatce osłonowej lampy AF7, którego stała wartość jest koniecznym warunkiem działania stabilizacyjnego. Ze względu na to, że napięcie sieci zasilającej ulegające znacznym wahaniom wpływało na obniżenie sprawności stabilizatora przez nierównomierne nagrzewanie katody lampy AF7, zastosowano układ stabilizujący napięcie żarzenia tej lampy.

Prosty ten układ składający się z żarówki 25 W (nie 40 W, jak podano na rysunku), lampy stabilizacyjnej STV 280/80 i transformatora 110/6 V, okazał się w pracy zupełnie wystarczający. Układ tego rodzaju zmienia silnie kształt sinusoidy prądu zmiennego, co z kolei zmienia warunki transformowania takiego prądu, to też napięcie wtórne transformatora dobierano po obciążeniu doświadczalnie.

Opisany stabilizator daje prąd stabilizowany o natężeniu 5—30 mA, z tolerancją $\pm 0,1\%$. Natężenie prądu reguluje się zmieniając wartości oporów regulacyjnych i napięcie baterii dopasowującej.

P o m i a r n a t ę ż e n i a p r ą d u — do pomiaru natężenia prądu używano potencjometru (mostka) firmy Rubicon Company Philadelphia, mierząc nim spadek napięcia na oporze kalibracyjnym. Natężenie prądu obliczano z prawa Ohma. Opór kalibracyjny dobierano tak, by spadek napięcia na nim wynosił około 1 V. Odczyt potencjometru z dokładnością do 0,5 mV pozwala w tych warunkach na pomiar natężenia z dokładnością do 0,05%. Jako oporu kalibracyjnego używano precyzyjnego reostatu 0—1000 Ω firmy Association des Ouvriers en Instruments de Precision.

P o m i a r c z a s u — czas elektrolizy odczytywano ze stopera elektrycznego opartego na silniku synchronicznym 50 Hz firmy Siemens, pozwalającego na pomiar z dokładnością do 0,01 sek. Stoper włącza

przełącznik jednocześnie z włączeniem naczynka elektrolitycznego. Ponieważ sieć zasilająca bardzo rzadko wykazywała ściśle 50 okresów, nie można było w pełni wykorzystać przyrządu. W ciągu 200 sek. opóźnienia dochodziły nieraz do 2 sek. Pomiary przeprowadzano omijając godziny szczytowego obciążenia sieci, ponadto kontrolowano wskazania przy pomocy stopera sprężynowego ustalając ewentualne poprawki. Dokładność pomiaru czasu z wyżej wymienionych względów wynosiła we wszystkich oznaczeniach $\pm 0,5$ sek.

Naczynko elektrolityczne — stanowiło naczynko szklane o średnicy 45 mm i pojemności 60 ml. Anodą na której wydzielano brom była gładka elektroda platynowa blaszkowa o powierzchni $2,5 \text{ cm}^2$. Platynową katodę zanurzano w 2 n H_2SO_4 łącząc ją za pomocą klucza agarowego z nasyconym KBr (4 rys. 1).

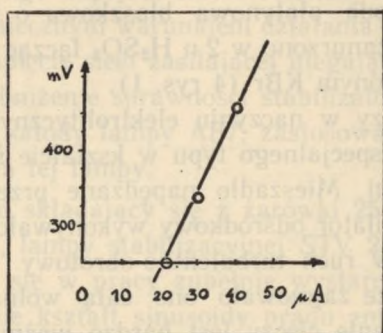
Mieszanie cieczy w naczyniu elektrolitycznym następowało przy pomocy mieszadła specjalnego typu w kształcie śruby z rozwiniętymi w skrzydła końcami. Mieszadło napędzane przez silnik elektryczny zaopatrzony w regulator odśrodkowy wykonywało około 300 obr./min. wprawiając ciecz w ruch turbulentno-obrotowy. Wymiary mieszadła były tak dobrane, że zajmowało ono całą wolną przestrzeń między elektrodami. Mieszanie cieczy jest bardzo ważnym momentem, gdyż nadmiar wydzielonej substancji nie wstępującej w reakcję musi być błyskawicznie rozprowadzony i podany elektrodzie wskaźnikowej. Szybkość obrotów mieszadła wpływa także na ustalenie się równowagi na elektrodach wskaźnika.

Wskaźnik punktu równoważnego — układ połączeń wskazuje rys. 1 (7).

Jest to typowy układ polaryzacyjny (5). Prąd z baterii 3V płynący przez opór regulowany $100 \text{ k } \Omega$ polaryzuje katodowo elektrodę platynową (o powierzchni obustronnej $7,5 \text{ cm}^2$), i anodowo elektrodę karborundową sporządzoną z pręta silitowego średnicy 7 mm, długości 3 cm. Początkowo stosowałem zamiast niej elektrodę kalomelową nasyconą (dużych wymiarów). Układ ten nie dawał jednak wyników zadowalających. Rozpatrując warunki pracy wskaźnika, doszedłem do przekonania, że lepszym byłby układ elektrod, w którym jeszcze przed spolaryzowaniem elektroda platynowa miałaby potencjał ujemny w stosunku do elektrody porównawczej. Po zastąpieniu elektrody kalomelowej elektrodą karborundową uzyskano zwiększenie czułości układu

wskaźnika dzięki zmniejszeniu oporu omowego elektrod i korzystniejszego rozkładu potencjałów. Równolegle do elektrod włączony jest przez opór $10\text{ k}\Omega$ mikroamperomierz $0\text{--}50\text{ }\mu\text{A}$ z podziałką co $1\text{ }\mu\text{A}$ ze skalą lustrzaną długości 70 mm .

Działanie wskaźnika tłumaczy się powstawaniem filmu wodowego na powierzchni elektrody platynowej. Film ten blokuje powierzchnię elektrody przeszkadzając dalszemu rozładowywaniu się jonów. Z chwilą pojawienia się w roztworze wolnego bromu elektroda depolaryzuje się i jej opór spada, bocznikujące działanie wzrasta wska-



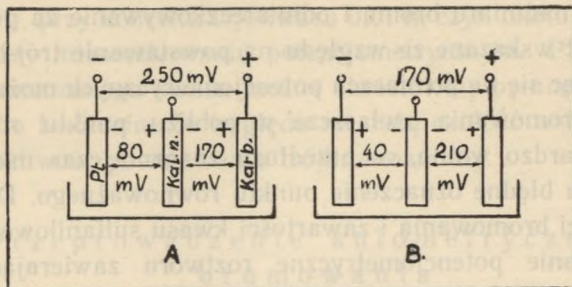
Rys. 3. Zależność pomiędzy napięciem polaryzującym a prądem przyrządu wskaźnikowego.

zówka galwanometru cofa się. Proces ten jest doskonale odwracalny, gdyż po usunięciu nadmiaru bromu wskazówka galwanometru osiąga położenie początkowe. Jeżeli przy małej koncentracji wolnego bromu wyłączyć mieszadło to wskazówka wraca także do położenia początkowego, gdyż dyfuzja bromu jest za mała a brom w bezpośredniej styczności z elektrodą uległ zredukowaniu. Powyższe zachowanie się elektrody wskaźnikowej podkreśla ważność dobrego i równomiernego mieszania dla stabilnej pracy wskaźnika.

Zależność pomiędzy napięciem polaryzującym mierzonym na elektrodach wskaźnika a prądem płynącym przez mikroamperomierz podaje rys. 3.

Pomiarów dokonano na roztworze sulfaniloamidu (patrz niżej) po osiągnięciu punktu stechiometrycznego. Przy wszystkich opisanych

oznaczeniach ustalano położenie mikroamperomierza na $22 \mu A$ tzn. stosowano napięcie polaryzujące 250 mV. Rozkład potencjałów elektrod podaje rys. 4 (A).



Rys. 4. Rozkład potencjałów elektrod wskaźnika punktu równoważnego.

W celu zbadania zachowania się elektrod wobec wolnego bromu, wydzielono prądem 7 mA w ciągu 5 sek. odpowiednią ilość bromu i zmierzono rozkład potencjałów. Wyniki pomiaru podaje rys. 4 (B). Potencjały poszczególnych elektrod mierzono względem elektrody kalomelowej nasyconej. Pomiary wskazują, że przy wykrywaniu bromu czynne są obie elektrody. Czulość wskaźnika można obliczyć w sposób następujący: Ilość bromu wydzielona prądem 7 mA przez 0,5 sek. daje trwale odchylenie wskazówki mikroamperomierza o $\frac{3}{4}$ podziałki. Objętość roztworu 50 ml.

$$\text{Ilość g równ. Br}_2 = \frac{i \cdot t}{96500} = \frac{7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,5}{96500} = 0,36 \cdot 10^{-7}$$

Taką samą ilość bromu przedstawia 0,036 ml. 0,001 n roztworu.

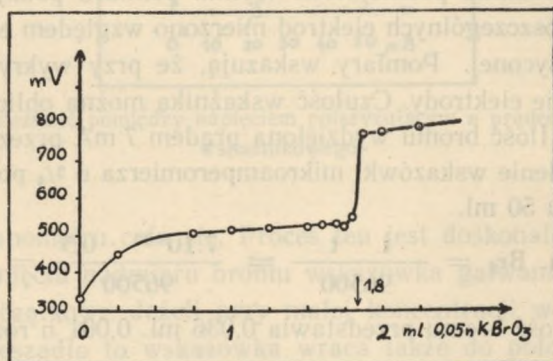
Bromowanie kwasu sulfanilowego

Przebadanie warunków kulometrycznego bromowania kwasu sulfanilowego było wstępną pracą do oznaczania sulfanilamidów.

Przy bromowaniu kwasu sulfanilowego brom wchodzi, zgodnie z regułą o wpływie kierującym podstawników, w położenia orto w stosunku do grupy $-NH_2$, przy intensywnym bromowaniu tj. nadmiarze bromu można wprowadzić trzeci brom na miejsce grupy sulfonowej. Metody oparte na wprowadzaniu dwóch bromów polegają na

miareczkowaniu kwasu wodą bromową lub mieszaniną $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ w środowisku kwaśnym. Punkt równoważny oznacza się przy pomocy kropelkowania na papierek jodowo-skrobiowy, bądź też przez dodanie kilku kropel roztworu czerwieni metylowej pod koniec miareczkowania. Stosowanie nadmiaru bromu i odmiareczkowanie za pośrednictwem jodu nie jest wskazane ze względu na powstawanie trój-bromopochodnej. Opierając się na pomiarach potencjometrycznych można stwierdzić, że proces bromowania zwłaszcza w pobliżu punktu równoważnego przebiega bardzo wolno, co przedłuża znacznie czas miareczkowania i wpływa na błędne oznaczenie punktu równoważnego. Dla sprawdzenia szybkości bromowania i zawartości kwasu sulfanilowego wykonano miareczkowanie potencjometryczne roztworu zawierającego : 5 ml. 0,01807 n kwasu sulfanilowego, 5 ml. 2 n HCl, 40 ml. roztworu KBr (40 g KBr/l).

Roztwór powyższy miareczkowano 0,05 n bromianem potasu przy użyciu elektrody platynowej i kalomelowej nasyconej. Wyniki miareczkowania podaje Rys. Nr 5.



Rys. 5. Potencjometryczne miareczkowanie kwasu sulfanilowego.

Miareczkowanie prowadzono dodając bromianu po 0,25 ml. Ustalenie się potencjału trwało po każdorazowym dodaniu bromianu około 5 min. (w pobliżu punktu równ. dodawano po 0,1 ml.). Cały proces miareczkowania trwał około 50 min. Z chwilą osiągnięcia pierwszego punktu równ. tj. dwóch wprowadzonych bromów następuje skok potencjału, przy dalszym bromowaniu potencjał znów ustala się i wytrąca się trójbromoanilina.

Bromowanie kulometryczne przebiega w sposób nieco inny. Osiągnięcie punktu równoważnego (tj. czas bromowania) przy takiej samej ilości oznaczonego kwasu trwa zależnie od natężenia prądu około 6 min. Drugą charakterystyczną cechą jest to, że bromowanie zachodzi przy pH 2—2,5 tj. przy koncentracji kwasu 0,01 n, czyli około 20 razy mniej-szej niż przy miareczkowaniu potencjometrycznym. Przy mniejszych ilościach oznaczanego kwasu można skrócić cały pomiar nie zwiększając błędów do 1—2 min. Ze względu na dużą czułość wskaźnika wyklucza się możliwość powstawania trójbromoaniliny.

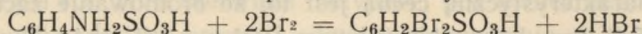
Przeprowadzenie kulometrycznego bromowania

Ze względu na brak dokładnych metod oznaczania małych ilości kwasu sulfanilowego sporządzono roztwory wzorcowe na drodze odważania specjalnie oczyszczonego bezwodnego kwasu sulfanilowego. (Metodę tę stosowano także do każdej z oznaczanych substancji).

Preparat firmy Schering—Kahlbaum o czystości p. a. odbarwiono węglem aktywnym przekrystalizowano trzykrotnie, wysuszono w temp. 110°C do stałego ciężaru. Z tak przyrządzonego kwasu odważano 0,1—0,2 g z dokładnością do 0,1 mg i przenoszono do kolby o pojemności 250 ml. Do oznaczeń pobierano jedną pipetę o pojemności 4,974 ml przy 20°C. Roztwór wzorcowy odpipetowany do naczynka pomiarowego rozcieńczano do 50 ml. roztworem elektrolitu podstawowego. Jako elektrolitu podstawowego używano roztworu KBr o koncentracji 40 g/l, zakwaszonego dożądanego pH kwasem solnym. Optymalną wartość pH 2—2,5 przy bromowaniu kwasu sulfanilowego ustalono na drodze eksperymentalnej. Przy pH 3—4 bromowanie nie przebiegało ilościowo. Aparaturę uruchamiano na 15 min. przed pomiarem. Przy pomocy oporu zmiennego 5 k Ω (rys. Nr 2) ustalono żądane natężenie prądu obserwując wskazania miliamperomierza. Dokładną wartość natężenia mierzono bezpośrednio przed pomiarem i kontrolowano w czasie pomiaru przy pomocy potencjometru. Naczynko z przygotowanym roztworem podstawiano pod zestaw elektrod z mieszadłem i rozpoczynano pomiar. Po ukończeniu bromowania odczytywano czas elektrolizy. Wyniki obliczano ze wzoru:

$$m = \frac{E}{F} \cdot i t$$

W y n i k i b r o m o w a n i a — bromowanie w wyżej opisanych warunkach prowadzi do utworzenia dwu-bromopochodnej, gdyż wyznaczony równoważnik kwasu równa się $M/4$ w stosunku do wydzielonego bromu. Bromowaniu odpowiada reakcja:



Proces bromowania przebiega szybko tj. cała ilość wydzielonego bromu wchodzi w reakcję. W pobliżu punktu równoważnego szybkość wiązania bromu zmniejsza się na tyle, że indykator wykazuje powolny przyrost jego koncentracji (wskazówka mikroamperomierza cofa się). Po przerwaniu elektrolizy brom zostaje związany w ciągu kilku sekund i wskazówka wraca do położenia początkowego. Moment, w którym obserwuje się obecność wolnego bromu leży od kilku do kilkunastu procent przed punktem równoważnym, zależy od stężenia kwasu i czułości wskaźnika. W celu dokładnego uchwycenia punktu równoważnego, należy pod koniec elektrolizy wydzielać brom małymi porcjami, stosując impulsy trwające od 0,5 do 1 sek.

Tab. 1. Zestawienie wyników kulometrycznego oznaczania kwasu sulfanilowego.

KWAS SULFANI LOWY

$$E = M/4 = 43,295 \log E/F = 0,65191-4$$

N _o	t sek	R _Q	V wolt	I amp	oznacz.	było	Δ %
1	298	50	1,1515	0,02303	3,077	3,068	+0,3
2	198	"	1,1060	0,02212	1,965	1,969	-0,2
3	198	"	1,1055	0,02211	1,963	"	-0,3
4	199,5	"	1,1030	0,02206	1,974	"	+0,25
5	198,5	"	1,1045	0,02209	1,967	"	-0,1
6	197	"	1,1120	0,02224	1,965	"	-0,2

Czas powrotu wskazówki mikroamperomierza początkowo jest stały i wynosi kilka sekund (aż do punktu równoważnego), później szybko wzrasta osiągając znów stałą wartość. Procesy te występują najwyraźniej w roztworach zawierających około 0,1 mg oznaczanej substancji przy natężeniu prądu kilku miliamperów (patrz oznaczenie sulfanilamidu).

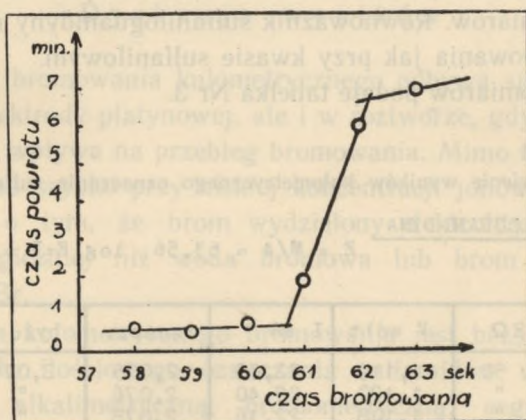
Zestawienie wyników podaje tabelka Nr 1. W tabelce umieszczono kolejno: numer pomiaru, czas trwania elektrolizy, wartość oporu kalibracyjnego, spadek napięcia na oporze kalibracyjnym, natężenia prądu, ilość oznaczonej substancji, ilość wprowadzoną oraz błąd % pomiaru.

Oznaczanie sulfanilamidu

Roztwór wzorcowy sulfanilamidu przygotowano jak przy kwasie sulfanilowym wychodząc z czystego sulfanilamidu otrzymanego przez oczyszczenie preparatu firmy Polfa.

Proces bromowania przebiega podobnie jak przy kwasie sulfanilowym. Równoważnik sulfanilamidu wynosi M/4. Warunki bromowania jak wyżej.

Przy pomiarach Nr 3—4 stosowano ilość sulfanilamidu równą ca. 0,2 mg. Do odczytu punktu równoważnego zastosowano metodę opierającą się na pomiarze czasu powrotu wskazówki mikroamperomierza. Elektrolizę prowadzono normalnie aż do chwili ukazania się wolnego bromu, wówczas elektrolizę przerywano (58 sek.) i zmierzono czas powrotu wskazówki do położenia początkowego. Następnie włączono prąd znów na jedną sekundę, mierząc czas powrotu. Pomiarzy przeprowadzono aż do 63 sek. bromowania. Wyniki pomiarów przedstawia wykres Nr 6.



Rys. 6. Określanie czasu bromowania za pomocą wykresu.

Na osi poziomej naniesiono całkowity czas bromowania, na osi pionowej czas powrotu wskazówki mikroamperomierza. Przeciętnie pierwszej i drugiej prostej daje czas bromowania 60,5 sek. Położenie trzeciej prostej daje obraz strat bromu. Wyniki oznaczeń podaje tabela Nr 2.

Tab. 2. Zestwienie wyników kulometrycznego oznaczania sulfanilamidu.

SULFANI LAMID

$$E = M/4 = 43,03 \quad \log E/F = 0,64944-4$$

N ₀	t sek	R Ω	V wolt	I mA	oznacz.	było	Δ %
1	198	50	1,110	22,20	1,961	1,967	-0,3
2	199	50	1,110	22,20	1,971	1,967	+0,2
3	60,5	200	1,459	7,295	0,1969	0,1967	+0,1
4	60,5	200	1,458	7,290	0,1967	0,1967	0,0

Oznaczenie sulfaniloganidyny

Przebadano dwa preparaty: 1) zsyntetyzowany w Zakładzie Chemii Organicznej UMCS, 2) otrzymany z preparatów firmy Polfa. Preparaty oczyszczono na drodze krystalizacji, wysuszone w 110°C i sporządzono roztwory wzorcowe. Bromowanie obu roztworów dało identyczne wyniki. Hydrolizowanie kwasem solnym nie miało wpływu na wyniki pomiarów. Równoważnik sulfaniloganidyny równa się M/4. Warunki bromowania jak przy kwasie sulfanilowym.

Wyniki pomiarów podaje tabelka Nr 3.

Tab. 3. Zestawienie wyników kulometrycznego oznaczania sulfaniloganidyny.

SULFANI LOGUANIDYNA

$$E = M/4 = 53,56 \quad \log E/F = 0,74431-4$$

N ₀	t sek	R Ω	V wolt	I mA	oznacz.	było	Δ %
1	167	50	1,119	22,38	2,075	2,079	-0,2
2	167	"	1,120	22,40	2,076	"	-0,15
3	169	"	1,108	22,16	2,078	"	-0,05
4	166	"	1,126	22,52	2,075	"	-0,2

Oznaczenie sulfatiazolu

Do sporządzenia roztworu wzorcowego użyto preparatu o czystości p. a. firmy Merck. Proces bromowania sulfatiazolu przebiega nieco inaczej, równoważnik wynosi bowiem M/6, co wskazuje na to,

że brom zostaje wiązany także przez pierścień tiazolowy. W końcowym etapie bromowania wydziela się biały osad, prawdopodobnie trójbromopochodnej sulfatiazolu. Bromowanie przebiega najlepiej przy pH 2 i zawartości substancji nie większej niż 4 mg/50 ml. roztworu. Przy wyższych wartościach pH i stężenia roztworu, wydzielający się osad okleja anodę prowadząc do nadmiernego zużycia bromu. Wyniki pomiarów podaje tabelka Nr 4.

Tab. 4 Zestawienie wyników kulometrycznego oznaczania sulfatiazolu.

SULFATIAZOL

$$E = M/6 = 42,551 \quad \log E/F = 0,64444-4$$

N _Q	t sek	R _Q	V wolt	I mA	oznacz.	było	Δ %
1	310	50	1,1020	22,04	3,013	3,006	+0,2
2	212	"	1,1095	22,19	2,074	2,072	+0,1
3	212	"	1,1090	22,18	2,073	2,072	0,0

Dyskusja wyników

1) Proces bromowania kulometrycznego odbywa się nie tylko na powierzchni elektrody platynowej, ale i w roztworze, gdyż jej wielkość zasadniczo nie wpływa na przebieg bromowania. Mimo to bromowanie zachodzi bardzo szybko przy niskiej koncentracji jonów wodorowych. Świadczy to o tym, że brom wydzielony elektrolitycznie bromuje znacznie energiczniej niż woda bromowa lub brom otrzymywany z $KBrO_3 + KBr$.

2) Metoda kulometrycznego bromowania jest bezsprzecznie najszybszą metodą ilościowego oznaczania sulfamidów w porównaniu z metodami: alkalimetryczną, bromometryczną, argentometryczną i dwuazowania. Metody te są uciążliwe także przez konieczność stosowania roztworów alkoholowych lub acetonowych (6). W wielu wypadkach brak jest dobrych wskaźników punktu stechiometrycznego miareczkowania, co odbija się na dokładności wyników (7).

3) Opisana metoda nadaje się do oznaczania małych ilości sulfanilamidów tj. poniżej 1 miligramu, jak też i produktów ich hydrolizy.

4) Osiągnięta dokładność 0,2% nie jest jeszcze graniczną, można ją zwiększyć stosując dokładniejszy pomiar czasu.

5) W omawianej pracy przebadano warunki kulometrycznego bromowania kwasu sulfanilowego, sulfanilamidu, sulfanilguanidyny i sulfatiazolu. Identyczność warunków bromowania i otrzymane wyniki pozwalają wysnuć przypuszczenie, że przy oznaczaniu innych sulfanilamidów nie natrafi się na specjalne trudności

Powyższa praca jest pierwszą częścią systematycznych badań nad kulometrycznym oznaczaniem związków organicznych.

Uważam za miły obowiązek serdecznie podziękować Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej przy Urzędzie Rady Ministrów za przyznanie mi stypendium na powyższe badania.

L I T E R A T U R A

1. Howell Furman N., Clark E., Bricker — Anal. Chem. Vol. 25, Nr 3, 482, 1953.
2. Carson W. N. jr. — Anal. Chem. Vol. 22, Nr 12, 1565, 1950.
3. Goldreer I. G. — Stabilizatory naprężenia. G. E. I. Moskwa, 96, 1952.
4. Sykut K. — Wiadomości Chemiczne, 11 (66), 459, 1952.
5. Myers R. J., Swift E. H. — J. Am. Chem. 70, 1047, 1948.
6. Perelman M. i Brodskij B. A. — Analiz gotowych leków w postaci form. Medgiz, 255—264, 1950.
7. Kolthoff J. M., Stenger W. A. — Obienny analiz. G. Chim. Izd. 187, 1952.

РЕЗЮМЕ

Автор определял сульфанил-амиды методом кулометрического бромирования и получил лучшие результаты чем алкалиметрическим или бромометрическим методом. При применении указанных условий можно определить 0,2 мг. с точностью до 0,2%.

Применяемый автором индикатор позволяет при употреблении простого микроамперметра (с шкалой на 50 μ А) определить $3,6 \cdot 10^{-8}$ гэкв. брома что отвечает 0,036 мл. 0,001 н раствора брома.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sulphanilamiden kann man mit der Methode der coulometrischen Bromierung mit guter Genauigkeit bestimmen, und zwar im vorliegenden Fall 0,2 Mg der Substanz mit einer Genauigkeit von 0,2%. Es geht daraus hervor, dass diese Methode viele Vorzüge im Vergleich mit der üblich verwendeten alkalimetrischen oder bromometrischen Methode hat.

Bei den vorliegenden Bestimmungen wurde ein Platin—Carborund Elektrodenpaar, in der Swiftschen Polarisationschaltung als Indikator verwendet. Mit Hilfe dieses Indikators konnten $3,6 \cdot 10^{-8}$ G Aeq. Brom (was entspricht 0,036 ml 0,001 N Bromlösung) unter Benutzung eines einfachen Mikroamperometers mit Sicherheit festgestellt werden.

