



901 m 31/46

BIBLIOTEK.

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36825

Kl. 421, 3/55

Widzewska Fabryka Maszyn Włókienniczych

Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione *)

(Łódź, Polska)

Sposób ilościowego oznaczania składu chemicznego roztworów do alkalicznej oksydacji przedmiotów stalowych

Udzielono patentu z mocą od dnia 17 lipca 1953 r.

Znany dotąd sposób nitrometrycznego oznaczania zawartości azotynów i azotanów w roztworach do alkalicznej oksydacji stali wymaga odpowiedniej aparatury, przy czym nitrometryczne oznaczanie wymaga pracy z rtęcią metaliczną i jej parami, przez co jest wysoce szkodliwe dla zdrowia.

Wyniki analizy metodą nitrometryczną nie zapewniają ścisłości oznaczeń, gdyż ma na nie wpływ wiele czynników ubocznych (np. obecność węglanów i wydzielający się CO_2).

Roztwory do alkalicznej oksydacji stali zawierają wodorotlenek sodowy, węglan sodowy oraz azotan lub azotyn sodowy, które oznaczają się łącznie, przy czym stosunek procentowy wynosi:

$$\frac{\% \text{NaNO}_3 + \% \text{NaNO}_2}{\% \text{NaOH}} \cong \frac{1}{3}$$

Sposób według wynalazku polega na tym, że od oznaczonej znanymi sposobami gęstości badanej cieczy odejmuje się gęstość NaOH i Na_2CO_3 otrzymaną metodą acidimetryczną.

Do analizy pobierana jest ciecz o gęstości odpowiadającej temperaturze wrzenia 135°C — 155°C . Ciecz ta powinna być przed dalszym oznaczeniem rozcieńczona wodą destylowaną w stosunku 1 : 1, ponieważ ostudzenie cieczy nie rozcieńczonej spowodowałoby wydzielenie się soli z roztworu. Po rozcieńczeniu, silnym zamieszaniu i ostudzeniu wydzieli się z roztworu większość zanieczyszczeń solami żelaza trójwartościowego w postaci osadu, który nie przeszkadza przy pomiarze gęstości areometrem.

Po ostudzeniu cieczy do temperatury pokojowej t^0 robimy pomiar gęstości areometrem. Po-

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że twórcą wynalazku jest Mieczysław Wierzbicki.

miar taki zapewnia nam techniczną dokładność oznaczenia $\pm 0,7\%$ zawartości azotynów i azotanów w stosunku do roztworu. Jak wykazała praktyka jest to dokładność wystarczająca do sprawnego prowadzenia procesu. Oczywiście przy zastosowaniu bardziej dokładnych pomiarów gęstości (np. piknometrem) dokładność pomiaru można znacznie zwiększyć.

Otrzymaną z pomiaru gęstość d_t należy sprowadzić do temperatury 15°C . W tym celu dla niewielkich odchyłeń od 15°C ($10^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}$) stosować można wzór:

$$d_{15} = d_t (t - 15) \cdot 0,0002$$

$$d_{15} = \text{gęstość cieczy badanej w temperaturze } 15^\circ\text{C}.$$

Zawartość procentową w roztworze wodorotlenku i węglanu sodu, oznacza się miareczkując odważoną część roztworu kwasem solnym, najpierw wobec wskaźnika fenolftaleiny do odbarwienia się roztworu (ilość ml zużytego $\text{HCl} = v_1$), a następnie wobec czerwieni metylowej do zabarwienia różowego (ilość ml zużytego $\text{HCl} = v_2$).

Obliczeń dokonuje się według wzorów:

$$1) \text{NaOH} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot n \cdot 0,53\%}{a}$$

$$2) \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2v_2 \cdot n \cdot 0,53\%}{a}$$

gdzie n oznacza normalność użytego roztworu kwasu solnego, a — odważkę cieczy w gramach.

Ponieważ węglany występują tutaj w niewielkich ilościach w stosunku do wodorotlenku sodu (około 1/50), więc nie popełniając błędu mogącego mieć wpływ na wyniki, zsumowuje się procenty wodorotlenku sodu i węglanu sodu i w dalszych obliczeniach traktuje jako zawartość procentową wodorotlenku sodu.

Następnie ze znanych tablic zależności gęstości od stężenia procentowego wodorotlenku sodu w roztworze wodnym (w 15°C) odczytuje się (najwygodniej jest sporządzić wykres) jakiej gęstości odpowiada roztwór o zawartości procentowej wodorotlenku sodu wyliczonej jak wyżej.

Na rysunku przedstawione są wykresy służące do odczytywania potrzebnych do obliczeń wielkości, przy czym fig. 1 przedstawia krzywą zależności ciężaru właściwego d od stężenia w procentach wagowych wodorotlenku sodu w roztworze wodnym, sporządzoną na podstawie tablic Lunge'go. Na fig. 2 krzywa oznaczona linią przerywaną przedstawia zależność stężenia azo-

tynu sodu NaNO_2 w procentach wagowych, od przyrostu gęstości Δd , a krzywa oznaczona linią ciągłą przedstawia zależność stężenia azotanu sodu NaNO_3 od przyrostu gęstości Δd .

Procent azotynów i azotanów jest proporcjonalny do różnicy Δd między gęstością rzeczywistą płynu d_{15} , a gęstością przypadającą na wodorotlenek sodu d_a . Tą zależność ilustrują krzywe na fig. 2.

Przyrost gęstości obliczamy ze wzoru:

$$\Delta d = d_{15} - d_a$$

Procent azotynów lub azotanów sodu odczytuje się z krzywych zależności Δd od stężenia procentowego tychże składników (fig. 2). Jeżeli do sporządzenia cieczy do alkalicznej oksydacji użyto mieszanek $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$, to odczyt będzie się mieścił proporcjonalnie do ich stosunku w obszarze pomiędzy ich krzywymi.

Przykład: Jeżeli oznaczona acidometrycznie wartość procentowa wodorotlenku sodu w roztworze rozcieńczonym 1:1 wodą destylowaną wynosi 20,18, wartość procentowa węglanu sodu w tych samych warunkach wynosi 0,46, to sumaryczna zawartość alkali, traktowana w dalszych obliczeniach dla uproszczenia, jako wodorotlenek sodu wynosi: $20,18 + 0,46 = 20,64$, z tablic (fig. 1) odczytuje się, że 20,65 %-owy roztwór wodny NaOH w temperaturze 15°C odpowiada gęstości $d_a = 1,2295$.

Jeżeli gęstość cieczy badanej, rozcieńczonej wodą destylowaną w stosunku wagowym 1:1, oznaczona areometrem w temperaturze 18°C wynosi: $d_t = d_{18} = 1,295$, to w celu sprowadzenia pomiaru do temperatury 15°C stosuje się poprawkę:

$$d_{15} = d_{18} + (18 - 15) \cdot 0,0002 = 1,295 + 0,0006$$

$$d_{15} = 1,2956$$

Oblicza się nadwyżkę gęstości:

$$\Delta d = d_{15} - d_a = 1,2956 - 1,2295 = 0,0661$$

Na fig. 2 odczytuje się, że przyrostowi gęstości $\Delta d = 0,0661$ odpowiada 8,60 % NaNO_3 lub 9,14 % NaNO_2 .

Jeżeli do przyrządzenia roztworu użyto tych soli w stosunku 1:1, to wynik będzie średnią arytmetyczną to jest = 8,87 % $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ łącznie.

Poszczególne wyniki uwzględniając początkowe rozcieńczenie wodą destylowaną 1:1 należy pomnożyć przez dwa.

$$d_{15} = d_{18} + (18 - 15) \cdot 0,0002 = 1,295 + 0,0006$$

Ostatecznie więc roztwór zawiera: $\text{NaOH} - 20,18 \cdot 2 = 40,36\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,46 \cdot 2 = 0,92\%$, $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 - 8,87 \cdot 2 = 17,74\%$.

Z powodu braku dokładnej aparatury wartość 0,0002 we wzorze na poprawkę gęstości na temperaturę może ulec pewnym niewielkim zmianom.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ilościowego oznaczania składu chemicznego roztworów do alkalicznej oksydacji przedmiotów stalowych, znamienny tym, że zawartość procentową azotynów i azotanów odczytuje się na podstawie zależności między stężeniem procentowym w roztworze tychże azotynów i azotanów (fig. 2) a różnicą gęstości (Δd) między gęstością rzeczywistą cieczy badanej w temperaturze 15°C (d_{15}) a gęstością (d_a), jaką posiadałby teoretycznie roztwór, gdyby zawierał tylko wodorotlenek i węglan sodu, o stężeniu ustalonym znanymi metodami, obliczoną według wzoru:

$$\Delta d = d_{15} - d_a.$$

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że określa się stężenie w roztworze jednego składnika (NaNO_2 lub NaNO_3) przez pomiar gęstości w obecności zmiennego stężenia w tym samym roztworze innych składników (NaOH i Na_2CO_3).
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że ciecz rozcieńcza się przed dokonaniem pomiaru wodą destylowaną w stosunku 1:1 w celu uniknięcia wykrystalizowania soli z roztworu oraz usunięcia zanieczyszczeń solami żelaza.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że poprawkę gęstości na temperaturę dla niewielkich odchyśleń od 15°C oblicza się według wzoru: $d_{15} = d_t + (t - 15) \cdot 0,0002$.

Widzewska Fabryka
Maszyn Włókienniczych
Przedsiębiorstwo Państwowe
Wyodrębnione

Fig. 1

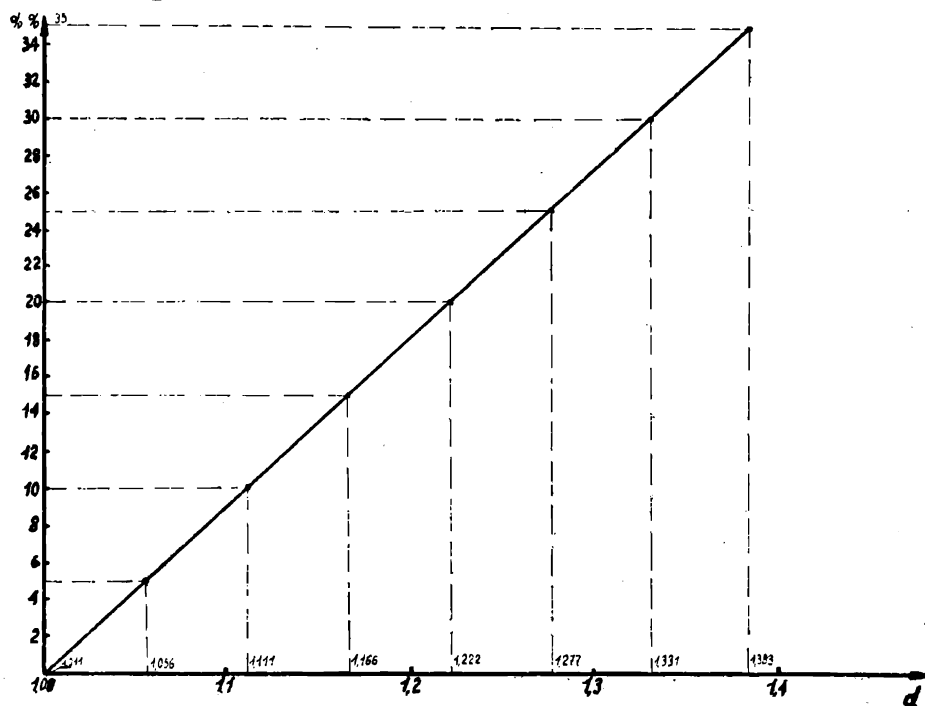


Fig. 2

