

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67772

Patent dodatkowy
do patentu _____

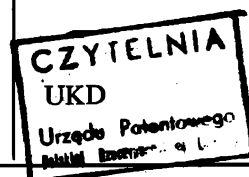
Kl. 42I,3/53

Zgłoszono: 19.V.1970 (P 140 726)

Pierwszeństwo: _____

MKP G01n 33/20

Opublikowano: 16.VII.1973



Twórca wynalazku: Maria Cyrankowska

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań
(Polska)

Sposób oznaczania kadmu w materiałach kadmowo-żelazowo-niklowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania kadmu w materiałach kadmowo-żelazowo-niklowych. Wymienione materiały stosuje się w przemyśle, zwłaszcza elektrochemicznym jako półprodukty do wyrobu mas czynnych do akumulatorów zasadowych.

Dotychczas znanym sposobem oznaczania kadmu w materiałach kadmowo-żelazowo-niklowych jest sposób elektrolityczny. W sposobie tym po przeprowadzeniu próbki do roztworu, skompleksowaniu jonów żelaza cyjankami, wydziela się elektrolitycznie kadm i nikiel. Ponadto nikiel oznacza się w odrębnym postępowaniu w celu uwzględnienia jego zawartości w masie wydzielonej elektrolitycznie.

Powyższy sposób — jak każdy sposób wagowy — cechuje znaczna czasochłonność, oznaczenie trwa od 3-ch do 4-ch godzin. Ponadto sposób ten wymaga kosztownej aparatury i wyciągu wentylacyjnego, z uwagi na konieczność operowania substancją wysoce toksyczną jak cyjanek.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności.

Cel ten osiągnięto przez stosowanie bezpośredniej, kompleksometrycznej metody miareczkowej. W sposobie tym rozpuszcza się w kwasie solnym próbkę materiału kadmowo-żelazowo-niklowego, zawierającego jako zanieczyszczenia między innymi miedź, kobalt, wapń, magnez i glin, kolejno dodaje się roztwór winianu sodowego lub potasowego i buforu amonowego dla skompleksowania żelaza, z kolei dodaje się etylenodwuami-
nę lub jej chlorowodorek jako środek kompleksujący

2

nikiel, miedź i kobalt, a następnie wodorofluorek sodu lub potasu dla wytrącenia wapnia, magnezu i glinu i miareczkuje się mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec ditizonianu kadmu jako wskaźnika.

W sposobie według wynalazku jako wskaźnik punktu równoważnikowego stosuje się zawiesinę 5·10—5% roztworu ditizonianu kadmu w czterochlorku węgla, przy czym zabarwienie roztworu miareczkowanego zmienia się z różowego na bezbarwne.

Sposób według wynalazku umożliwia szybkie i dokładne oznaczenie zawartości kadmu w materiałach kadmowo-żelazowo-niklowych, przy wyeliminowaniu cyjanków z przepisu analitycznego i co się z tym wiąże poprawienie warunków bezpieczeństwa i higieny pracy w pomieszczeniu laboratoryjnym.

W sposobie według wynalazku czas wykonania oznaczania kadmu jest kilkakrotnie krótszy w stosunku do sposobu elektrolitycznego, a także umożliwia zwiększenie ilości równocześnie wykonywanych oznaczeń. Również eliminuje się kosztowną aparaturę do elektrolizy.

Przykład I. 2.000 g próbki (>10% Cd, <50% Fe, <20% Ni) rozpuszcza się w 50 cm³ kwasu solnego 1+1. Po ochłodzeniu dodaje się 100 cm³ wody, sączy do kolby mierniczej o pojemności 1 dm³, uzupełnia do kreski i miesza. Do zlewki o pojemności 250 cm³ odmierza się biuretą 25 cm³ roztworu. Dodaje się 10 cm³ 20% roztworu winianu sodu, 20 cm³ buforu amonowego (zawierającego w 1 dm³ 70 g chlorku amonowego i 570 cm³ 25% roztworu amoniaku) i 10 cm³

0,5 m roztworu etylenodwuaminy. Roztwór próbki miesza się po dodaniu każdego składnika.

Jeżeli badana próbka jest zanieczyszczona magnezem lub wapniem, daje się po 5 minutach do roztworu dodatkowo 2 g stałego wodorofluorku amonowego. Po dalszych 10—20 minutach potrzebnych na całkowite wytrącenie fluorków, rozcieńcza się próbę wodą destylowaną do objętości około 100 cm³ i dodaje 10 cm³ 5·10—5% roztworu ditizonianu kadmu w czterochlorku węgla. Uruchamia się mieszadło elektromagnetyczne i kiedy roztwór wskaźnika utworzy różową zawiesinę (należy dobrać odpowiednią szybkość obrotów), miareczkuje się kadm 0,02 m roztworem wersenianu. Wersenian dodaje się po kropki a pod koniec miareczkowania bardzo wolno. Koniec miareczkowania zaznaczy się nagłym odbarwieniem zawiesiny ditizonianu kadmu.

Zawartość kadmu oblicza się według wzoru:

$$X \text{ Cd } \% = \frac{K \cdot V}{50} \cdot 100$$

w którym K — miano 0,02 m wersenianu dwusodowego wyrażone w mg Cd na 1 cm³ wersenianu dwusodowego.

V — objętość roztworu 0,02 m wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania w cm³.

Przykład II. 25 cm³ roztworu do otrzymywania gąbki kadmowo-żelaznej (> 2 g Cd/dm³, < 30 g Fe/dm³, < 9 g Ni/dm³) odmierza się biuretą do zlewki, dodaje 5 cm³ kwasu solnego (1+1), ogrzewa do zagotowania, chłodzi i przenosi ilościowo do kolbki mierniczej o pojemności 250 cm³, uzupełniając całość do kreski. Po wymieszaniu odmierza się biuretą 10 cm³ roztworu do zlewki o pojemności 250 cm³, dodaje się 10 cm³ 20% roztworu winianu sodowego, 20 cm³ buforu amoniakalnego i 10 cm³ 0,5 m roztworu etylenodwuaminy, mieszając po dodaniu każdego składnika. Po upływie 5 minut daje się stałego wodorofluorku amonowego. Fluorki wapnia, magnezu i glinu można wytrącać na

zimno, jak podano w przykładzie I, względnie na ciepło. Dodaje się wówczas 1 g wodorofluorku i ogrzewa roztwór pod szkiełkiem zegarkowym do temperatury około 50—60°C (nie doprowadzając do wrzenia). Po ochłodzeniu rozcieńcza się próbkę wodą destylowaną do objętości około 100 cm³ i postępuje dalej jak opisano w przykładzie I. Jeżeli próbka analizowana zawiera mniej niż 10 g Cd/dm³, wówczas kadm miareczkuje się 0,01 m roztworem wersenianu (mikrobiuretą).

Zawartość kadmu dla podanych proporcji oblicza się według wzoru:

$$X \text{ Cd g/dm}^3 = K \cdot V,$$

w którym: K — miano wersenianu dwusodowego wyrażone w mg Cd na 1 cm³ wersenianu dwusodowego.

V — objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania w cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania kadmu w materiałach kadmowo-żelazowo-niklowych, zawierających jako zanieczyszczenia między innymi miedź, kobalt, wapń, magnez i glin, **znamienny tym**, że po rozpuszczeniu próbki w kwasie solnym dodaje się roztworu winianu sodowego lub potasowego i buforu amonowego dla skompleksowania żelaza, z kolei dodaje się etylenodwuaminę lub jej chlorowodurek jako środek kompleksujący nikiel, miedź i kobalt a następnie wodorotlenek sodu lub potasu dla wytrącenia wapnia, magnezu i glinu i miareczkuje wobec wskaźnika mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec ditizonianu kadmu jako wskaźnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wskaźnik punktu równoważnikowego miareczkowania stosuje się zawiesinę 5·10—5% roztworu ditizonianu kadmu w czterochlorku węgla.