

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Siarczan miedziowy techniczny	6016-31
		Grupa katalogowa X 14 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest siarczan miedziowy techniczny.

Siarczan miedziowy ma:

- wzór chemiczny $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- masę cząsteczkową 249,68.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Siarczan miedziowy techniczny jest stosowany w przemyśle farbiarskim, w przemyśle metali nieżelaznych, skórzanym i lakierniczym oraz jako środek owadobójczy i antykorozyjny.

1.3. Normy i dokumenty związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowania próbek

PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach

PN-64/O-79021 System wymiarowy opakowań

PN-67/O-79252 Znakowanie opakowań transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

BN-70/6414-06 Opakowanie transportowe z tworzyw sztucznych. Worki polietylenowe otwarte, płaskie, bez fałd bocznych, zgrzewane

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz. U. nr 35 z dnia 17 grudnia 1971 r. poz. 310)

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości siarczanu miedziowego i występujących w nim zanieczyszczeń rozróżnia się trzy gatunki oznaczone kolejno cyframi rzymskimi I, II i III.

2.2 Przykład oznaczenia siarczanu miedziowego technicznego gatunku I:

SIARCZAN MIEDZIOWY TECHNICZNY I
BN-72/6016-31

3. WYMAGANIA

Wymagania dla siarczanu miedziowego podano w tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki		
	I	II	III
a) Postać	drobne kryształy		
b) Barwa	ciemnoniebieska		ciemnoniebieska z dopuszczalnym odcieniem zielonym
c) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie po prażeniu, %	0,2	0,5	0,5 ¹⁾
d) Siarczanu miedziowego ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), %, co najmniej	98	95	93
e) Żelaza (Fe), %, nie więcej niż	0,3	0,4	0,8
f) Wolnego kwasu siarkowego (H_2SO_4), %, nie więcej niż	0,2	0,4	0,5
g) Arsenu (As), %, nie więcej niż	0,05	0,05	nie normalizuje się
h) Antymonu (Sb), %, nie więcej niż	0,02	0,02	nie normalizuje się
i) Niklu (Ni), %, nie więcej niż	0,02	0,02	nie normalizuje się
j) Sprawdzenie wysuszenia	nie normalizuje się		nie wykazuje wilgoci
k) Zanieczyszczeń obcych	nie dopuszcza się		

¹⁾ Dla siarczanu miedziowego gatunku III dostarczanego dla Zakładów podległych Zjednoczeniu Górniczo-Hutniczemu Metali Nieżelaznych „Metale” dopuszcza się zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie do 2,5%.

¹⁾ Symbol wg SWW: 1221 - 663.

Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego
z dnia 15 grudnia 1972 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu
od dnia 1 lipca 1973 r. (Dz. Norm. i Miar nr 9/1973 poz. 26)

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Siarczan miedziowy techniczny należy pakować w worki z folii polietylenowej wg BN-70/6414-06 o grubości min 0,2 mm w ilości 50 kg netto. Worki powinny być zamykane przez zszywanie lub zgrzewanie.

Dopuszcza się inny rodzaj opakowania uzgodniony między dostawcą i odbiorcą, zabezpieczający jakość produktu w nie mniejszym stopniu oraz mający wymiary zgodne z PN-64/O-79021.

Na każdym opakowaniu należy umieścić trwałą napis lub wywieszkę zawierającą następujące dane:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2.2,
- masę netto,
- nr partii lub datę produkcji,
- napis „Ostrożnie, środek szkodliwy” oraz znak niebezpieczeństwa wg PN-67/O-79252 p. 2.3.5 dla materiałów trujących.

4.2. Przechowywanie. Siarczan miedziowy należy przechowywać w opakowaniach zgodnych z 4.1 w suchych pomieszczeniach.

4.3. Transport. Siarczan miedziowy należy przewozić dowolnymi krytymi środkami transportu.

Szczegółowe warunki transportu siarczanu miedziowego technicznego określono w Rozporządzeniu Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz. U. nr 35 z dnia 17 grudnia 1971 r. poz. 310).

Worki z siarczanem miedziowym należy ustawiać ściśle obok siebie na całej powierzchni środka transportu, tak aby ładunek tworzył zwartą całość.

Liczba warstw worków ułożonych płasko nie powinna przekraczać 5. Klasa niebezpieczeństwa siarczanu miedziowego IV.

5. BADANIA

5.1. Program badań — wg tabl. 2.

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi nie więcej niż 30 ton siarczanu miedziowego jednego gatunku przeznaczonego dla jednego odbiorcy.

5.3. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy stosować zasady podane w PN-67/C-04500. Z każdej partii podlegającej odbiorowi w zależności od wielkości partii należy wybrać losowo liczby opakowań jednostkowych wg tabl. 3.

Tablica 2

Rodzaj badań	Grupa badań	
	pełnych ¹⁾	niepełnych ²⁾
a) Sprawdzanie postaci, barwy oraz obecności zanieczyszczeń obcych	+	+
b) Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie	+	+
c) Oznaczanie zawartości siarczanu miedziowego	+	+
d) Oznaczanie zawartości żelaza	+	+
e) Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego	+	+
f) Oznaczanie zawartości arsenu	+	
g) Oznaczanie zawartości antymonu	+	
h) Oznaczanie zawartości niklu	+	
i) Sprawdzanie wysuszenia	+	

¹⁾ Badania pełne przeprowadza się na życzenie odbiorcy.
²⁾ Badania niepełne należy przeprowadzać dla każdej partii.

Tablica 3

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, którą należy wybrać do pobierania próbek
do 4	wszystkie
5 ÷ 15	4
16 ÷ 63	5
powyżej 63	5

Z każdego wylosowanego opakowania jednostkowego należy pobrać 2 próbki pierwotne o masie co najmniej 100 g.

Próbki należy pobierać zgłębnikiem 5 lub 6 wg PN/C-60010 z $\frac{3}{4}$ głębokości opakowania.

Średnią próbkę laboratoryjną przygotować wg PN-67/C-04500 o masie 500 g.

Dopuszcza się pobieranie próbek w czasie pakowania produktu do worków lub beczek w równych odstępach czasu ustalonych w zależności od wielkości partii.

Próbkę do analizy rozjemczej należy przechowywać przez 3 miesiące.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie postaci, barwy oraz obecności zanieczyszczeń obcych przeprowadza się wizualnie nieuzbrojonym okiem.

5.4.2. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie

5.4.2.1. Wykonanie oznaczania. Około 10 g siarczanu miedziowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 100 cm³ wody.

Roztwór przesączyć przez sącze bezpopiołowy, przemyć pozostałość gorącą wodą aż do zaniku reakcji przesącza na jon SO_4^{2-} (próba z 5-procentowym roztworem chlorku barowego). Przesączyć i wody z przemywania ochłodzić do temperatury pokojowej, następnie zebrać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 , dopełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać i pozostawić do dalszych badań.

Sącze z pozostałością przenieść do tygla porcelanowego, suszyć słabym płomieniem, spalić i prażyć w temperaturze 900°C do stałej masy.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2}$$

w którym:

m_1 — masa pozostałości wyprażonej, g.

m_2 — odważka badanego siarczanu miedziowego, g.

5.4.2.2. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników, co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,05% wyniku niższego.

5.4.3. Oznaczanie zawartości siarczanu miedziowego metodą elektrolityczną (metoda arbitrażowa)

5.4.3.1. Zasada oznaczania polega na elektrolitycznym wydzieleniu miedzi z zakwaszonego roztworu na elektrodzie platynowej i zważeniu osadu.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy bezwodny.

b) Kwas siarkowy cz.d.a. roztwór 2n.

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. Około 1 g siarczanu miedziowego odważyć z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić w zlewce pojemności 150 cm^3 w 100 cm^3 wody, dodać 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego i przeprowadzić elektrolizę, stosując elektrody platynowe. Elektrolizę prowadzić prądem o napięciu 2 V i natężeniu 0,5÷1 A. W czasie elektrolizy roztwór należy podgrzać do temperatury 70÷80°C i mieszać. Elektrody należy umieścić w roztworze tak, aby górny ich brzeg wystawał nad powierzchnią cieczy 5÷10 mm. Elektrolizę prowadzić przez 60÷80 min. Zlewkę z roztworem elektrolizowanym nakryć szkiełkiem zegarkowym, uzupełniając roztwór, w miarę parowania, wodą do pierwotnych objętości.

Pod koniec elektrolizy do roztworu dodać wody, aby poziom cieczy podniósł się o 3÷5 mm, wskutek czego wystająca dotychczas ponad poziom górna część elektrody zanurzona zostanie w roztworze.

Elektrolizę można uważać za zakończoną, jeżeli po upływie 10 min na świeżo zanurzonej części katody nie zostanie zaobserwowane dalsze wydzielanie się miedzi.

Po zakończonej elektrolizie usunąć zlewkę z roztworem, nie wyłączając prądu, katodę opłukać wodą, po czym prąd wyłączyć. Następnie katodę przemyć w alkoholu etylowym, suszyć krótko w temperaturze 80÷90°C, ostudzić i zważyć.

Zawartość miedzi w przeliczeniu na $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 3,929 \cdot 100}{m_2} = \frac{m_1 \cdot 392,9}{m_2}$$

w którym:

m_1 — masa miedzi wydzielonej na katodzie, g,

m_2 — masa odważonej próbki siarczanu miedziowego, g,

3,929 — ilość siarczanu miedziowego ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) odpowiadająca 1 g miedzi, g.

5.4.3.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,5% wyniku niższego.

5.4.4. Oznaczanie zawartości siarczanu miedziowego metodą miareczkową

5.4.4.1. Zasada oznaczania. Polega na wykorzystaniu zdolności utleniania jodków przez sole miedziowe. Wydzielony wolny jod miareczkowany jest mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi jako wskaźnika.

5.4.4.2. Odczynniki i roztwory

a) Jodek potasowy krystaliczny cz.d.a.

b) Kwas octowy cz.d.a. roztwór 80-procentowy.

c) Pirofosforan sodowy cz.d.a. ($\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

d) Skrobia, roztwór 0,5-procentowy.

e) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

5.4.4.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 200 cm^3 odmierzyć pipetą 50 cm^3 roztworu wg 5.4.2, dodać 1 g pirofosforanu sodowego, 3÷4 g jodku potasowego krystalicznego i 10 cm^3 roztworu kwasu octowego. Po 10 min roztwór miareczkować 0,1n roztworem tiosiarczanu sodowego do jasnożółtego zabarwienia, dodać 2 cm^3 roztworu skrobi i w dalszym ciągu miareczkować do zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu.

Zawartość siarczanu miedziowego (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,02497 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot m} = \frac{24,97 \cdot V}{m}$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,1n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, cm^3 ,

m — masa badanego siarczanu miedziowego, g,

0,02497 — ilość $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ odpowiadającego 1 cm^3 ściśle 0,1n roztworu tiosiarczanu sodowego, g.

5.4.4.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,50% wyniku niższego.

5.4.5. Oznaczenia zawartości żelaza

5.4.5.1. Zasada oznaczania polega na miareczkowym oznaczeniu żelaza za pomocą nadmanganianu potasowego po uprzednim zredukowaniu żelaza roztworem chlorku cynkowego.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- Amoniak (0,90) i roztwór 0,1-procentowy.
- Chlorek amonowy cz.d.a. i roztwór 0,1-procentowy.
- Chlorek cynawy cz.d.a., roztwór: 125 g $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 100 cm³ kwasu solnego (1,19) i dopełnić wodą do 1 l.
- Chlorek rtęciowy cz.d.a., roztwór: 40 g chlorku rtęciowego rozpuścić w 200 cm³ gorącej wody i po ostudzeniu dopełnić do 1 dm³.
- Kwas solny (1,19) cz.d.a. i roztwór (1 + 1).
- Nadtlenek wodoru roztwór 3-procentowy.
- Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

h) Roztwór Zimmermanna-Reinhardta: 67 g siarczanu manganowego cz.d.a. $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 400 cm³ wody, dodać 333 cm³ kwasu fosforowego (1,3) cz.d.a., 135 cm³ kwasu siarkowego (1,84) cz.d.a. i rozcieńczyć wodą do 1 dm³. Roztwór Zimmermanna-Reinhardta należy sprawdzić przez miareczkowanie nadmanganianem potasowym. Jeżeli mieszanina nie zabarwia się jedną kroplą nadmanganianu, to przy miareczkowaniu żelaza należy wprowadzić poprawkę. Poprawkę tę należy uwzględnić w ten sposób, że od ogólnej ilości mililitrów nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania żelaza należy odjąć objętość nadmanganianu zużytego na miareczkowanie mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta.

i) Sączek ilościowy miękki.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. Około 10 g siarczanu miedziowego odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 125 cm³ wody w zlewce pojemności 400 cm³, dodać około 2,5 g chlorku amonowego, 1 cm³ kwasu solnego (1,19), 10 kropli 3-procentowego roztworu nadtlenku wodoru i zagrzzać do wrzenia.

Następnie zadać nadmiarem amoniaku (0,90) i przesączyć. Osad przemyć gorącą wodą z dodatkiem 0,1-procentowego roztworu chlorku amonowego i 0,1-procentowego roztworu amoniaku. Osad na sączku rozpuścić w małej ilości (około 10 cm³) ciepłego roztworu kwasu solnego (1 + 1). Sączek przemyć gorącą wodą, do przesączu dodać 10 kropli 3-procentowego roztworu nadtlenku wodoru, zagotować i strącić powtórnie wodorotlenek żelazowy amoniakiem.

Roztwór przesączyć przez sączek i po przemy-

ciu gorącą wodą z dodatkiem 0,1-procentowego roztworu chlorku amonowego i 0,1-procentowego roztworu amoniaku i ponownym rozpuszczeniu w kwasie solnym sączek przemyć gorącą wodą, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Przesącz przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzać do wrzenia. Następnie dodać ostrożnie z biurety po kropli roztworu chlorku cynawego SnCl_2 aż do odbarwienia płynu następnie dodać jeszcze jedną kroplę nadmiaru chlorku cynawego i 100 cm³ wody wygotowanej. Po ostudzeniu dodać 10 cm³ roztworu chlorku rtęciowego, wskutek czego powstaje słabe jedwabiste zmętnienie od chlorku rtęciowego. W przypadku pojawienia się osadu obfitego lub zabarwienia roztworu na kolor szary należy opisane poprzednio czynności powtórzyć z nową próbką. Otrzymany mętny roztwór przelać do kolby pojemności 1 l, dodać 200 cm³ wody wygotowanej i 25 cm³ roztworu Zimmermanna-Reinhardta i miareczkować 0,1n roztworem nadmanganianu potasowego.

Miareczkować należy powoli, silnie mieszając roztwór miareczkowany, aż do wystąpienia w całej ilości płynu różowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu kilkunastu sekund.

Zawartość żelaza (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,0056 \cdot 100}{m} = \frac{0,56 \cdot V}{m}$$

w którym:

- V — objętość ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³,
- m — odważka badanego siarczanu miedziowego, g,
- 0,0056 — ilość żelaza odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego, g.

5.4.5.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,05% wyniku niższego.

5.4.6. Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego (H_2SO_4)

5.4.6.1. Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu wolnego kwasu siarkowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

5.4.6.2. Odczynniki i roztwory

- Wodorotlenek sodowy cz.d.a. roztwór 0,1n.
- Oranż metylowy roztwór 0,1-procentowy.
- Mikrobiureta z podziałką o działce elementarnej 0,05.

5.4.6.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1 g siarczanu miedziowego z dokładnością do

0,001 g, rozpuścić w 200 cm³ wody, dodać 2÷3 kropli oranżu metylowego i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do widocznej zmiany barwy.

Zawartość wolnego kwasu siarkowego (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{V \cdot 0,0049 \cdot 100}{m} = \frac{0,49 \cdot V}{m}$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego, użytego do miareczkowania, cm³,

m — odważka badanego siarczanu miedziowego, g,

0,0049 — ilość kwasu siarkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego, g.

5.4.6.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,05% wyniku niższego.

5.4.7. Oznaczania zawartości arsenu

5.4.7.1. Zasada oznaczania polega na destylacyjnym wydzieleniu arsenu w postaci chlorku arsenawego z roztworu zawierającego kwas solny i reduktor.

Arsen oznacza się w destylacji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem bromianu potasowego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

5.4.7.2. Odczynniki i roztwory

a) Bromek potasowy cz.d.a.

b) Bromian potasowy, roztwór 0,02n : 0,5566 g cz.d.a. bromianu potasowego rozpuścić w 1 l wody. Miano ustalić za pomocą trójtlenku arsenawego cz.d.a.

c) Kwas solny (1,19) cz.d.a.

d) Oranż metylowy roztwór 0,1-procentowy.

e) Siarczan hydrazyny cz. d.a.

5.4.7.3. Wykonanie oznaczania. 25÷35 g siarczanu miedziowego odważonego z dokładnością do 0,1 g rozpuścić w kolbie destylacyjnej aparatu Ledeburga w małej ilości wody, dodać 100 cm³ kwasu solnego i 3÷6 g siarczanu hydrazyny z dodatkiem 1÷2 g bromku potasowego.

Po zestawieniu aparatu rozpocząć destylację przez powolne i stopniowe ogrzewanie zawartości kolby do wrzenia, doprowadzając wodę do chłodnicy. Destylat zebrać do zlewki pojemności 600 cm³ zawierającej 100 cm³ wody i ochłodzić zimną wodą.

Po oddestylowaniu $\frac{2}{3}$ zawartości kolby pozostawić do ostygnięcia, wprowadzić przez wkraplacz 100 cm³ kwasu solnego i destylować w dalszym ciągu. Do otrzymanego destylatu dodać w

razie potrzeby tyle kwasu solnego lub wody, aby na każde 100 cm³ roztworu przypadło 25 cm³ kwasu solnego, dodać kilka kropel oranżu metylowego, ogrzać do temperatury 50°C i miareczkować 0,02n roztworem bromianu potasowego aż do zupełnego odbarwienia.

Zawartość arsenu (X_6) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{V \cdot 0,0007491 \cdot 100}{m} = \frac{0,07491 \cdot V}{m}$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,02n roztworu bromianu potasowego użytego do miareczkowania, cm³,

G — odważka badanego siarczanu miedziowego, g,

0,0007491 — ilość As odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,02n roztworu bromianu potasowego, g.

5.4.7.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej o 0,01% wyniku niższego.

5.4.8. Oznaczanie zawartości antymonu

5.4.8.1. Zasada oznaczania polega na współstrącaniu antymonu na nośniku dwutlenku manganu po uprzednim wydzieleniu miedzi cynkiem metalicznym, rozpuszczeniu osadu w roztworze kwasu solnego z dodatkiem nadtlenu wodoru i wytrąceniu siarczków siarkowodorem. Antymon po rozpuszczeniu w roztworze siarczku sodowego i rozłożeniu siarkosoli kwasem siarkowym miareczkuje się mianowanym roztworem bromianu potasowego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

5.4.8.2. Odczynniki i roztwory

a) Azotan manganawy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

b) Bromian potasowy cz.d.a., roztwór 0,05n.

c) Cynk wolny od arsenu i antymonu.

d) Kwas azotowy (1,4) cz.d.a, rozcieńczony 1 + 1.

e) Kwas solny (1,19) cz.d.a., i rozcieńczony 1 + 1.

f) Kwas siarkowy (1,84) cz.d.a.

g) Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

h) Nadtlenek wodoru, roztwór 3-procentowy.

i) Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

j) Siarczek sodowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

k) Siarczyny sodowy cz.d.a.

5.4.8.3. Wykonanie oznaczania. 100 g badanego siarczanu miedziowego odważonego z dokładnością do 0,1 g rozpuścić w 600 cm³ wody, dodać 30 cm³ kwasu siarkowego oraz 35 g cynku wol-

nego od arsenu i antymonu w celu wyeliminowania miedzi. Wydzielony osad odsączyć i przemyć kilkakrotnie gorącą wodą. Wymyty osad przenieść z sączka przez wypłukanie do zlewki pojemności 1 l, rozpuścić w 150 cm³ roztworu kwasu azotowego i odparować do połowy objętości. Następnie dodać 300 cm³ wody, 15 cm³ roztworu azotanu manganowego oraz 20 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, gotować do zbitcia się osadu, po czym ponownie dodać 10 cm³ nadmanganianu potasowego i gotować 10 min.

Po ostudzeniu i opadnięciu osadu odsączyć, przemyć kilkakrotnie gorącą wodą. Osad z sączka przenieść ilościowo do tej samej zlewki, sączek spłukać nadtlenkiem wodoru, 15 cm³ kwasu solnego (1 + 1) oraz gorącą wodą.

Zawartość zlewki gotować kilka minut w celu rozłożenia nadtlenku wodoru. Gdyby osad nie rozpuścił się całkowicie, dodać jeszcze nadtlenku wodoru. Roztwór przelać do kolby pojemności 300 cm³, uzupełnić wodą do 150 cm³, podgrzać do temperatury 80°C i przepuszczać siarkowodor w ciągu 20 min.

Wydzielone siarczki odsączyć i przemyć wodą siarkowodorową. Osad z sączkiem wrzucić do poprzednio używanej kolby, dodać 20 cm³ wody, 20 cm³ 5-procentowego roztworu siarczku sodowego, sączek roztrząpać, po czym zawartość kolby ogrzewać w ciągu 10 min w temperaturze 60÷80°C.

Roztwór przesączyć do kolby pojemności 300 cm³, przemyć wodą z dodatkiem siarczku sodowego. Do przesączu dodać 20 cm³ kwasu siarkowego (1,84) i odparować do wydzielania się dymów kwasu siarkowego.

Pozostałość ostudzić, dodać około 100 cm³ wody, zagotować i przesączyć do kolby pojemności 300 cm³.

Do przesączu dodać 20 cm³ kwasu solnego (1,19), na końcu szpachelki siarczynu sodowego, wygotować do połowy objętości i miareczkować w obecności oranżu metylowego 0,5n roztworem bromianu potasowego.

Zawartość antymonu (X_7) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{V \cdot 0,00304 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 0,304}{m}$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,05n roztworu bromianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³,

0,00304 — ilość antymonu odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,05n roztworu bromianu potasowego, g,

m — odważka badanego siarczynu miedziowego, g.

5.4.8.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników, co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą najwyżej 0,01% wyniku niższego.

5.4.9. Oznaczanie zawartości niklu

5.4.9.1. Zasada oznaczania polega na wytrącaniu niklu w postaci dwumetyloglioksymianu po uprzednim wydzieleniu miedzi elektrolitycznie lub jako siarczku, wysuszeniu osadu i zważeniu.

5.4.9.2. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak, roztwór 10-procentowy.

b) Dwumetyloglioksym, 1,5-procentowy roztwór alkoholowy.

c) Kwas siarkowy (1,84) cz.d.a. i rozcieńczony w stosunku 1 : 1.

d) Kwas winowy lub cytrynowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

5.4.9.3. Wykonanie oznaczania. 25 g badanego siarczynu miedziowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 500 cm³ wody, dodać 10 cm³ kwasu siarkowego (1,84) i wydzielić miedź elektrolitycznie. W przypadku braku urządzeń do elektrolizy, miedź należy wydzielić siarkowodorem w środowisku kwaśnym.

Elektrolit odmiedziowany odparować do sucha, dodać 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1 : 1), 20 cm³ wody i zagotować. Następnie dodać 5 cm³ 5-procentowego roztworu winowego lub cytrynowego, 10 cm³ 1,5-procentowego roztworu dwumetyloglioksymu i wytrącić nikiel 10-procentowym roztworem amoniaku, dodając go kroplami.

Wytrącony osad przemyć wodą z dodatkiem małej ilości amoniaku, przesączyć przez tygiel Goocka i wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105÷110°C.

Zawartość niklu (X_8) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{m \cdot 0,2031 \cdot 100}{m_1} = \frac{m \cdot 20,31}{m_1}$$

w którym:

m — masa wytrąconego osadu, g,

m_1 — odważka badanego siarczynu miedziowego, g,

0,2031 — współczynnik do przeliczenia masy dwumetyloglioksymu niklu na masę niklu.

5.4.9.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch wyników różniących się między sobą najwyżej o 0,01%.

5.4.10. Sprawdzanie wysuszenia. Badany siarczyn miedziowy wysypać na bibułę do sączenia na 1 min. Siarczyn miedziowy uważa się za suchy, jeżeli bezpośrednio po zsypaniu go z bibuły nie pozostaną na niej ślady wilgoci.

K O N I E C

1) Istotne zmiany w stosunku do PN-54/C-84107

- a) obniżono zawartość zanieczyszczeń (Fe, H₂SO₄, substancje nierozpuszczalne w H₂O),
- b) obniżono zawartość głównego składnika w gatunku II z 97,5 do 95⁰/₀,
- c) zmieniono opakowania, wprowadzając opakowanie siarczanu miedziowego w worki z folii polietylenowej

w miejsce stosowanych beczek drewnianych. Dotychczas obowiązująca PN-54/C-84107 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1973 r.

2) Odpowiedniki w normach zagranicznych

NRD TGL 2901 — 56 Kupfer sulfat technisch.
ZSRR ГОСТ 2142-58 Купорос медный.