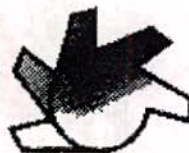
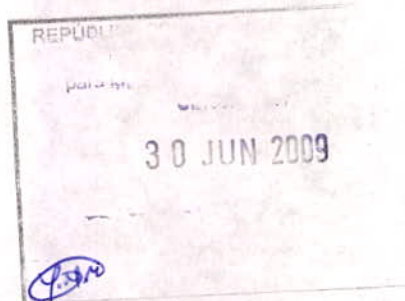


NORMA VENEZOLANA

**COVENIN
413:1995**

NITROCELULOSA. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE NITROGENO. METODO DE SCHULZE - THIEMANN

(1^{ra} Revisión)



ASOQUIM

asociación venezolana de la
industria química y petroquímica



COVENIN

PROLOGO

La Comisión Venezolana de Normas Industriales (**COVENIN**), creada en 1958, es el organismo encargado de programar y coordinar las actividades de Normalización y Calidad en el país. Para llevar a cabo el trabajo de elaboración de normas, la **COVENIN** constituye Comités y Comisiones Técnicas de Normalización, donde participan organizaciones gubernamentales y no-gubernamentales relacionadas con un área específica.

La presente norma sustituye totalmente a la Norma Venezolana **COVENIN 413-83** fue elaborada bajo los lineamientos del Comité Técnico de Normalización **CT13: QUIMICA**, por el Subcomité Técnico **SC1: ORGANICA** a través del convenio de cooperación suscrito entre **ASOQUIM** y **FONDONORMA**, siendo aprobada por la **COVENIN** en su reunión N°131 de fecha **08-02-95**.

En la elaboración de esta Norma participaron las siguientes entidades: **ASOQUIM**, **C.A. VENEZOLANA DE PINTURAS**, **CAVIM**, **GRUPO QUIMICO**, **INTEQUIM**, **MINISTERIO DEL AMBIENTE (M.AR.N.R)**, **MINISTERIO DE FOMENTO**, **PINCO PITTSBURGH, S.A.**

**NORMA VENEZOLANA
NITROCELULOSA.
DETERMINACION DEL PORCENTAJE
DE NITROGENO. METODO DE
SCHULZE-THIEMANN.**

**COVENIN
413 : 1995
(1ra. Revisión)**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana establece un método de ensayo para determinar el contenido de nitrógeno en la nitrocelulosa.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Esta norma es completa.

3 REACTIVOS Y MATERIALES

Todos los reactivos indicados a continuación son de grado analítico y el agua es destilada.

3.1 Solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), al 33% y 1,36 g/mL de densidad, preparada de la siguiente manera : Se disuelven 500 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 1 015 mL de agua destilada.

3.2 Solución acuosa de cloruro ferroso (FeCl₂), preparada de la siguiente manera :

3.2.1 Se pesan 70 g de flejes de hierro y se colocan en un matraz de 5 L de capacidad, se agregan 100 mL de agua caliente y 300 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 36% (densidad = 1,19 g/mL).

3.2.2 Se coloca el matraz y su contenido sobre la plancha eléctrica (o se somete a la llama del mechero), una vez iniciada la disolución se observará primero un color amarillento, luego verde y cuando el color cambie a gris, se retira de la plancha y se deja enfriar a temperatura ambiente para evitar pérdidas de producto.

3.2.3 Se filtra el contenido del matraz por succión.

3.2.4 Se enfría el filtrado a (20 ± 1) °C y se ajusta la solución con agua a una densidad de 1,38 g/mL mediante un densímetro para ácidos, a (20 ± 1) °C.

3.3 Desecador con cloruro de calcio.

3.4 Embudo de cuello corto y ancho.

3.5 Matraces volumétricos de 5 L y 500 mL de capacidad.

3.6 Papel de filtro cualitativo con retención de 11 μm (tipo Whatman #1 ó similar).

3.7 Balón Kjeldahl de 250 mL.

3.8 Perlas de ebullición.

4 APARATOS

4.1 Aparato para la determinación de nitrógeno según Schulze-Thiemann igual o similar al mostrado en la figura 1.

4.2 Pesa sustancias con tapa.

4.3 Termostato graduado en (20 ± 1) °C.

4.4 Estufa graduada en (80 ± 1) °C.

4.5 Estufa graduada a temperatura de (95 ± 1) °C.

4.6 Balanza analítica con apreciación de 0,1 mg.

4.7 Plancha eléctrica o mechero Bunsen .

4.8 Densímetro para ácidos, calibrado a (20 ± 1) °C.

4.9 Barómetro con apreciación de 0,1 mm Hg.

5 PROCEDIMIENTO

5.1 Preparación de la muestra

Se seca una muestra de nitrocelulosa por espacio de 2 h máximo a (95 ± 1) °C.

5.2 Técnica de ensayo

5.2.1 Se pesa el pesa-muestra vacío.

5.2.2 Se pesan entre 0,600 g y 0,700 g de la muestra seca.

5.2.3 Se coloca la muestra en la estufa eléctrica a (80 ± 1) °C por 15 min.

5.2.4 Se coloca la muestra de nitrocelulosa en el desecador por 15 min adicionales.

5.2.5 Se pesa el pesa-muestra que contiene la nitrocelulosa, se transfiere ésta al balón Kjeldhal con ayuda del embudo, y la varilla de vidrio y se agregan 30 mL de agua destilada.

5.2.6 Se lava cuidadosamente el embudo, el balón y la varilla de vidrio.

5.2.7 Se pesa nuevamente el pesa-muestra vacío y por diferencia de pesada se conoce el peso exacto de la nitrocelulosa que se va a analizar.

5.2.8 Se añaden 3 perlas de ebullición al balón Kjeldhal y se coloca el tubo de paso con un tapón bien engrasado.

5.2.9 Se elimina mediante ebullición el aire contenido en el balón.

5.2.10 Se cierra la válvula del sombrerete, se utiliza el mechero y se espera que la válvula de retención del tubo de desprendimiento cierre.

5.2.11 Cuando la válvula esté cerrada se coloca el extremo del tubo de medición (esta operación se realiza en el seno de la solución de hidróxido de sodio (NaOH)).

5.2.12 Se agregan lentamente al sombrerete 25 mL de solución acuosa de cloruro ferroso.

5.2.13 Se transfiere la solución acuosa de cloruro ferroso en pequeñas cantidades al balón Kjeldhal, teniendo la precaución de dejar una pequeña cantidad en el sombrerete para que sirva de sello.

5.2.14 Se agregan 25 mL de solución acuosa de ácido clorhídrico al 36% (HCl) y se continúa la ebullición con llama reducida hasta que comiencen a desprenderse vapores nitrosos.

5.2.15 Se debe cuidar que no se pegue la válvula de retención; para tal fin se golpea suavemente el tubo con una varilla de vidrio recubierta de goma, así se evita la salida de gases nitrosos por las conexiones del tubo.

5.2.16 Cuando se termine la formación principal de gases, la nitrocelulosa pegada a las paredes del balón se quita agitando al balón.

5.2.17 Al término de la producción de gases, se utiliza el mechero y después que la válvula de retención cierre, se agregan 25 mL de agua destilada.

5.2.18 Se aplica nuevamente calor con el mechero, golpeando ligeramente al tubo para que la válvula de retención permita el paso de gas.

5.2.19 Se continúa el calentamiento hasta que no haya desprendimiento de óxido nitroso.

5.2.20 Finalizada la determinación se ajusta la bombilla de nivel, que contiene solución de hidróxido de sodio (NaOH) a la altura del nivel en el tubo de medición permanente colocado.

5.2.21 Se retira el tubo de desprendimiento del tubo de medición (siempre en el seno de la solución de hidróxido de sodio (NaOH)).

5.2.22 Se apaga el mechero, y una vez que se cierra la válvula de retención, se abre el grifo del sombrerete, dándole un toque a la válvula para que despegue.

5.2.23 Al transcurso de 10 min ó 15 min se efectúa un reajuste de la igualdad de nivel del tubo de medición con la bombilla; así se puede ver, por medio de la escala, la cantidad de gas formado.

5.2.24 La camisa refrigerante del tubo de medición se mantiene a $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ por medio de un termostato aparte.

6 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

6.1 Se calcula el porcentaje de nitrógeno por medio de la siguiente ecuación :

$$\% \text{ N}_2 = \frac{(P_2 - P_v) V_2 \times 22,46053}{M}$$

donde :

P_2 = Presión ambiental corregida a $20 ^\circ\text{C}$, en milímetros de mercurio.

P_v = Presión de vapor de agua sobre solución de hidróxido de sodio a $20 ^\circ\text{C}$, en milímetros de mercurio.

V_2 = Volumen recogido del gas NO, en mililitros.

M = Masa de la muestra, en gramos.

Nota : Para la deducción de esta fórmula véase anexo A.

6.2 Precisión : La precisión del método es de 0,05 %.

7 INFORME

El informe debe contener como mínimo la siguiente información :

7.1 Identificación completa de la muestra.

7.2 Origen de la muestra.

7.3 Fecha de realización del ensayo e identificación del analista.

7.4 Porcentaje en peso de nitrógeno.

7.5 Realizado según la Norma Venezolana COVENIN 413.

7.6 Observaciones.

BIBLIOGRAFIA

A.B. BOFORS, NOBEL KRUT. Analytical Methods for powers and explosives Bofors Sweden pp. 53-58. Edit. Wezäta. Suiza, 1960.

ANEXO A (Informativo)

CALCULOS PARA OBTENER EL PORCENTAJE (%) DE NITROGENO

A.- Teniendo en cuenta que cada molécula gramo de NO, en condiciones normales, contiene 14,0067 g de nitrógeno y ocupa un volumen de 22,414 L y determinando el volumen del gas en condiciones normales, mediante la ley combinada de CHARLES-GAY LUSSAC, podemos escribir :

$$A.1 \quad \frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2} \quad (1)$$

donde :

V_1 = Volumen en condiciones normales, en mililitros.

P_1 = Presión en condiciones normales, (760 mm Hg ó 1 atm).

T_1 = Temperatura en condiciones normales, (0 °C ó 273,16 °K).

V_2 = Volumen recogido del gas NO, a la temperatura del ensayo en mililitros .

T_2 = Temperatura del ensayo a 20 °C ó 293,16 °K.

P_2 = Presión ambiental corregida, de acuerdo al barómetro que use. (Véase tabla 1).

A.2 Despejando V_1 se tiene :

$$V_1 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 T_2} \quad (2)$$

Corrigiendo P_2 de acuerdo al barómetro usado y tomando en cuenta, la presión de vapor del agua, en solución de hidróxido de sodio al 33 % (P_v), equivalente a 6,5 mm Hg a 20 °C. (Véase figura A1), se tiene :

$$V_1 = \frac{(P_2 - P_v) \times V_2 \times 273,16}{760 \times T_2} \quad (3)$$

A.3 Sabemos que :

22.414 mL del gas contiene ----- 14,0067 g de N_2
 V_1 (mL) ----- x (g)

$$X_{(g)} N_2 = \frac{V_1 \times 14,0067}{22,414} \quad (4)$$

Expresada la fórmula 4 en porcentaje :

$$\%N_2 = \frac{V_1 \times 14,0067 \times 100}{22,414 \times M} \quad (5)$$

donde :

M = Peso total de la muestra en gramos.

Si despejamos V_1 de 5 y sustituimos su valor en 3, tendremos :

$$V_1 = \frac{\% N_2 \times 22,414 \times M}{14,0067 \times 100} \quad (6)$$

Sustituyendo 6 en 3, nos queda :

$$\frac{\% N_2 \times 22,414 \times M}{14,0067 \times 100} = \frac{(P_2 - P_v) V_2 \times 273,16}{760 \times 293,16} \quad (7)$$

Despejando de 7, % de N_2 , podemos concluir :

$$\%N_2 = \frac{(P_2 - P_v) \times V_2 \times 22,46053 \times 100}{T_2 \times M} \quad (8)$$

A.3.1 Ocho (8) será la fórmula general, para el cálculo del porcentaje de nitrógeno en una nitrocelulosa.

A.4 Ejemplo numérico.

A.4.1 Datos.

V_2 = 140,4 mL a 20 °C.

P_2 = 763,0 mm Hg a 24 °C.

$P_v = 6,5 \text{ mm Hg a } 20^\circ\text{C. (Véase figuras A1 y A2).}$

$M = 0,6690 \text{ g.}$

En éste caso, como en todos los casos debe corregirse la presión ambiental de acuerdo a la temperatura, para ello debe atenderse a la tabla 1.

A.4.2 Solución :

A.4.2.1 Aplicando la fórmula general (8) tendremos :

$$\%N_2 = \frac{(P_2 - P_v) \times 273,16 \times 14,0067 \times 100}{760 \times 22,414 \times T_2 \times M}$$

Para este caso la corrección a 24°C de acuerdo a la tabla 1 es de $2,97 \text{ mm}$, y por lo tanto :

$$P_2 = 763 - 6,5 - 2,97 = 753,53$$

Sustituyendo los valores de los datos, tendremos :

$$\%N_2 = \frac{753,53 \times 140,4 \times 273,16 \times 14,0067 \times 100}{760 \times 22,414 \times 293,16 \times 0,6690}$$

$$\% N_2 = 12,12$$

ANEXO B (Informativo)

CALIBRACION DEL APARATO SCHULZE THIEMANN

La calibración debe hacerse por lo menos cada vez que se prepare la solución de FeCl_2 , otro reactivo o equipo de vidrio nuevo, para ello se utiliza KNO_3 p.a. como sustancia patrón (el contenido teórico de nitrógeno es de $13,85\%$).

Para la calibración del aparato Schulze Thiemann se sigue el mismo procedimiento usado para determinar el contenido de nitrógeno en la nitrocelulosa, con las variantes siguientes :

1 Se pulveriza físicamente el KNO_3 en un mortero de porcelana.

2 Se pesa aproximadamente $0,6 \text{ g}$ de KNO_3 y se coloca en una estufa eléctrica durante 1 h a 110°C .

3 Se siguen los pasos señalados en 5.2.4.

4 Es aconsejable que durante la ebullición la llama del mechero sea pequeña, retirándose éste al comenzar la producción principal de gas ya que la reacción es muy violenta.

TABLA 1. CORRECCION DE PRESION EN ESCALA DE LATON

Para reducir lecturas de un barómetro de mercurio con escala de latón a 0 °C, reste la cantidad encontrada en la tabla .

TEMP. °C	PRESION (mm Hg)					
	730	740	750	760	770	780
20	2,39	2,42	2,45	2,48	2,51	2,55
21	2,51	2,55	2,57	2,61	2,64	2,67
22	2,62	2,66	2,69	2,73	2,75	2,79
23	2,75	2,78	2,81	2,85	2,89	2,93
24	2,87	2,91	2,94	2,97	3,01	3,05
25	2,99	3,03	3,07	3,11	3,14	3,18
26	3,11	3,15	3,19	3,23	3,27	3,31
27	3,22	3,27	3,31	3,34	3,39	3,43
28	3,34	3,39	3,43	3,48	3,51	3,56
29	3,47	3,51	3,55	3,60	3,65	3,69
30	3,59	3,64	3,68	3,72	3,77	3,82

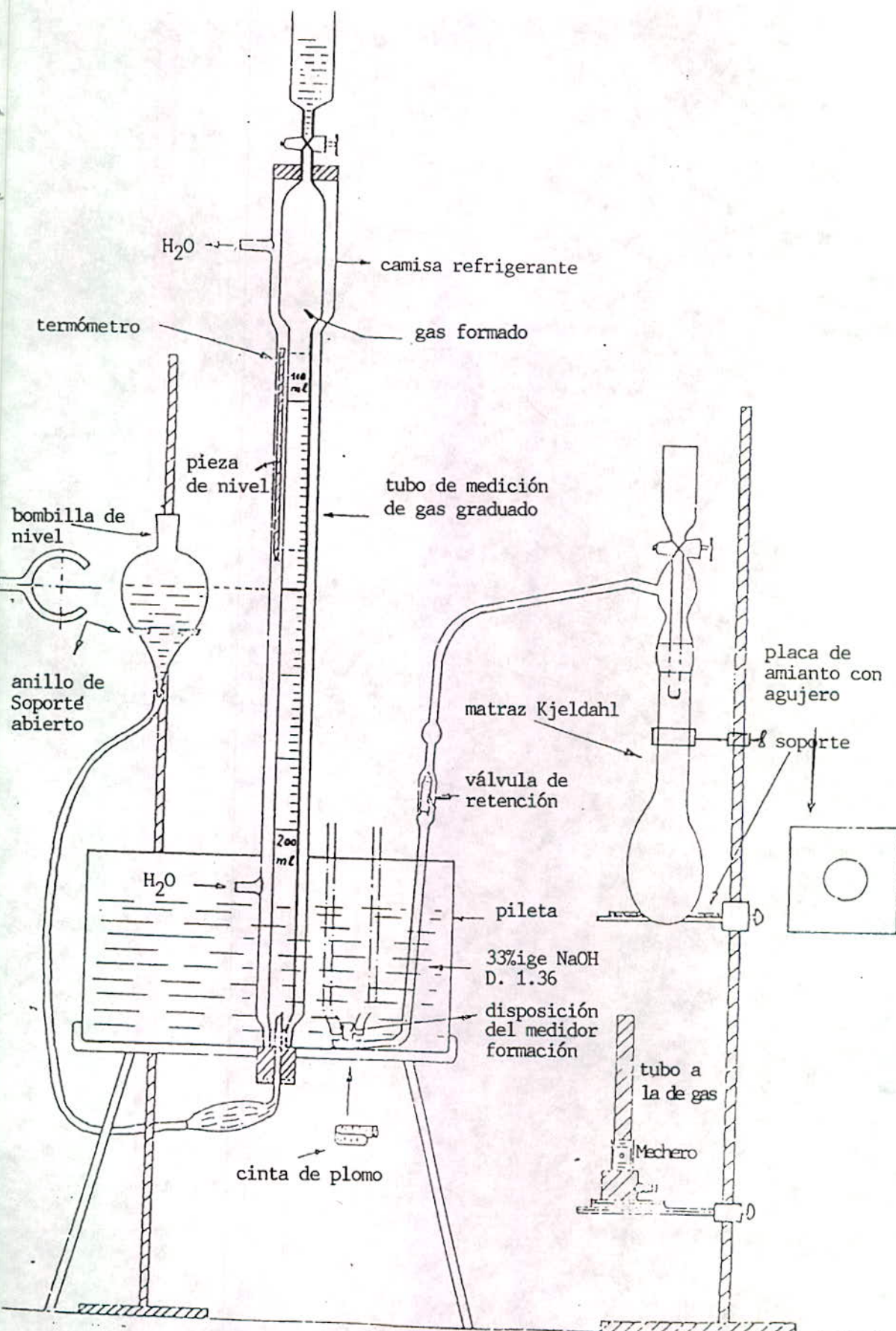


Figura 1. Aparato para la determinación de nitrógeno. Según Schulze-Tiemann.

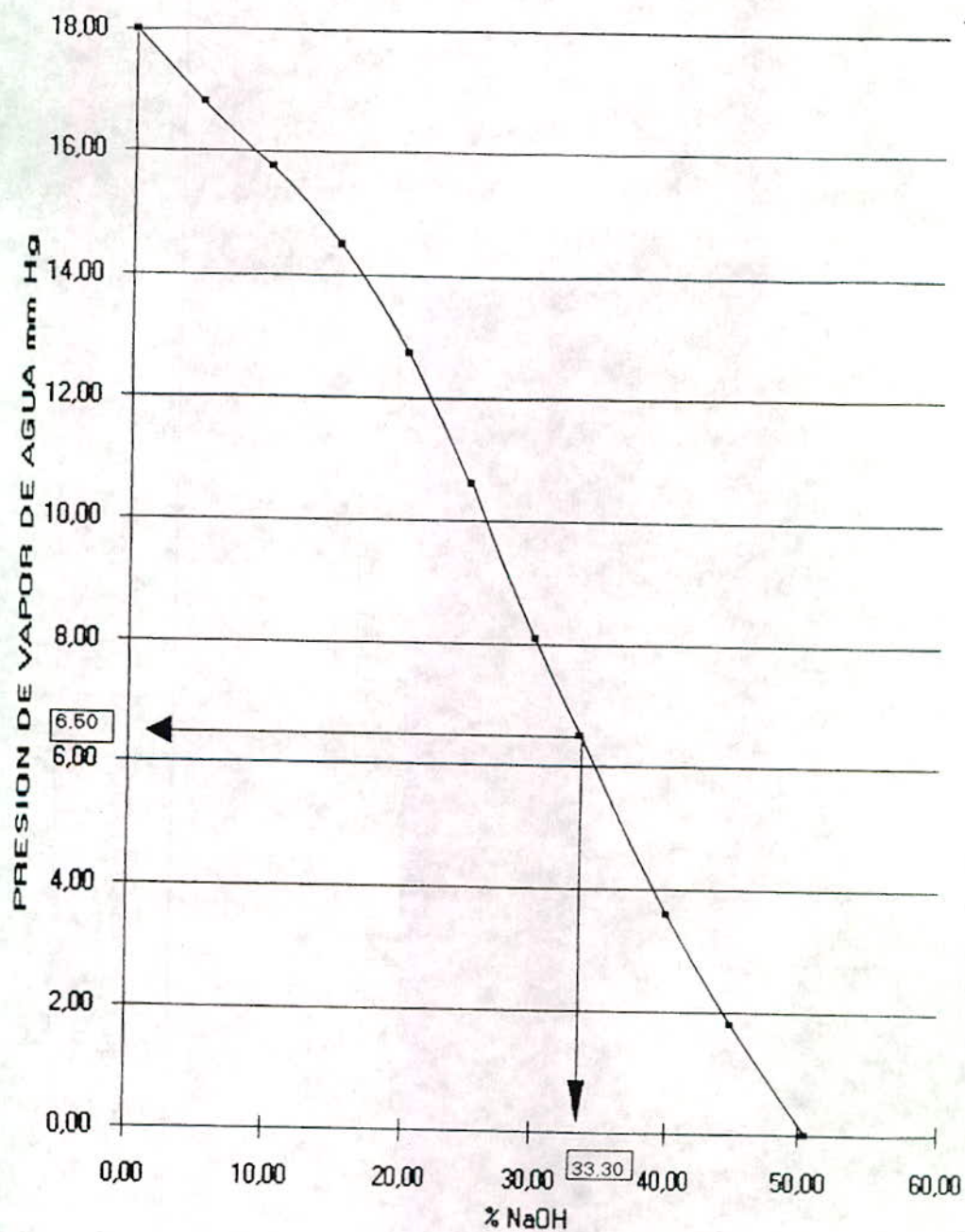


Figura A-1 Presión de vapor de agua sobre solución de NaOH 20 °C

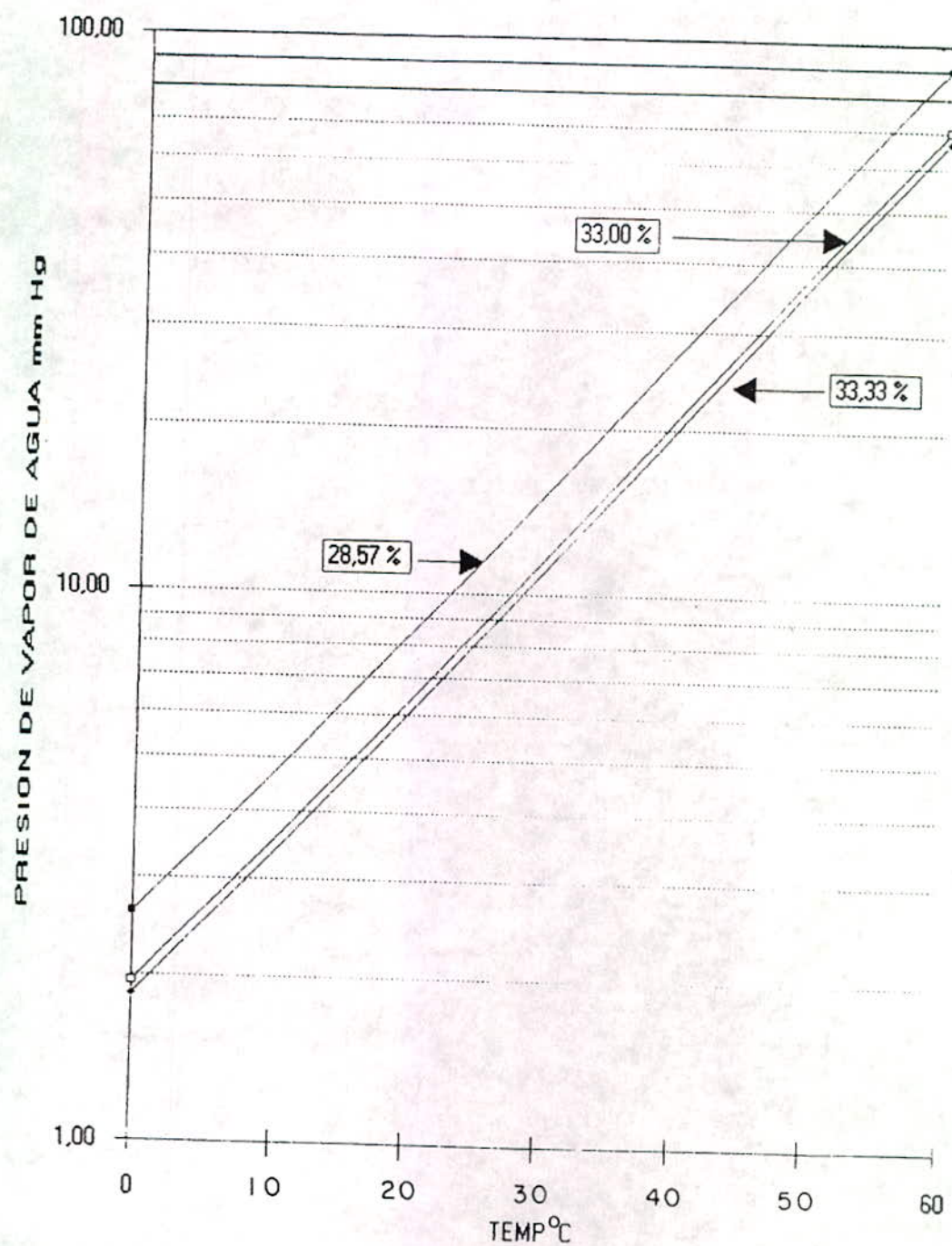


Figura A-2 Presión de vapor de agua sobre solución de NaOH.

COVENIN
413:1995

CATEGORIA
C

**COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO**

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12

CARACAS

publicación de:



CDU:662.23
ISBN: 980-06-1431-1

Cualquier traducción o reproducción parcial o total de la presente
Norma deberá ser autorizada por el Ministerio de Fomento

Descriptores: Nitrocelulosa, nitrógeno, porcentaje.