

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE  
MAASTRICHT.

**Nogmaals over het verwerken van perchloraatresten  
verkregen bij de kalibepalingen.**

DOOR

A. VÛRTHEIM.

(Ingezonden 25 Maart 1918).

De gebruikelijke wijze om de resten, verkregen bij de kalibepaling volgens de overchlorzuurmethode, weer op overchlorzuur te verwerken is: omzetten van al de resten in het door omkristalliseeren gemakkelijk te zuiveren kaliumperchloraat en dit in vacuum met een overmaat zwavelzuur af te destilleeren <sup>1)</sup>.

Ofschoon aldus werkende een zekere hoeveelheid overchlorzuur wordt teruggewonnen, kleeft aan de methode, behalve het gevaar voor ontploffing, het bezwaar, dat slechts 25 procent van de oorspronkelijk gebruikte hoeveelheid overchlorzuur wordt teruggewonnen. Bovendien moet men beschikken over een krachtige zuiginrichting.

Toen, mede als gevolg der abnormale tijdsomstandigheden, de waterleiding in ons laboratorium geen voldoende druk meer gaf, waren wij genoodzaakt na te gaan of de mogelijkheid niet bestond om:

- 1°. een grootere opbrengst aan overchlorzuur te verkrijgen;
- 2°. een werkwijze toe te passen, waarbij wij onafhankelijk van den waterdruk waren.

Wij meenen hierin geslaagd te zijn indien op de volgende wijze gewerkt wordt, uitgaande van de alcoholische filtraten verkregen bij het affiltreren en uitwasschen met overchlorzuurhoudenden alcohol van de met eene overmaat overchlorzuur ingedampde sulfaatvrije kalizouten.

Genoemde alcoholische filtraten, welke onder toevoeging van ongebluschte kalk verzameld worden, bevatten ongeveer 70 procent van de oorspronkelijk gebruikte hoeveelheid overchlorzuur,

---

<sup>1)</sup> Zie: Verslagen der Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1917, No. XXI.

2095567

dat hierin hoofdzakelijk als calciumperchloraat, natriumperchloraat en magnesiumperchloraat voorkomt. Na door een zuigtrechter de alcoholische vloeistof van de kalk gescheiden te hebben, waarbij eenige malen met alcohol wordt uitgewasschen, wordt de alcohol afgedestilleerd. De perchloraten, die in de destillatiekolf achterblijven, worden in een porceleinen schaal gebracht, waarna onder verwarming zooveel natriumcarbonaat-oplossing van 50 % wordt toegevoegd, tot alle calcium en magnesium als carbonaten zijn neergeslagen. Nadat de inhoud in de schaal eenigen tijd heeft doorgekookt, waardoor de neerslagen van calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat zich beter laten filtreren, wordt door een zuigfilter scherp afgefiltreerd. Het filtraat, dat nu het overchloorzuur alleen als natriumperchloraat bevat, wordt in een porceleinen schaal op een waterbad uitgedampt tot de massa begint te kristalliseeren. Na afkoeling wordt aan de geconcentreerde oplossing van natriumperchloraat en natriumcarbonaat een groote hoeveelheid zoo sterk mogelijk zoutzuur ( $\pm 40\%$ ) toegevoegd. Daar de oplosbaarheid van keukenzout in sterk zoutzuur gering is — volgens DITTE<sup>1)</sup> is keukenzout in geconcentreerd zoutzuur onoplosbaar — zal eerstens het natrium van het natriumcarbonaat als natriumchloride neerslaan en zal bovendien een groote hoeveelheid natriumperchloraat omgezet worden in natriumchloride en vrij overchloorzuur. Wij zien dan ook bij genoegzame toevoeging van zoutzuur een neerslag van keukenzout ontstaan. Met de toevoeging van zoutzuur wordt zoolang doorgestaan tot geen neerslag meer ontstaat. In een weinig van de vloeistof wordt zulks in een reageerbuisje nagegaan. Na bekoeling en bezinking wordt de heldere vloeistof in een andere porceleinen schaal afgeschonken, het neerslag in een zuigtrechter met asbestfilter afgezogen, het filtraat daarvan bij de afgeschonken vloeistof gevoegd en vervolgens op een waterbad verdampt.

Is de scherpe reuk naar zoutzuur verdwenen, zoo wordt nog een paar maal met gedestilleerd water uitgedampt en vervolgens de tot 15° C. afgekoelde vloeistof, indien vrij van zwavelzuur, met water op een soortelijk gewicht 1,125 gebracht. Bevat de vloeistof wel zwavelzuur dan wordt dit met de berekende hoeveelheid chloorbarium verwijderd, waarbij het bariumsulfaat na minstens 24 uur wordt afgefiltreerd. Het filtraat wordt daarna eveneens met water op een soortelijk gewicht 1,125 gebracht. Op deze wijze de alcoholische perchloratresten verwerkend, wordt ongeveer 90 % van het daarin aanwezige overchloorzuur teruggewonnen.

Bij duplo-bepalingen van eenzelfde kalihoudende oplossing met gewoon zuiver overchloorzuur en het uit de resten bereide, bleek dat laatstgenoemd overchloorzuur uitkomsten gaf, die regelmatig 1 tot 3 milligrammen hooger waren, zie tabel I.

1) Annales de Chemie et de physique (5) 22. 564.

TABEL I.

No.	Aantal milligrammen kaliumperchloraat.		Verschil in milligrammen.
	zuiver overchlorzuur.	Uit resten bereid.	
B 142 . . . . .	293,4	296,4	3,0
„ 143 . . . . .	322,2	324,8	2,6
„ 144 . . . . .	297,6	300,2	2,6
„ 145 . . . . .	275,2	276,8	1,6
„ 146 . . . . .	275,6	277,0	1,4
„ 147 . . . . .	306,2	307,2	1,0
„ 148 . . . . .	285,4	286,6	1,2
„ 149 . . . . .	281,0	283,8	2,8
„ 150 . . . . .	314,2	315,2	1,0
„ 151 . . . . .	299,6	301,0	1,4
„ 156 . . . . .	284,8	286,4	1,6
„ 157 . . . . .	289,4	292,2	2,8
„ 158 . . . . .	285,2	286,0	0,8
„ 164 . . . . .	294,2	296,2	2,0
„ 166 . . . . .	299,0	301,0	2,0
„ 171 . . . . .	290,2	292,0	1,8
„ 208 . . . . .	242,0	244,6	2,6

Waar hier in alle gevallen het uit resten bereide overchlorzuur een iets hogere uitkomst gaf, terwijl er bij uitdamping van dit zuur alleen, en opneming met alcohol geen weegbare resten overbleven, hebben wij nagegaan wat hiervan de reden was, met het resultaat, dat afdoende gebleken is, dat het door verwerking verkregen overchlorzuur, dat een weinig natriumperchloraat bevat, minder oplossend werkt op kaliumperchloraat dan het zuivere zuur, m. a. w. het zuivere zuur geeft een iets te lage uitkomst.

Uitgegaan werd hierbij van chemisch zuiver bij 120° C. gedroogd kaliumperchloraat, hetwelk in heet water werd opgelost en na toevoeging van 6 c.M<sup>3</sup>. overchlorzuur uitgedampt, zooals dit bij de kalibepaling geschiedt. Daarna werd uitgewasschen met overchlorzuurhoudenden alcohol; gevonden werd: zie tabel II.

TABEL II.

Gebruikte hoeveelheid zuiver KClO <sub>4</sub> .	Teruggerekregen na uitdamping met 6 c.M <sup>3</sup> . zuiver HClO <sub>4</sub> .	Teruggerekregen na uitdamping met 6 c.M <sup>3</sup> . van het teruggewonnen HClO <sub>4</sub> , dat een weinig Na Cl O <sub>4</sub> bevat.
300 m Gr.	299,2 m.Gr.	300 m.Gr.
500 „	497,2 „	500,2 „
500 „	497,4 „	499,2 „
500 „	497,4 „	500 „

Tenslotte volgen hieronder in tabel III de analyseresultaten verkregen in een willekeurige serie ingekomen monsters, werkende met het teruggewonnen overchlorzuur met chemisch zuiver overchlorzuur en met platinachloride.

TABEL III.

No.	Soort.	Pct. K <sub>2</sub> O met nieuw HCl O <sub>4</sub>	Pct. K <sub>2</sub> O met zuiver HCl O <sub>4</sub> .	Pct. K <sub>2</sub> O met Platina	Vershil.
B 220	Kalizout. . . . .	20,4	—	20,5	— 0,1
„ 221	„ . . . . .	20,7	—	20,6	+ 0,1
„ 222	„ . . . . .	19,9	—	20,0	— 0,1
„ 223	„ . . . . .	20,1	—	20,1	0
„ 224	„ . . . . .	20,7	—	20,6	+ 0,1
„ 225	„ . . . . .	19,4	—	19,3	+ 0,1
„ 226	„ . . . . .	19,6	19,7	—	— 0,1
„ 227	„ . . . . .	18,8	—	19,1	— 0,3
„ 228	„ . . . . .	20,8	—	20,7	+ 0,1
„ 229	Patentkali . . . .	28,6	—	28,4	+ 0,2
„ 230	„ . . . . .	28,4	—	28,3	+ 0,1
„ 231	Kalizout. . . . .	19,4	—	19,1	+ 0,3
„ 232	„ . . . . .	19,8	—	19,9	— 0,1
„ 238	„ . . . . .	19,9	—	19,8	+ 0,1
„ 239	„ . . . . .	20,6	—	20,6	0
„ 240	„ . . . . .	19,5	—	19,4	+ 0,1
„ 241	„ . . . . .	19,7	—	19,8	— 0,1
„ 242	„ . . . . .	19,8	—	19,7	+ 0,1
„ 233	Resikali. . . . .	9,5	—	9,7	— 0,2
C 771	Samengestelde mest.	11,9	—	12,0	— 0,1
„ 810	„ „ . . . . .	8,1	—	7,9	+ 0,2
„ 815	„ „ . . . . .	8,1	—	8,0	+ 0,1
„ 831	„ „ . . . . .	8,2	—	8,5	— 0,3
„ 835	„ „ . . . . .	8,7	—	8,5	+ 0,2
„ 821	„ „ . . . . .	5,2	5,4	—	— 0,2
„ 822	„ „ . . . . .	5,2	5,2	—	0
„ 881	Afval. . . . .	0,3	0,2	—	+ 0,1
„ 861	Samengestelde mest.	8,4	8,3	—	+ 0,1
„ 875	„ „ . . . . .	8,1	8,1	—	0
„ 867	„ „ . . . . .	12,7	12,4	—	+ 0,3
B 236	Kalizout. . . . .	21,2	21,2	—	0
„ 243	„ . . . . .	19,5	19,4	—	+ 0,1
„ 244	„ . . . . .	18,9	18,8	—	+ 0,1
„ 245	„ . . . . .	20,2	20,1	—	+ 0,1
„ 247	„ . . . . .	20,0	19,9	—	+ 0,1
„ 248	„ . . . . .	19,1	18,9	—	+ 0,2

**Herstellung von Ueberchlorsäure aus Perchloratresten.**

*(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)*

Da die Ausbeute an Ueberchlorsäure bei der Destillation von Ueberchlorsauremkali mit Schwefelsäure nur gering ist, haben wir eine Methode ausgearbeitet wobei die alkoholische Perchloratresten, welche hauptsächlich aus Calcium-, Magnesium- und Natriumperchlorat bestehen, gleich in Ueberchlorsäure übergeführt werden.

Mittels Natriumcarbonat werden, nach abdestillieren vom Alkohol, Calcium und Magnesium als Carbonaten getrennt durch welchen nur Natriumperchlorat in Lösung bleibt. Nach filtrieren und eintrocknen wird durch zusetzen von einem groszen Ueberschuss Salzsäure die grösste Menge Natrium als Kochsalz niedergeschlagen, wodurch nach filtrieren ein Gemenge von Ueberchlorsäure, Natriumperchlorat und Salzsäure restet. Durch eintrocknen wird die Salzsäure verjagt und erhaltet man eine für die Kalibestimmung brauchbare Ueberchlorsäure, welche mit Wasser auf eine Dichte von 1,125 gebracht wird.

Diese Natriumperchlorat haltet Ueberchlorsäure wirkt weniger lösend auf Kaliumperchlorat als die reine Ueberchlorsäure.

---