

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

Het verwerken van perchloraatresten verkregen bij de kalibepalingen

DOOR

A. VÜRTHEIM.

Volgens de officieele methoden der Rijkslandbouwproefstations geschieden de kalibepalingen met behulp van platinachloride of met een waterige oplossing van overchlorzuur, s.g. 1,12. Werd vroeger algemeen de voorkeur gegeven aan de werkwijze met platinachloride, waarbij de kali als kaliumplatinachloride gewogen wordt, sedert proefondervindelijk uitgemaakt was, dat met overchlorzuur, waarbij de kali als kaliumperchloraat wordt gewogen, evenzoo goede resultaten zijn te bereiken, kwam de z.g. overchlorzuurmethode meer en meer op den voorgrond en wel eerstens omdat dit zuur veel goedkooper was dan platinachloride, doch in hoofdzaak omdat tengevolge van de betrekkelijk geringe waarde geen resten behoeften bewaard en geregeneerd te worden.

Het uitbreken van den oorlog bracht evenwel ook hierin wijziging. De prijs van het overchlorzuur steeg enorm, ten slotte was het in het geheel niet meer te verkrijgen. Naar bezuiniging moest dus worden omgezien en daarom werd begonnen zorgvuldig alle resten, die bij de kalibepalingen ontstonden, te verzamelen, teneinde te trachten hieruit weer overchlorzuur te bereiden.

Genoemde resten bestaan uit:

1^o. kaliumperchloraat, hetwelk als zuiver zout in de filterkroesjes gewogen wordt;

2^o. de in alkohol oplosbare perchloraten van natrium, magnesium en kalk, voorkomende in de alcoholische filtraten.

Voor het verwerken werden bovengenoemde resten uit het alcoholisch filtraat, na afdestilleeren van den alkohol, omgezet in kaliumperchloraat, hetwelk na omkristallisatie en droging bij 120° C. het uitgangsprouduct vormde voor de overchlorzuurbereiding.

Het beginsel, waarop de bereiding van overchlorzuur berust, is het vrijmaken van het zuur uit een overchlorzuurzout, bij voorkeur kaliumperchloraat, door middel van sterk zwavelzuur

en overdestilleeren onder verminderden druk ¹⁾. Bij de hier beschreven werkwijze is in hoofdzaak de door van Wijk ²⁾ voorgeschreven methode gevolgd, met dit onderscheid, dat het overdestilleerende overchlorzuur in water opgevangen werd. Er kunnen zich evenwel moeilijkheden voordoen, waarom het ons niet ondienstig leek de methode wat uitvoeriger te beschrijven en op de meest belangrijke punten de aandacht te vestigen. De verhitte van het gedroogde kaliumperchloraat met zwavelzuur geschiedde alhier in een fractioneerkolf van Jenaglas met ingeslepen glazen stop en voorzien van een lange afvoerbuis die door een liggenden koeler gaat. De kolf had ongeveer één liter inhoud, terwijl er zorg voor gedragen werd, dat het zich ontwikkelende overchlorzuur nergens met caoutchouc- of kurkverbindingen in aanraking kwam.

Voor elke destillatie werden 200 gram gedroogd kaliumperchloraat en 400 c.M³. zwavelzuur van 97 pct. tot ongeveer 170° C. verhit (in een oliebad), waarbij de druk in het toestel tot ongeveer 55 millimeter verminderd werd. Het destilleeren werd zoolang voortgezet, tot het zich vormen van vast hydraat in de koelbuis wees op het eindigen der reacties, welk punt in den regel na ongeveer twee uur verhitten bereikt was. Zooals in den aanvang reeds medegedeeld, werd het overchlorzuur in ijskoud gedestilleerd water opgevangen. Naast overchlorzuur gaat echter ook een weinig zwavelzuur mede over en bevat het destillaat door ontleding steeds wat vrij chloor, zoodat de oplossing gezuiverd moet worden. De zuivering van het aanwezige chloor geschiedde door weggaking, terwijl het zwavelzuur nauwkeurig met bariumhydroxyde-oplossing werd neergeslagen, er zorg voor dragende dat het filtraat slechts een spoor overmaat barium bevatte. Door indamping of verdunning met water werd de oplossing daarna op de vereischte sterkte, d. i. op een s.g. van 1,12 gebracht.

Er zij de aandacht op gevestigd, dat nadat de destillatie afgeloopen is er nog onontleed kaliumperchloraat in de fractioneerkolf achter blijft, hetwelk door uitwassen met koud water voor een groot gedeelte teruggewonnen kan worden.

Daar bij de destillatie met zwavelzuur de reactie slechts gedeeltelijk verloopt, wordt maar 40 pct. van het aanwezige overchlorzuur teruggewonnen, terwijl het totale rendement, zoowel door verlies bij de kalibepaling zelve, als bij de bereiding van kaliumperchloraat uit de alkoholische resten, teruggebracht wordt tot 25 pct. van de oorspronkelijk in gebruik genomen hoeveelheid overchlorzuur.

Er zijn dus aan het terugwinnen groote bezwaren verbonden en wel omdat de wijze waarop dit geschiedt vrij bewerkelijk is en een voortdurend toezicht noodig maakt. Daarentegen is

¹⁾ Dammer deel 4 1903, blz. 211.

²⁾ H. J. van Wijk dissertatie 1905 „Stelsel overchlorzuur en water”

het gebruik van gas, water en chemicaliën betrekkelijk gering, zoodat in de gegeven omstandigheden, als waarin geen of althans slechts zeer weinig overchlorzuur verkrijgbaar is en dan nog tegen zeer hoge prijzen, het nog altijd loonend is om tot verwerking van resten over te gaan als men daarvan een voldoende hoeveelheid bezit.

Aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht geschiedt de terugwinning thans regelmatig met bevredigend resultaat.

Herstellung von Ueberchlorsäure aus Perchloratresten.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Die Reste, welche bei der Kalianalyse nach der Perchloratmethode zurück bleiben, werden mittels Chlorkali in Ueberchlorsauren Kali überführt, während dieses Salz mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure in Vacuum destilliert wird.

Da die freie Säure lebhaft, oft unter Explosion auf organische Körper einwirkt, soll bei der Destillation jeder Beimischung organischer Substanz vorgebeugt werden, und der ganze Apparat nur von Glas hergestellt werden. Bei einer Temperatur von 170° C. und ein Vacuum von 55 m.M. findet eine regelmässige Destillation von Ueberchlorsäure statt; wobei der Destillat in Wasser aufgefangen wird. Die wässrige Ueberchlorsäurelösung wird von Chlor und Schwefelsäure gereinigt und auf eine Dichte von 1,12 gebracht.

Die Ausbeute an Ueberchlorsäure ist leider gering; nur 25 Prozent von im Anfange benutzte Menge Ueberchlorsäure wird auf diese Weise wieder gewonnen.