

## RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

### De bepaling van perchloraat in Chilisalpeter met methyleenblauw,

DOOR

G. H. C. VAN BERS en J. H. FELDMEIJER.

(Ingezonden 31 Mei 1929).

In een vorige publicatie van een onzer <sup>1)</sup> werd medegedeeld, dat A. MONNIER <sup>2)</sup> als organische verbinding, welke kristalliseerbare zouten met overchloorzuur geeft, gebruikte het methyleenblauw B extra (afgekort in het vervolg aangegeven als M.B.) der Badische Aniline- en Sodafabrieken. Dit M.B., dat watervrij de formule  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  heeft, geeft met alkaliperchloraat bronsgroen tot violetgroen glanzende naalden. Jodiden, persulfaten, bichromaten, permanganaten, de chloriden van Hg, Au, Pt, Ir en de zuren van verschillende zeldzame metalen, b.v. molybdeenzuur, geven ook dergelijke kleurige neerslagen. In Chilisalpeter komt het jood, blijkens onze ervaring, slechts voor als jodaat, hetwelk evenmin als perjodaat storend werkt.

Uit de eerste proefnemingen mocht geconcludeerd worden, dat de variaties in de verkleuring en de tijdsduur van de aangroeiing der gevormde naaldjes in oplossingen van Chilisalpeter met bekend perchloraatgehalte, waaraan M.B. werd toegevoegd, moeilijk meer dan een benaderende schatting van dat gehalte toeliet.

Zooals ter andere plaatse werd gezegd, hebben wij intusschen het onderzoek voortgezet in de richting eener colorimetrische vergelijking der ontstane verkleuringen, na affiltreren van het gevormd neerslag, anderzijds door te trachten eene kwantitatieve betrekking te vinden in de tot weging gebrachte afgescheiden naaldjes.

#### I. De kwantitatieve bepaling.

Als reagens werd ook gebruikt het z.g. methyleenblauw B extra (M.B.); het nitraat werd bereid uit zuiver salpeterzuur en met alcohol gezuiverde natronloog, terwijl het kaliumperchloraat afkomstig was van kaliumbepalingen, verricht volgens de overchloorzuurmethode.

Onder welke omstandigheden en in welke concentraties de talloze proefnemingen ook werden uitgevoerd, steeds bleek, dat het nitraat maar al te

1) Verslagen van Landbouwk. onderz. der Rijksl. proefst. XXXII. (1927), 272.

2) Arch. Sc. Phys. et nat., Genève, 42, 210-216; ref. Chem. Zentr. bl. 1917, 2, 132.

2100637

gaarne ook met het reagens reageert. Hoe hinderlijk het ontstaan van de nitraatkleurstofverbinding daardoor de vorming van het perchloraatneerslag tegenwerkt is duidelijk, wanneer men nagaat, dat getracht moet worden om in oplossingen van nitraat, waarin geprecipiteerd wordt, perchloraatgehalten terug te vinden opklimmend van 0,1 tot boven 1 percent. Als gevolg van deze eigenschap van het nitraat is ook een grootere concentratie van het reagens ten opzichte van de hoeveelheid perchloraat noodig.

Voor de gewichtsanalytische bepaling moet het nitraat noodzakelijk worden verwijderd. Dit kan echter bezwaarlijk geschieden door het van te voren te reduceren met b.v. ferrochloride en zoutzuur of door Devardalegeering, aangezien dan weder andere storende factoren zouden worden bijgebracht. De scheiding moet dus plaats hebben tijdens de analyse.

Wanneer het neerslag, bestaande uit het mengsel van de twee bovengenoemde stoffen, is ontstaan, kan de overmaat nitraat door decanteeren of filtreren worden verwijderd. Kan daarna de verdere scheiding zoodanig gekozen worden, dat er een neerslag van methyleenblauwperchloraat — bij afkorting: M.P. — resteert, hetwelk voor opklimmend percentage een evenredige stijging in hoeveelheid vertoont, dan was het groote bezwaar overwonnen. Deze splitsing gelukt echter, zooals vroeger reeds werd vermeld, niet door de gewone, voor de hand liggende, uitwaschmiddelen.

Door behandeling met een verzadigde M.P. oplossing was het mogelijk de nitraatkleurstof op te lossen, maar nu bleek tevens, dat, door de overheersching van het nitraat, voor de lagere percentages, tot 0.3 %, een geleidelijke opklimming van de hoeveelheid M.P. neerslag niet verkregen was. Dit is echter geen bezwaar, waardoor de methode als zoodanig zou te verwerpen zijn, aangezien deze lage gehalten geen aanleiding geven om aanmerking op het gebruik van het Chilisalpeter te maken en de verkregen gegevens tenslotte toch een redelijke schatting toelaten.

De werkwijze, welke wordt toegepast, is als volgt:

Benodigde reagentiën:

1e. een éénprocentige oplossing van methyleenblauw B extra: 10 gram worden 1 à 2 uur automatisch met 1 L. water geroteerd en daarna gefiltreerd;

2e. een verzadigde oplossing van methyleenperchloraat, verkregen door 500 c.M<sup>3</sup>. van het reagens sub. 1 in een 1 L. kolf te precipiteeren met 250 c.M<sup>3</sup>. éénprocentige kaliumperchloraatoplossing, het neerslag af te zuigen, uit te wasschen met  $3 \times 10$  c.M<sup>3</sup>. water en van het gedroogde neerslag 100 m.gr. met 1 L. water gedurende eenige dagen telkens enkele uren te roteeren en daarna te filtreren.

Van het fijngewreven monster wordt 10 gr. in water opgelost, tot 100 c.M<sup>3</sup>. aangevuld en gefiltreerd. Van het filtraat schudt men 25 c.M<sup>3</sup>. in een bekersglasje van  $\frac{1}{4}$  L. automatisch in horizontale richting 15 minuten met 25 c.M<sup>3</sup>. van het reagens sub. 1 en decanteert onder zwak vacuum op een gedroogd en gewogen Goochkroesje met 2 filters, waarvan aanvankelijk slechts één wordt gebruikt. Nadat het filtraat eenmaal opnieuw door dit filter is gegoten, droogt men het even, brengt het terug in het glas, wrijft het daarin fijn en maakt de kroes schoon met 50 c.M<sup>3</sup>. van het reagens

sub. 2, welke in het glaasje worden opgevangen. Vervolgens wordt automatisch 5 minuten geschud, het neerslag, dat zich tegen den wand afgezet heeft, losgemaakt en daarna nogmaals 10 minuten geschud. Nu wordt gefiltreerd door het 2e filter, waarbij met het filtraat het glaasje wordt schoongemaakt en het neerslag op het filter wordt gebracht. Tenslotte wordt scherp afgezogen en uitgewasschen door 3 x telkens 5 c.M<sup>3</sup>. reagens sub. 2 langs de binnenzijde van den kroes te laten afloopen. Na 1 uur drogen bij 110° C. en afkoelen, wordt met den factor 0.0083 omgerekend op procenten kaliumperchloraat.

De factor is empirisch bepaald; zoo vonden wij o.a.:

toegevoegd kaliumperchloraat in procenten:

0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
neerslag in milligrammen:									
30.3	46.5	62.5	73.1	86.8	101.0	108.6	119.5	130.3	143.7
teruggevonden procenten:									
0.25	0.38	0.52	0.60	0.72	0.83	0.90	0.99	1.08	1.19

Voor de gehalten hooger dan 1.2 % of voor neerslagen van meer dan 150.—mgr. is het noodig uit te gaan van de halve concentratie (1½ gr. Chilisalpeter) — men zie N°. 2524 uit de tabel —, terwijl, zooals gezegd, voor de gehalten tot en met 0.3 % de volgende empirische schaal zou moeten worden gebruikt: < 1 m.gr.: afwezig; 1—10 m.gr.: 0.1 %; 10—20 m.gr.: 0.2 %; 20—28 m.gr.: 0.25 %, en 28—35 m.gr.: 0.3 %.

## II. De colorimetrische bepaling.

Aanvankelijk gebruikten wij een soort methyleenblauw, dat reeds jaren in ons bezit was en een min of meer matgroene kleur had, terwijl de soort M.B. uit glinsterende, bronskleurige kristalletjes bestaat. Colorimetrisch vertoonen zij geen essentiëel verschil en zijn beide variëteiten naar onze ervaring evenzeer bruikbaar. Aangezien de laatste soort gemakkelijk is te verkrijgen, besloten wij deze te gebruiken.

Als uitgangspunt de werkwijze van MONNIER volgend, werden standaardmonsters gemaakt, door bij 20 c.M<sup>3</sup>. — vertegenwoordigend 2 gr. oorspronkelijke stof — van het filtraat van 0.1 tot 1.0 % perchloraathoudend nitraat, 1 c.M<sup>3</sup>. 0.3 % M.B. te voegen. Wanneer het vloeistofmengsel in een reageerbuis was homogeen gemaakt, werd na 2 uren staan door een Schleicher en Schüllfilter N°. 597 gefiltreerd en daarna de onverdunde en de met water tot een bepaald volume verdunde filtraten colorimetrisch vergeleken.

Onderling goed waarneembare kleurverschillen werden niet steeds waargenomen. Rijst de vraag, of ook hier weer de door K. A. HOFMANN en zijn medewerkers <sup>1)</sup> in geconcentreerde nitraatoplossingen waargenomen kleurstofnitraatreactie zich doet gelden. Om hierin eenig inzicht te krijgen, werd zuiver M.P. en zuiver methyleenblauwnitraat bereid. Microscopisch vertoont het eerste rechte, naaldvormige kristalletjes, goudgeel-lila fluoresceerend,

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58 (1925), 2, 2748.

terwijl het laatste blauwila gekleurde massa's geeft, waarvan de uitloopers glaswolachtig door elkander loopen.

Wordt het boven verkregen neerslag microscopisch bekeken, dan blijkt, dat naast de perchloraatkristallen nog veel grootere aanwezig zijn, min of meer bruinblauwgeel fluoresceerend, wellicht ontstaan door de rustiger kristallisatie in minder sterke nitraatoplossing, waarbij het niet is uitgesloten, dat het mengkristallen zijn van de perchloraat — en de nitraatkleurstof.

Nagegaan werd daarop, in hoeverre wijziging diende te worden gebracht in de werkwijze, voor wat betreft de hoeveelheid reagens en de concentratie hiervan en de concentratie der perchloraat bevattende nitraatoplossing, waarvan wordt uitgegaan.

Het bleek, dat bij stijgend gebruik van reagens het meerverbruik vrijwel uitsluitend kwam voor rekening van het nitraat, daar de filtraten van oplossingen met gelijk perchloraatgehalte nagenoeg niet in kleur verschilden en ook de differentiatie niet verbeterde. Tenslotte werd overgegaan tot een gebruik van 1 c.M<sup>3</sup>. 0.5 % M.B. in een verdunning tot 25 c.M<sup>3</sup>. Zelfs bij deze verdunning, waarbij een krachtig schudden de reactie moet bevorderen, was de nevenwerking van het nitraat nog aan te toonen en hinderlijk. Voor de colorimetrische bepaling is het niet noodig te achten, dat deze werking volkomen is uitgeschakeld, aangezien slechts als eisch moet worden gesteld een constant duidelijk verschil in de kleur der filtraten, waarbij echter de kleurafname niet te veel een gevolg moet zijn van de aanwezigheid van het nitraat. Een grootere verdunning is niet wenschelijk, aangezien dan de eigenlijke perchloraatreactie slechts uiterst langzaam verloopt.

De evengenoemde hoeveelheid en concentratie van het reagens — 25 c.M<sup>3</sup>. 0.02 % M.B. — werd dus niet meer veranderd en wij gebruikten deze voor de precipitatie in 5 gr. stof, opgelost in 25 c.M<sup>3</sup>. Evenals bij de gewichtsanalytische bepaling, trachtten wij de nitraatkleurstof zooveel mogelijk weg te dringen, hetwelk ook hier slechts mogelijk zal zijn na de precipitatie. Ditmaal kon dit niet geschieden met een verzadigde M.P.-oplossing, daardoor zouden de kleuren onevenredig sterker worden. Verschillende agentia werden geprobeerd, waarbij o.a. een gebruik van 4 c.M<sup>3</sup>. ijsazijn op het totaal volume van 50 c.M<sup>3</sup>. bevredigende resultaten opleverde. Het doel wordt echter ook bereikt met water, waarin de nitraatkleurstof zeer gemakkelijk, het M.P. moeilijk oplosbaar is. De oplosbaarheid van het M.P. is vrij sterk afhankelijk van de temperatuur en bedraagt 70 tot 80 m.gr. per Liter in de buurt van de gewone kamertemperatuur.

Toch bleek nog, dat de kleurintensiteit van filtraten van eenzelfde perchloraatgehalte niet steeds gelijk was. Bij het afwerken van meerdere standaardreeksen viel het op, dat, in eenige series, gelijksortige filtraten dezelfde kleurintensiteit vertoonden, echter afwijkend van de intensiteit van dezelfde waarden in andere series, welke onderling óók weer gelijk waren. Deze afwijking meenden wij aan een meer algemeene oorzaak te moeten toeschrijven en dachten daarbij aan de temperatuur. Immers: de filtraten, bij lagere kamertemperatuur verkregen, bleken lichter van kleur te zijn, dan de overeenkomstige, bij hogere temperatuur bereid. Worden b.v. parallelbepalingen aangezet, waarbij de eene serie bij kamertemperatuur

wordt gehouden en de andere op hogere temperatuur wordt gebracht en daarna het reagens toegevoegd en uitgeschud, dan blijkt bij eerstgenoemde de kristallisatie eerder op te treden. Daarom is het noodzakelijk de reactie in een zekeren tijdsduur te laten verlopen bij dezelfde temperatuur. Voor dezen tijdsduur kozen wij 3 uur en voor de temperatuur  $20^{\circ}$  C., welke weinig verschilt van de gemiddelde zomer- en wintertemperatuur in het laboratorium.

Na het uitschudden worden de bepalingen dus in een waterbad geplaatst, waarin een roertocstelletje is aangebracht, bestaande uit een in het midden van een deksel bevestigde verticale as, waarop schoepen zijn bevestigd, welke draaien beneden een ter halverhoogte aangebrachte uitneembare plaat. Deze plaat is op verschillende plaatsen doorboord, op welke plaatsen de glaasjes met de bepalingen door veerende klemmetjes worden vastgezet.

Nu bleek weer, dat een reeks, welke eenigen tijd, b.v. een paar dagen geleden, bereid was, lichter van kleur was geworden, dan een overeenkomstige nieuwe. Hier was blijkbaar nog een nawerking opgetreden, waarbij het reactieproduct zich grootendeels aan den zijwand had afgezet. Deze nawerking moest nu nog uitgeschakeld worden, hetgeen geschiedde, door inplaats van de standaardvloeistof als zoodanig, te nemen een verdunde M.B.-oplossing, waarvan de kleurintensiteit door onmiddellijke vergelijking met de overeenkomstige standaardwaarde wordt verkregen. Na algeheele vulling der colorimeterbuisjes, wordt met een glas- of celluloid plaatje gesloten en dit door een doorboord metalen schroefdekseltje bevestigd (principe polarimeterbuis). Bovendien werd tusschen de in een kistje horizontaal liggende étalagelamp en de openingen in het deksel, waarop de buisjes geplaatst worden, een koelbuis aangebracht om verwarming der buisjes te voorkomen.

De wijze van werken is nu als volgt:

Benodigd reagens:

een tweehonderdste procentige oplossing van methyleenblauw B extra.

Van het fijngewreven monster wordt 20 gr. in water opgelost tot  $100 \text{ c.M}^3$ . en de oplossing gefiltreerd. Van het filtraat wordt  $25 \text{ c.M}^3$ . met  $25 \text{ c.M}^3$ . van het reagens gedurende 15 minuten horizontaal machinaal uitgeschud en daarna 3 uur in een waterbad bij  $20^{\circ}$  C. gehouden. Dan wordt  $100 \text{ c.M}^3$ . water van  $20^{\circ}$  C. toegevoegd en weer 2 minuten machinaal geschud, waarna gefiltreerd wordt. Met het oog op de kleurstofabsorptie door het filter, wordt het filter voor de eerste maal geheel vol geschonken en na volledig doorloopen dit filtraat weggeworpen en tenslotte snel alles gefiltreerd. Een vloeistofkolom van constante hoogte wordt nu vergeleken met standaarden, waarvan de kleurintensiteit van lilablauw door lichtblauw en blauwgroen naar geel op de beschreven wijze empirisch is vastgesteld met behulp van bekende perchloraatgehalten.

Bij deze uitvoering blijven op het filter geen kleurstofnitraatkristallen achter; in het filtraat is al het nitraat aanwezig. De verkleuring der filtraten wordt dus alleen veroorzaakt door de M.P. reactie.

Het bleek tenslotte, dat de colorimetriscbe bepaling niet zoo eenvoudig is als aanvankelijk lijkt en dat meerdere voorzorgen noodzakelijk zijn. De resultaten zijn dan echter verrassend gunstig voor zooverre de methode is

nagegaan, n.l. voor percentages perchloraat tot en met 1 %, waarbij is op te merken, dat voor de laagste gehalten beneden 0.1 % een kleurverschil niet waarneembaar is; eventueel aanwezig chloraat wordt niet mede bepaald.

Er bestaat geen aanleiding om de complicatie, voorgesteld door F. L. HAHN, bestaande in het toevoegen van veel zinksulfaat in verschillende hoeveelheden, waardoor binnen 5 minuten slechts een schatting van het gehalte tot 2 % mogelijk zou zijn met een nauwkeurigheid van 0.2 %, nader te bestudeeren.

De op volgende pag. staande tabel vermeldt de verzamelde cijfers van de gewichtsanalytische, zowel als van de colorimetrische methode, vergeleken met de gehalten, verkregen met de gloeimethode, zooals deze in de aangehaalde publicatie van 1927 — zie de noot op blz. 91 — werd gewijzigd.

---

### Kurze Zusammenfassung von obigem Aufsatz.

---

Wie wir damals <sup>1)</sup> mitteilten, gab die von MONNIER vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Perchlorats in Chilesalpeter mit Methylenblau keine zuverlässige Resultate. Die Beteiligung des Nitrats bei der Bildung der Niederschläge musste so viel wie möglich aufgehoben werden.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung gelang uns dies mit einer gesättigten Lösung von Methylenperchlorat, wodurch die mitausgefallenen Nitratfarbstoffkristalle gelöst- und eine Menge Niederschlag hinterlassen wurde, welche, wenigstens über dem Gehalt von 0.3 Prozent, der zugefügten Menge Kaliumperchlorat proportional war.

Die Trennung bei der colorimetrischen Bestimmung konnte einfach durchgeführt werden mit Wasser, damit die Entfärbung des Filtrats nur eine Folge sei der Anwesenheit des Perchlorats.

Indessen war es nicht so leicht der Forderung zu genügen: eine konstante Verschiedenheit in der Farbenintensität zu erhalten. Dafür ist es nötig, dass man arbeitet bei einer bestimmten Temperatur und schließlich, dass die dauernde Vergleichslösungen hergestellt werden mit einer verdünnten Methylenblaulösung.

Eingehend sind die Arbeitsvorschriften angegeben.

---

1) Siehe Fußnote Seite 91.

Nummer monster.	Methyleenblauw- methoden		Gloeie- methode. publ. 1927. 1)	Nummer monster.	Methyleenblauw- methoden		Gloeie- methode. publ. 1927. 1)
	gewichts- analytisch.	colori- metrisch.			gewichts- analytisch.	colori- metrisch.	
287	0.52	—	0.62	5 054	0.65	0.7	0.70
288	0.60	—	0.70	5 153	0.67	0.65	0.69
289	0.49	—	0.55	5 252	0.43	0.45	0.50
290	0.59	—	0.69	5 253	0.60	0.65	0.70
291	0.57	—	0.65	6 896	0.3	—	0.37
292	0.60	0.75	0.68	6 896	0.2	—	0.17
293	—	0.7	0.70	6 869	0.62	—	0.74
294	—	0.75	0.76	6 937	0.1	—	0.22
295	—	0.7	0.68	7 006	0.63	—	0.69
296	—	0.7	0.67	7 007	0.2	—	0.27
297	—	0.8	0.89	7 058	0.2	—	0.27
298	—	0.75	0.70	7 059	0.60	—	0.65
299	—	0.7	0.67	7 084	0.65	—	0.72
300	—	0.7	0.71	7 127	0.1	—	0.18
301	—	0.7	0.70	7 175	0.3	—	0.32
302	—	0.75	0.71	7 179	0.36	—	0.35
303	—	0.65	0.57	7 237	0.80	—	0.63
304	—	0.7	0.65	7 238	0.32	—	0.38
305	—	0.7	0.67	9 752	0.67	—	0.74
306	—	0.75	0.68	11 113	—	0.55	0.48
2524	1.55	—	1.96	11 204	—	0.3	0.50
"	2.15 2)	—	1.96	11 340	0.74 en 0.62	0.7	0.63
"	2.00 3)	—	1.96	11 341	0.1 en 0.1	0—0.1	0.06
"	2.06 4)	—	1.96	11 426	0.57 en 0.60	0.7	0.77
2610	0.67	—	0.64	11 458	0.58 en 0.50	0.5	0.55
3525	0.60	—	0.43	11 536	0.36 en 0.40	0.5	0.50
3527	0.66	—	0.78	11 537	0.40 en 0.40	0.5	0.52
3548	0.3	—	0.49	11 538	0.3	0.35	0.33
3572	0.2	—	0.24	11 626	0.2	0.15	0.30
3573	0.33	—	0.28	12 011	0.25 en 0.3	0.3	0.29
3656	0.62	—	0.71	12 012	0.2	0.25	0.25
3915	0.54	0.7	0.70	12 159	—	0.7	0.72
4153	0.3	0.3	0.36	12 193	—	0.35	0.33
4251	0.3 en 0.25	—	0.35	12 223	—	0.75	0.89
4252	0.59	—	0.53	12 264	—	0.25	0.37
4414	0.3	0.1	0.18	12 265	—	0.2	0.37
4415	0.60	—	0.51	12 396	—	0.25	0.25 en 0.25
4416	0.40	0.5	0.47	13 257	—	0.25	0.38
4417	0.33	0.45	0.46	13 656	—	0.35	0.40 en 0.41
4487	0.3	—	0.33	14 425	—	0.25	0.33
4488	0.3	0.3	0.42	15 015	—	0.3	0.33
4489	0.25 en 0.25	0.3	0.37	15 016	—	0.6	0.72
4592	0.3 en 0.32	—	0.44	15 017	—	0.2	0.26
4831	0.33 en 0.32	—	0.43	15 018	—	0.3	0.41
4909	0.1	0—0.1	0.17	15 191	—	0.35	0.28
4910	0.43	0.55	0.55	15 192	—	0.2	0.23

1) Zie noot pag. 91.

2) Neergeslagen met 50 c.M<sup>3</sup>. MB.

3) Gewerkt met de halve concentratie.

4) Als 3), met toevoeging van 1 $\frac{1}{4}$  gram nitraat.