

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

De bepaling van perchloraat in Chilisalpeter

DOOR

A. VÜRTHEIM.

(Ingezonden 2 Mei 1927).

Daar reeds een betrekkelijk geringe hoeveelheid perchloraat in Chilisalpeter onder bepaalde omstandigheden giftig op sommige landbouwgewassen kan werken, is een onderzoek van Chilisalpeter op zijn gehalte aan perchloraat soms noodzakelijk.

Gewoonlijk wordt aangenomen, dat perchloraat als kaliumperchloraat in Chilisalpeter voorkomt, welk zout in water betrekkelijk weinig, maar in een verzadigde Chilisalpeteroplossing beter oplosbaar is. Bij 16° C. vormen 1,450 gram KClO_4 met 100 c.c. water een homogeen mengsel. Gaat men echter uit van 100 c.c. van een verzadigde Chilisalpeteroplossing, dan kan men daarin bijna driemaal zooveel oplossen, n.l. 4,061 gram. Door deze sterkere oplosbaarheid van KClO_4 in een natriumnitraatoplossing wordt een vergiftiging der planten, bij bemesting met te sterk KClO_4 houdend Chilisalpeter, in de hand gewerkt.

De waargenomen ziekteverschijnselen na bemesting met perchloraatbevattend Chilisalpeter, hebben er veel toe bijgedragen, dat gepoogd is het perchloraatgehalte van Chilisalpeter langs analytischen weg te bepalen.

Langs microchemischen weg volgens BEHRENS¹⁾ is perchloraat kwalitatief betrekkelijk gemakkelijk aan te toonen. Hierbij wordt een weinig van de te onderzoeken oplossing op een objectglas met rubidiumchloride en kaliumpermanganaat tot kristallisatie gebracht, waarna de rhombische, rose tot roodviolet gekleurde kristallen van rubidiumperchloraat duidelijk tusschen de kleurlooze natriumnitraat kristallen waar te nemen zijn. Op deze wijze kan nog 0,1 % kaliumperchloraat in Chilisalpeter aangetoond worden.

Daar echter vergiftigingsverschijnselen eerst bij een bepaalde concentratie van het perchloraat optreden is een kwantitatieve bepaling van het gehalte noodzakelijk.

1) H. BEHRENS, Microchemische Analyse, 2e druk, bldz. 130.

2098671

De verschillende methoden, die in de literatuur vermeld worden, om kwantitatief het perchloraatgehalte van Chilisalpeter te bepalen, kunnen op grond van het principe, waarop zij berusten, in twee rubrieken ingedeeld worden.

De eene reduceert het perchloraat tot chloride, dat dan met zilver wordt bepaald, de andere reduceert het nitraat en bepaalt in het overblijvende het perchloraat als overchloorzuurzout.

F. WINTELER ¹⁾ reduceert het perchloraat met rookend salpeterzuur in een dichtgesmolten glazen buis, die gedurende 5 uren tot 230° C. verhit wordt.

O. FÖRSTER ²⁾ smelt het perchloraathoudend Chilisalpeter met soda, lost de afgekoelde gesmolten massa in verdund salpeterzuur op en titreert het ontstane chloride volgens VOLHARD.

W. S. HENDRIXSON ³⁾ reduceert het salpeter in oplossing met ijzerpoeder en zwavelzuur.

D. TSCHERNOBAJEFF ⁴⁾ gloeit het salpeter met natriumsulfiet.

Van al deze methoden voldeed volgens A. WOGGINZ en J. KUBER ⁵⁾ de methode FÖRSTER het best.

Een geheel andere wijze van perchloraat- en chloraatreductie treft men aan bij K. SCHARRE ⁶⁾, die, onder vermijding van te sterke verwarming, reduceert met koper, dat hij door reductie met methylalkohol uit koperoxyde bereidt. Het gevormde chloride wordt met zilvernitraat als chloorzilver neergeslagen en als zoodanig gewogen.

B. SJOLLEMA ⁷⁾ reduceerde het nitraat in sterk zure oplossing met zwavelwaterstof, waarna het perchloraat met rubidiumchloride als rubidiumperchloraat werd neergeslagen, of met kaliumacetaat als kaliumperchloraat, welke laatste reactie minder gevoelig bleek te zijn.

G. LEIMBACH ⁸⁾ verdrijft het nitraat door uitdampen met zoutzuur, waarna de groote hoeveelheid gevormd natriumchloride met sterk zoutzuur wordt neergeslagen en in het filtraat perchloraat met nitron als nitronperchloraat bepaald wordt (hierover later).

Geheel afwijkend van deze reductie-methoden is de colorimetrische methode van K. A. HOFMANN, F. HARTMAN en U. HOFMANN ⁹⁾, waarbij gebruik gemaakt wordt van de eigenschap van kleurstoffen met quaternaire ammoniumgroepen om met perchloraat moeilijk oplosbare verbindingen te vormen. Zij gebruikten bij hun onderzoek methyleenblauw. Door vergelijking van de kleur met natriumnitraatoplossingen, waaraan bekende hoeveelheden perchloraat waren toegevoegd, kon bij

1) Chem. Ztg. 21, 75, (1897).

2) Ibid. 22, 357 (1898).

3) Amer. Chem. Journ. 32, 242 (1903).

4) Chem. Ztg. 29, 442 (1905).

5) Ibid. 43, 21 (1919).

6) Ibid. 50, 274 (1926).

7) Ch. Ztg. 20, 1002 (1896) en Z. f. anal. Chem. (1898), 37, 44.

8) Z. f. angew. Chem. 39, 432 (1926) en Z. f. anal. Chem. 69, 306 (1926).

9) Berichte v. Deutsch. Chem. Ges. 58, 2748 (1925).

eenige oefening met een colorimeter het gehalte aan perchloraat van het te onderzoeken Chilisalpeter bepaald worden.

De meerendeels in de praktijklaboratoria toegepaste methode ter bepaling van het perchloraatgehalte in Chilisalpeter is die van FÖRSTER, in den regel aangeduid met „de gloeimethode”. Het perchloraat wordt volgens deze methode bij zwak rood gloei-hitte ontleed in chloride en zuurstof: $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 4 \text{O}_2$, waarna het ontstane chloride volgens de methode VOLHARD met $\frac{n}{10}$ zilvernitraat wordt getitreerd.

Aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht wordt deze methode als volgt uitgevoerd:

„Tien gram van het goed fijngewreven monster Chilisalpeter wordt in een koperen, conischvormigen kroes gebracht. De inwendige middellijn van den kroes moet 50 tot 65 m.M. bedragen, de hoogte 80 m.M. en de wanddikte 2 m.M., terwijl de kroes door een goed sluitend koperen deksel gesloten moet kunnen worden. De 10 gram Chilisalpeter in den kroes worden met 1 c.c. van een 10 procentige natriumcarbonaatoplossing bevochtigd en daarna op een klein vlammetje gedroogd. Hierna wordt een kwartier op de blaasvlam verhit, waarbij de vlam loodrecht alleen den bodem van den kroes mag raken, waardoor het onderste gedeelte van den kroes duidelijk waarneembaar donkerrood gloeiend wordt en dit ongeveer tien minuten van den gloeiingstijd moet blijven.

Na afkoeling van den kroes wordt de inhoud in warm water opgelost en in een 250 c.c. kolfje gespoeld, het volume bij gewone temperatuur op 250 gebracht en gefiltreerd. Van het filtraat worden 200 c.c. (= 8 gr. stof) in een Erlenmeijerkolf van 500 c.c. met 16 c.c. salpeterzuur s.g. 1,317 zuur gemaakt en 10 tot 15 minuten gekookt, om de nitreus dampen te verdrijven. Na afkoelen wordt volgens VOLHARD het chloor getitreerd. Dit titercijfer geeft de som van de chloriden aan, die in Chilisalpeter als zoodanig voorkomen en die uit het ontlede perchloraat ontstaan zijn.

Ter bepaling van het gehalte van de in Chilisalpeter voorkomende chloriden worden 25 gram van het goed fijngewreven monster in water opgelost, tot 250 c.c. gebracht en gefiltreerd. Van het filtraat worden 100 c.c. (= 10 gr. stof) in een Erlenmeijerkolf van 500 c.c. met 100 c.c. water verdund en vervolgens op dezelfde wijze behandeld en getitreerd volgens VOLHARD, als bij de gegloeide massa is aangegeven. Het verschil van de chloortitratie van de gegloeide massa, omgerekend op 10 gr. stof, en van de chloortitratie van het oorspronkelijke salpeter, vermenigvuldigd met den factor 0,13856 geeft het gehalte aan kaliumperchloraat aan.”

Een bezwaar tegen deze methode is in hoofdzaak het verkrijgen en behouden van de juiste gloei-temperatuur. Wordt tijdens het gloeien de blaasvlam door de een of andere oorzaak te groot, waardoor zij

tegen den zijwand van den kroes speelt, dan bestaat er gevaar, dat er chloride vervluchtigt. Is daarentegen de vlam te klein, zoodat de temperatuur daalt beneden de ontledingstemperatuur van kaliumperchloraat, zoo wordt het perchloraat niet kwantitatief ontleed.

Uiterst nauwgezet moet ook aan de afmetingen en de wanddikte van den koperen kroes gehouden worden, daar ook hierdoor invloed op de vorming of op mogelijk vervluchtiging der chloriden uitgeoefend kan worden.

De aandacht moet er steeds op gevestigd blijven, dat bij elke bepaling de wanddikte van den kroes, door oxydatie van het koper, niet onbelangrijk afneemt, waardoor het gevaar van een vervluchtiging van chloriden groter wordt. Een ander bezwaar bij deze methode is, dat tweemaal volgens de methode VOLHARD getitreerd wordt en daarbij de duidelijkheid van den kleuromslag in de vrij geconcentreerde natriumnitraatoplossingen wel eens wat te wenschen overlaat. Het resultaat kan daardoor beïnvloed worden. Wel is waar zou het eventueel maken van fouten hiermede te voorkomen zijn, door de chloriden gewichts analytisch als chloorzilver te bepalen, doch dan wordt de methode omslachtiger en meer tijdroovend.

Ten derde bestaat nog de mogelijkheid, dat eventueel aanwezig jodaat bij gloeiing overgaat in jodide en aldus de chloortitratie beïnvloedt.

De beide laatstgenoemde bezwaren van het gloeien ondervangt v. BERS ¹⁾, door vóór het gloeien eerst het reeds in Chilisalpeter aanwezige chloride en mogelijk voorkomend jodaat met zilvernitraat te verwijderen.

Hoewel deze modificatie een aanmerkelijke verbetering van de methode is, blijft toch het moeilijke punt, n.l. het gloeien in den koperen kroes, bestaan.

De door M. BUSCH ²⁾ synthetisch bereide organische base „diphenyl-anilodihydrotriazol” vormt met salpeterzuur de uiterst gering oplosbare verbinding $C_{20}H_{16}N_4HNO_3$, waarom BUSCH haar als gevoelig reagens op salpeterzuur aanbeveelt en haar den naam van „NITRON” gaf. Ook met overchloorzuur en chloorzuur vormt nitron moeilijk oplosbare verbindingen. Voor overchloorzuur noemt BUSCH ³⁾ een gevoeligheid van 1 $HClO_4$ op 50000 H_2O , voor chloorzuur van 1 $HClO_3$ op 4000 H_2O . Op grond van deze gevoeligheid van nitron tegenover overchloorzuur, is van verschillende kanten getracht om $KClO_4$ door middel van nitron kwantitatief te bepalen. O. LOEBICH ⁴⁾ heeft de oplosbaarheid van nitronperchloraat nagegaan en wijst er o.a. op, dat nitronperchloraat, hetwelk bij lage temperatuur ($\pm 5^\circ C.$) slechts korten tijd met water in aanraking komt, b.v. als het waschwater snel doorgezogen wordt, nagenoeg niet oplost.

1) Zie dit tijdschrift bldz. 272.

2) Ber. D. Chem. Ges. 38, 863 (1905).

3) Z. f. anal. Chem. 45, 63 (1906).

4) Ibid. 68, 34 (1926).

Daar nitron zoowel een reagens is op salpeterzuur als op overchloorzuur, en microscopisch de beide verbindingen een duidelijk te onderscheiden kristalstructuur vertoonen, kwam schrijver dezes op het denkbeeld, om het perchloraatgehalte van Chilisalpeter met nitron te bepalen, na eerst het nitraat door reductie verwijderd te hebben. ¹⁾

G. LEIMBACH ²⁾ verdrijft het nitraat door de Chilisalpeteroplossing met sterk zoutzuur eenige malen uit te dampen, waarbij dan tevens eventueel aanwezig chloraat in chloride wordt omgezet. De groote hoeveelheid gevormd natriumchloride kan daarbij storend werken op de nitronperchloraatvorming en wordt daarom voor het grootste gedeelte met sterk zoutzuur neergeslagen en in een filterkroes met sterk zoutzuur uitgewasschen. Het sterk zure filtraat wordt drooggedampt, daarna door eenige malen uitdampen met water, het zoutzuur verdriven en het residu in weinig water opgenomen. Na aanzuren met een weinig zwavelzuur wordt tot koken verhit en 10 c.c. nitronacetaatoplossing van 10 % toegevoegd. Na meerdere uren staan bij kamertemperatuur heeft het nitronperchloraat zich afgezet en wordt door een glazen filterkroes afgefiltreerd en uitgewasschen met nitronperchloraat verzadigd water. Het kristallijne neerslag wordt bij 110° C. tot constant gewicht gedroogd, gewogen en omgerekend op KClO_4 .

Het langdurig uitdampen met zoutzuur en water maakt de methode minder geschikt voor snelle seriebepalingen, terwijl het uitwasschen van het neergeslagen natriumchloride met sterk zoutzuur een onaangename bewerking is, vooral wanneer meerdere bepalingen tegelijk of direct na elkander moeten worden uitgevoerd.

De betrekkelijk vlugge en gemakkelijke wijze waarop nitraat door middel van de *Devardalegeering*, bestaande uit 59 deelen aluminum, 39 deelen koper en 2 deelen zink, in alkalisch milieu tot ammoniak gereduceerd kan worden, was een aanwijzing om langs dezen weg het nitraat te verwijderen.

Om na te gaan of het zich vormende ammoniak later geen nadeeligen invloed op het resultaat zou hebben, m.a.w., het nitronperchloraat niet zou verontreinigen, is eerst het stikstofgehalte van zuiver bereid nitronperchloraat vastgesteld. Het bleek, dat het verkregen nitronperchloraat uit mengsels van NaNO_3 en KClO_4 , waarbij het NaNO_3 volgens DEVARDA was gereduceerd, hetzelfde stikstofgehalte had als het zuiver bereide nitronperchloraat. Microscopisch vertoonden de verkregen kristallijne neerslagen eveneens het beeld van zuiver nitronperchloraat.

Daar kleine hoeveelheden chloraat naast perchloraat volgens de methode van DEVARDA tot chloride worden gereduceerd, van welke eigenschap A. CLASSEN ³⁾ gebruik maakt om HClO_3 naast HClO_4 aan

1) Juist toen in het najaar van 1926 dit onderzoek tot een bevredigend resultaat geleid had, verscheen de publicatie van G. LEIMBACH, waaruit ongeveer gelijken gedachtengang spreekt.

2) Z. f. angew. Chem. 39, 432 (1926), en Z. f. anal. Chem. 69, 306 (1926).

3) A. CLASSEN, Handb. d. Qual. Chem. Anal. 7e druk 1919, bldz. 215.

te toonen, was het te verwachten, dat chloraat, wanneer het in Chilisalpeter voorkomt en dan daarin slechts in geringe hoeveelheden aanwezig zal zijn, geen invloed op het resultaat zou hebben, hetgeen proefondervindelijk door bijvoeging van KClO_3 aan een mengsel van zuiver NaNO_3 en KClO_4 ook bleek.

Nu de mogelijkheid bestond om perchloraat uit een mengsel van natriumnitraat en kaliumperchloraat af te scheiden, door het NaNO_3 volgens DEVARDA te reduceeren en het perchloraat als nitronperchloraat neer te slaan, werd overgegaan tot het vaststellen van een empirischen factor ter omrekening van het gevonden nitronperchloraat op KClO_4 .

Het bepalen van een empirischen factor werd daarom noodzakelijk geacht, omdat ten eerste bij het vaststellen daarvan het kwantitatieve karakter van de methode zou blijken en ten tweede omdat niet te vermijden kleine fouten door oplossing van het nitronperchloraat bij uitwasschen daardoor gecompenseerd worden. Teneinde de oplosbaarheid van het nitronperchloraat zooveel mogelijk te verminderen, hebben wij het zout neergeslagen in een milieu van organisch zuur (azijnzuur), waarbij er voor gezorgd werd, dat zich in de vloeistof een groote overmaat nitron bevond.

Voor het vaststellen van den factor werd uitgegaan van een oplossing, die per liter 36 gram zuiver natriumnitraat en 4 gram zuiver kaliumperchloraat bevatte. Door verdunning dezer oplossing kon het perchloraatgehalte willekeurig gewijzigd worden, waardoor de factor met verschillende hoeveelheden perchloraat werd bepaald.

De hierbij verkregen kristallijne neerslagen werden microscopisch onderzocht en, voor zoover de hoeveelheden het toelieten, het stikstofgehalte ervan bepaald.

Het reduceeren van het nitraat met loog en Devardalegeering werd in kolfjes van 100 c.c. verricht, waarbij door koelen er voor gezorgd werd, dat de massa, die door de reactiewarmte heftig begon te koken, niet kon overschuimen. Nadat de vereischte hoeveelheden natronloog en Devardalegeering waren toegevoegd en de gasontwikkeling was bedaard, werden de kolfjes nog een uur ter zijde gesteld, teneinde zeker te zijn, dat de reductie van het nitraat kwantitatief verlopen was. De alkalisch reageerende inhoud werd daarna met sterk azijnzuur gemaakt, waarbij het aluminium-hydroxyde geleiachtig neersloeg, het koper als CuO onopgelost bleef en het zink als zinkacetaat in oplossing ging.

(Voor de vorming van nitronperchloraat stoort het zinkacetaat niet, indien er voor gezorgd wordt, dat het neerslaan van het perchloraat met nitron in een azijnzure oplossing bij kamertemperatuur geschiedt.)

De zuur gemaakte vloeistof werd daarna met gedestilleerd water tot een volume van 100 c.c. gebracht, geschud en gefiltreerd. Bij 25 c.c. van het filtraat werd in een klein bekerglaasje nog een weinig verdund azijnzuur gevoegd en een overmaat azijnzure-nitronoplossing van 2 percent sterkte.

Een m.gr. KClO_4 heeft ongeveer 2,3 m.gr. nitron noodig om kwantitatief in nitronperchloraat te worden omgezet, bij het vaststellen van den factor werd gewoonlijk de vijfvoudige hoeveelheid benodigd nitron toegevoegd, zoodat steeds in een sterk nitronhoudend milieu werd geprecipiteerd.

Het nitronperchloraat zette zich langzaam af als kleine, sterk lichtbrekende kristallen.

Na 18 tot 24 uur staan werd door een Gooch filterkroes met papieren filter afgefiltreerd, de kristallen kwantitatief met het teruggeschonken filtraat op het filter gebracht en snel uitgewassen met 10 c.c. koud water, dat bij kleine hoeveelheden op het filter werd gebracht en snel doorgezogen. Na droging tot constant gewicht (± 1 uur) bij 105°C. , werd teruggewogen.

Tabel I geeft de verkregen uitkomsten met verschillende hoeveelheden KClO_4 .

TABEL I.

Aantal m.gr. KClO_4 .	m.gr. ClO_4 nitron.	Factor (1 ClO_4 nitron = KClO_4 .)
100	296.0	0.3378
"	295.0	0.3390
"	294.4	0.3397
"	295.0	0.3390
"	293.7	0.3405
50	146.6	0.3411
"	146.6	0.3411
"	147.2	0.3397
30	88.7	0.3382
"	88.7	0.3382
"	88.1	0.3405
"	88.8	0.3378
"	88.8	0.3378
15	43.8	0.3424
"	43.9	0.3417
"	44.1	0.3401
10	29.7	0.3366
"	29.3	0.3408
5	14.9	0.3356
"	14.8	0.3366

De hieruit berekende empirische factor is 0,3392, die slechts weinig van den theoretischen factor afwijkt.

Nu een empirische factor was vastgesteld, werd nagegaan of verschillende hoeveelheden KClO_4 , welke aan natriumnitraatoplossingen, die in NaNO_3 gehalten overeenkwamen met Chilisalpeteroplossingen, waren toegevoegd, volgens deze methode weer teruggevonden konden worden. Met opzet werden de KClO_4 gehalten niet te hoog genomen, n.l. van 1 tot 10 m.gr., omdat in den regel in Chilisalpeter ook maar betrekkelijk weinig KClO_4 voorkomt.

Tabel II toont het resultaat van dit onderzoek.

TABEL II.

Toegevoegd aantal m.gr. KClO_4 .	m.gr. ClO_4 nitron.	Teruggevonden m.gr. KClO_4 (factor 0,3392).
10	29.2	9.9
10	28.9	9.8
10	29.6	10.0
10	29.7	10.0
5	15.5	5.2
5	13.9	4.7
5	14.4	4.9
5	14.4	4.9
2½	7.7	2.6
2½	7.1	2.4
2½	7.2	2.4
2½	8.0	2.7
1	3.3	1.1
1	2.8	0.9
1	2.2	0.8
1	2.9	1.0

Er blijkt dus, dat KClO_4 volgens deze methode kwantitatief van NaNO_3 te scheiden is. Daar evenwel Chilisalpeter ook nog andere stoffen als NaNO_3 en KClO_4 kan bevatten, voornamelijk kaliumjodaat en natriumtetraboraat, moest ook nagegaan worden welken invloed dergelijke bijmengsels op het resultaat zouden kunnen hebben.

Aan een drietal porties natriumnitraat van 1 gram, die elk 10 m.gr. KClO_4 bevatten, werden 10 m.gr. kaliumjodaat toegevoegd. Na reductie volgens DEVARDA en behandelen met nitron, werden 9,7, 10,1 en 9,8 m.gr. KClO_4 teruggevonden. Het jodaat had dus blijkbaar geen invloed op de uitkomst. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat Chilisalpeter, als het jodaathoudend is, dit jodaat slechts in geringe

hoeveelheid bevat, in elk geval in een veel geringere hoeveelheid als die, welke er aan toegevoegd is geworden.

Het is ook eenige malen voorgekomen, dat monsters Chilisalpeter boraathoudend waren, zelfs in vrij sterke mate. Om hiervan den invloed na te gaan, zijn aan drie porties NaNO_3 elk van 1 gram en die bovendien 10 m.gr. KClO_4 bevatten, 25, 50 en 100 m.gr. natrium-tetraboraat toegevoegd. Met de nitronmethode werden in deze mengsels 10,1, 10,3 en 10,0 m.gr. KClO_4 teruggevonden.

Ook dit zout heeft dus blijkbaar geen nadeeligen invloed op het resultaat.

Nu gebleken was, dat de methode bij kunstmatig gemaakt perchloraathoudend Chilisalpeter, met en zonder toevoeging der meest voorkomende verontreinigingen, zeer bevredigende resultaten gaf, werd overgegaan tot het onderzoek van een 20-tal monsters natuurlijk Chilisalpeter, waarvan het perchloraatgehalte volgens de gloeimethode reeds vroeger was vastgesteld geworden. Alle bepalingen werden minstens in duplo uitgevoerd, waarbij de onderstaande werkwijze gevolgd werd.

Van het zorgvuldig fijngezeven monster Chilisalpeter wordt 50 gram in een schudflesch met gedestilleerd water tot 500 c.c. opgelost en gefiltreerd. 10 c.c. (= 1 gr. stof) van het filtraat wordt in een kolfje van 100 c.c. met 20 c.c. water verdund en 2 c.c. alcohol en 1,25 gram Devardalegeering toegevoegd. Onder krachtig afkoelen wordt de reductie door toevoegen van 10 c.c. natronloog van 30 % ingeleid. Is de heftige gasontwikkeling geëindigd, dan wordt nogmaals 1,25 gram Devardalegeering en 10 c.c. loog toegevoegd en weer zoo lang gekoeld tot de heftige gasontwikkeling geëindigd is, waarna het kolfje 1 uur terzijde gesteld wordt. Hierna wordt met sterk azijnzuur zuur gemaakt, waarvoor ongeveer 15 tot 18 c.c. azijnzuur noodig zijn, aangevuld tot 100 met gedestilleerd water, geschud en gefiltreerd.

Bij 25 c.c. van het filtraat worden in een bekersglasje van 100 c.c. 2 c.c. azijnzuur van 10 percent gevoegd en 10 c.c. nitronoplossing. Na 18 tot 24 uur staan wordt door een gedroogden en gewogen Goochfilterkroes met papieren filter onder zwak zuigen afgefiltreerd, de kristallen van nitronperchloraat met het filtraat kwantitatief op het filter gebracht en daarna scherp afgezogen.

Met 10 c.c. gedestilleerd water wordt het neerslag uitgewassen door telkens een weinig water op te schenken en snel door te zuigen. Na drogen tot constant gewicht bij 105°C . (± 1 uur) wordt gewogen.

Gevonden aantal milligrammen neerslag $\times 0,4 \times 0,3392 =$ percent KClO_4 .

In tabel III zijn de resultaten, verkregen met deze 20 monsters, opgenomen.

Dadelijk valt in het oog, dat de verschillen bij de nitronmethode onderling veel kleiner zijn, dan die bij de gloeimethode. Bij eerstgenoemde bedraagt het grootste verschil 0,07 %, bij laatstgenoemde 0,18 % KClO_4 .

In 8 gevallen geven de twee methoden dezelfde waarde, terwijl bij monster n°. 16 met de methode „Leimbach” dezelfde waarde gevonden werd als met de nitronmethode.

Verder zij opgemerkt, dat de nitronmethode bijna geheel bij kamertemperatuur wordt uitgevoerd, wat een aanmerkelijke besparing van gas beteekent.

TABEL III.

Nº.	% KClO_4 nitron-methode.	Gemid- deld.	% KClO_4 gloeimethode.	Gemid- deld.	Opmer- kingen.
1	0.26—0.19	0.23	0.21—0.15	0.18	
2	0.22—0.24	0.23	0.36—0.26	0.31	
3	0.26—0.33	0.30	0.19—0.22	0.21	
4	0.57—0.54—0.56	0.56	0.40—0.57	0.49	
5	0.24—0.24	0.24	0.16—0.30	0.23	
6	0.68—0.72—0.73	0.71	0.70—0.88	0.79	
7	0.20—0.18	0.19	0.16—0.22	0.19	
8	0.24—0.24	0.24	0.29—0.21	0.25	
9	0.15—0.19	0.17	0.30—0.28	0.29	
10	0.33—0.34	0.34	0.54—0.58	0.56	
11	0.39—0.41	0.40	0.35—0.48	0.42	
12	0.65—0.72	0.68	0.77—0.65	0.71	
13	0.65—0.65—0.72	0.67	0.40—0.40	0.40	
14	0.77—0.79	0.78	0.40—0.50	0.45	
15	0.42—0.42	0.42	sporen.	sporen	
16	0.79—0.75	0.77	0.15—0.33	0.24	Methode Leim- bach 0,78%
17	0.63—0.57	0.60	0.53—0.38	0.46	
18	0.36—0.36—0.36	0.36	0.48—0.61	0.55	
19	0.18—0.14—0.17—0.16	0.16	0.15—0.17	0.16	
20	0.55—0.60—0.53	0.56	0.53—0.55	0.54	

Op deze wijze werkende worden ten slotte, gezien het betrekkelijk geringe perchloraatgehalte van Chilisalpeter, slechts enkele milligrammen neerslag gewogen, hetgeen natuurlijk een bezwaar van de methode is. De moeilijkheid om met meer stof te werken, lag alleen in de reductie met de Devardalegeering, doch wanneer deze op de hier volgende wijze wordt uitgevoerd, is het mogelijk om vijf gram Chilisalpeter te reduceeren en ten slotte een hoeveelheid neerslag afkomstig van 1 gram Chilisalpeter te wegen, d.w.z., een vier maal zoo groote hoeveelheid als nu.

De resultaten met deze werkwijze verkregen, vergeleken met die, welke vermeld staan in de kolommen 3 en 5 van tabel III, komen voor in tabel IV.

TABEL IV.

Nº.	% KClO_4 nitron-methode.	% KClO_4 , nitron-methode. (grootere concen- tratie.)	% KClO_4 , gevonden met de gloeimethode.	Opmerking.
1	0.23	0.17	0.18	
3	0.30	0.24	0.21	
4	0.56	0.41	0.49	
7	0.19	0.26	0.19	
10	0.34	0.37	0.56	
11	0.40	0.40	0.42	
12	0.68	0.71	0.71	
17	0.60	0.61	0.46	
18	0.36	0.29	0.55	
19	0.16	0.17	0.16	
20	0.56	0.55	0.54	
14	0.78	0.78	0.45	

BESCHRIJVING DER TE VOLGEN WERKWIJZE.

Benoodigde reagentiën:—

- 1°. een twee percentige azijnzure nitronoplossing, verkregen door nitron (Busch) met gedestilleerd water aan te mengen en daarna zooveel azijnzuur toe te voegen tot alles is opgelost;
- 2°. natronloogoplossing van 30 percent, s.g. 1,3312;
- 3°. fijngemalen Devardalegeering, die 59 deelen aluminium, 39 deelen koper en 2 deelen zink bevat;
- 4°. sterk azijnzuur;
- 5°. azijnzuur van 10 percent, s.g. 1,0142;
- 6°. alkohol van 96 volum percenten.

Uitvoering der analyse.

50 Gram van het zorgvuldig fijngemaakte monster Chilisalpeter wordt in een schudflesch van een halven liter in gedestilleerd water opgelost en de oplossing gefiltreerd. Van het filtraat worden 50 c.c. (= 5 gram stof) in een maatkolf van 250 c.c. verdund met 25 c.c.

gedestilleerd water en daaraan toegevoegd 3 à 4 c.c. alkohol en 40 c.c. natronloogoplossing. De kolf wordt in een bad met stroomend koud water geplaatst en bij kleine hoeveelheden tegelijk (een mespunt) 10 gram Devardalegeering toegevoegd, er voor zorgdragend, dat geen nieuwe hoeveelheid legering in de oplossing gedaan wordt, alvorens de heftige werking en het daardoor sterk schuimen bedaard is. Nadat de 10 gram legering op deze wijze zijn toegevoegd, wordt de kolf nog één uur terzijde gesteld en de inhoud daarna met sterk azijnzuur zuur gemaakt. Hiervoor zijn 40 tot 45 c.c. azijnzuur noodig, die bij gedeelten, onder voorzichtig schudden worden toegevoegd, waarna de nu duidelijk zuur reagerende oplossing wordt afgekoeld, aangevuld met gedestilleerd water. Men schudt nog even en filtreert daarna.

Bij 50 c.c. van het heldere filtraat (= 1 gram stof) wordt in een beerglasje 5 c.c. verdund azijnzuur en 20 c.c. nitronoplossing gevoegd. Zonder schudden wordt het glaasje ongeveer 18 uren terzijde gesteld en daarna het neerslag door een gedroogd, gewogen Gooch-filter afgefiltreerd. Kwantitatief worden de kristallen door terugschenken van het filtraat in den kroes gebracht en daarna snel met weinig koud gedestilleerd water (± 5 c.c.) nagewasschen. Na één uur drogen bij 105° C. wordt teruggewogen.

Aantal m.gr. neerslag $\times 0,03392 = \% \text{KClO}_4$.

+ Rijkslandbouwproefstation Maastricht, April 1927.

Summary.

The usual method of determining the perchlorate in Chili-Saltpetre, based in the decomposition of KClO_4 into KCl and oxygen at red heat, may lead to untrustworthy results.

Nitron precipitates perchlorates as well as nitrates as difficulty soluble compounds. Both the compounds have different crystal structures. The nitrate can be easily reduced by the Devarda method, whilst the perchlorate is unchanged.

Mixtures of nitrate and perchlorate can be quantitatively separated by reducing the nitrate and precipitating the remaining perchlorate with nitron, filtering and weighing.

Iodates and borates exert no detrimental influence on the results. Almost all the operations are carried out at room temperature.