

Het thuis synthetiseren van (per)chloraat zouten d.m.v. elektrolyse.

Door Pyrobass

Dit is een tutorial dat een samenvatting is van informatie die er over chloraat/perchloraat synthese op het internet te vinden is, samen met mijn eigen ervaringen en die van forumleden.



Bronnen:

<http://home.wanadoo.nl/erny8/KClO3/>

http://www.wfvisser.dds.nl/EN/chlorate_EN.html

<http://pyroforum.nl>

<http://www.vk2zay.net/index.php/>

Voorwoord.

Omdat het tegenwoordig steeds moeilijker wordt om aan oxiderende stoffen als kaliumchloraat te komen is het voor veel hobby "pyrotechici" en/of "chemici" heel erg lonend om thuis kaliumchloraat/kaliumperchloraat te maken. Ondanks dat er op internet erg veel informatie over te vinden is, is het voor veel mensen nog ingewikkeld en onoverzichtelijk. Vandaar dat ik een tutorial heb gemaakt van alle basisaspecten die horen bij de elektrolyse van deze stoffen.

Waarschuwing:

Chloraat en perchloraat zouten zijn zeer sterke oxidatoren en zijn ook nog eens schadelijk voor de gezondheid. Chloraten mogen zonder uitzondering nooit met zwavel of sulfiden gemengd worden omdat ze voor een spontane ontbranding of ontploffing kunnen zorgen, dit komt door de zwavelzuur die er wordt gevormd. Ook al is de zwavel zuurvrij dan zijn deze mengsels als nog zeer gevoelig voor slag en stoot. Perchloraten zijn stabiel maar kunnen als nog schok en wrijving gevoelige mengsels vormen. Draag een veiligheidsbril en een mondkapje bij het werken met fijn poeder.

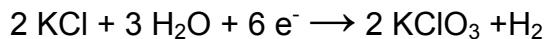
Tijdens de elektrolyse wordt uiterst giftig chloorgas gevormd, tevens wordt zeer licht ontvlambaar waterstof gevormd. zorg voor een goede gasafvoer en zet de cel in een (goed) geventileerde ruimte, of nog beter: buiten.



Chemie:

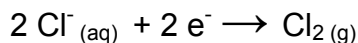
Wat gebeurt er precies?

algemene elektrolytische oxidatie van kaliumchloride naar kaliumchloraat.
dit is de globale reactie die plaats vindt tijdens de oxidatie van kaliumchloride
hele reactie.

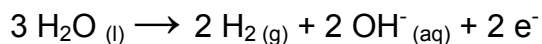


Echter is de reactie in werkelijkheid veel complexer.
Om een beter beeld te krijgen schrijven we een halfreactie op.

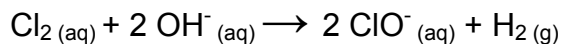
aan de anode:



aan de kathode:



Nu gaan de stoffen die aan de 2 elektroden zijn gevormd een redox-reactie aan.

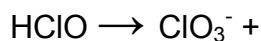


Nu gaat het hypochloriet-ion meteen reageren tot het chloraat-ion, hiervoor moet de temperatuur minimaal 40°C zijn, bovendien vindt deze reactie alleen plaats onder aanwezigheid van H_3O^+ deeltjes in de oplossing.

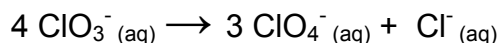
De laatste reactie gaat als volgt:



Of:

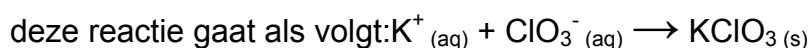


Als de cel langer wordt aangezet worden alle chloraat ionen nog verder geoxideerd door een auto-redoxreactie tot perchloraat.



Voor de productie van Kalium(per)chloraat is een simpele neerslagreactie de eenvoudigste oplossing. Hier zal verder nog op in worden gegaan.

Omdat kaliumchloraat maar slecht oplost in koud water slaan al snel kristallen neer.



De cel:

“Cellbody.”

de cel zelf kan van elk materiaal gemaakt worden zolang deze maar niet gaat corroderen onder het agressieve milieu. Het beste is om een glazen pot of vaas te gebruiken, glas is goed bestand tegen de omstandigheden, geleid geen stroom, is goedkoop en er is altijd wel aan te komen. Let wel om dat het volume aangepast is aan de grootte van de elektroden en dus hoeveel stroom er mag lopen, op deze verhoudingen komen we later nog op terug.



Cel met MnO_2 anodes (van Denisman)

Elektroden.

De belangrijkste elektrode is de *anode*, dit is de + elektrode, en moet van een materiaal worden gemaakt dat én goed stroom geleid én niet zelf gaat reageren door de elektrolyse, een goedkoop en makkelijk beschikbaar materiaal zou grafiet kunnen zijn, maar dit heeft een redelijk hoge weerstand, brokkelt tijdens de elektrolyse af waardoor hij het elektrolyt heel erg vervuult en er een niet al te hoge spanning kan lopen door de cel.

Een perfect materiaal voor een anode is een titanium staaf gecoat met een geleidende oxidelaag, deze zogenaamde MMO (mixed metal oxide) anodes zijn redelijk betaalbaar, worden nauwelijks aangetast ook niet bij langdurig gebruik, met een beetje zoeken zijn ze wel te verkrijgen en ze zouden gebruikt kunnen worden voor de productie van perchloraten .

Ook is het thuis heel goed mogelijk om anodes te maken, vaak met een Ti substraat en een coating van bijvoorbeeld Mangaandioxide of looddioxide. Over de productie er van ga ik verder niet op in. let op: bij het gebruik van grafiet anodes moet je niet meer dan 0,2A per cm² rekenen.

Het meest ideale anode materiaal zou Platina zijn, er zijn alleen meer nadelen als voordelen, het is zeer duur en bijna niet verkrijgbaar. Het voordeel is dat het vrijwel onverwoestbaar is en een zeer hoge stroomgeleiding heeft (bijna gelijk aan dat van koper.)

een tabel van materialen die wel en niet geschikt zijn als anode

wel geschikt	niet geschikt
MMO	Wolfram
looddioxide >1	RVS
Mangaandioxide >1	Staal/ijzer
Platina	Koper
Koolstof >1	Zilver (vorming van zilverchloraat) >1
Tinoxide >1	Aluminium
Geplatineerd Ti	Andere onedele metalen.

>1 = opmerking.

-Zilverchloraat is een primair explosief, niet echt leuk idee om die in je mooie kleurcompositie te stoppen.

-Wanneer anodes van Looddioxide, mangaandioxide of tinoxide zijn gemaakt kun je het gebruik van een RVS kathode beter vermijden, omdat dan chroomzouten in het elektrolyt terecht kunnen komen, dit komt de elektrolyse niet ten goede. Om de bovenstaande rede is het natuurlijk ook niet verstandig om Kaliumdichromaat toe te voegen in combinatie met dat soort anodes.

De – elektrode (kathode) kan van elk stroomgeleidend materiaal gemaakt worden, ijzer/staal en RVS kunnen gebruikt worden maar moeten kathodisch beschermt blijven er moet dus spanning op de cel blijven staan, zoniet dan zal deze wel aangetast worden. Het makkelijkst te verkrijgen en ideaal zijn halfedele metalen als koper, ook RVS is heel goed te gebruiken. Het meest ideale kathode materiaal is Ti. De elektroden moeten niet met elkaar in contact komen. De elektroden moeten met hittebestendige lijm in de deksel worden gelijmd, gebruik dus geen hotgleu. Je kan de elektroden gasdicht bevestigen door met een soldeerbout gesmolten plastic (gebruik geen thermoharders deze zullen verbranden) als lijm te gebruiken. De deksel kan gemaakt worden van plexiglas o.i.d., elk materiaal is bijna wel geschikt als het maar geen stroom geleid en bestand is tegen chloor. Gebruik geen HAK potten deze lekken gassen.



De deksel van mijn cel.

Het waterstof en chloorgas mengsel wordt met een slang direct naar buiten worden geleid, of kan door een oplossing van Natriumhydroxide worden gebubbeld, er ontstaat een oplossing van Natriumhypochloriet.



Platboderkolf+ opgeloste NaOH, waar het gasmengsel doorheen geborreld wordt.

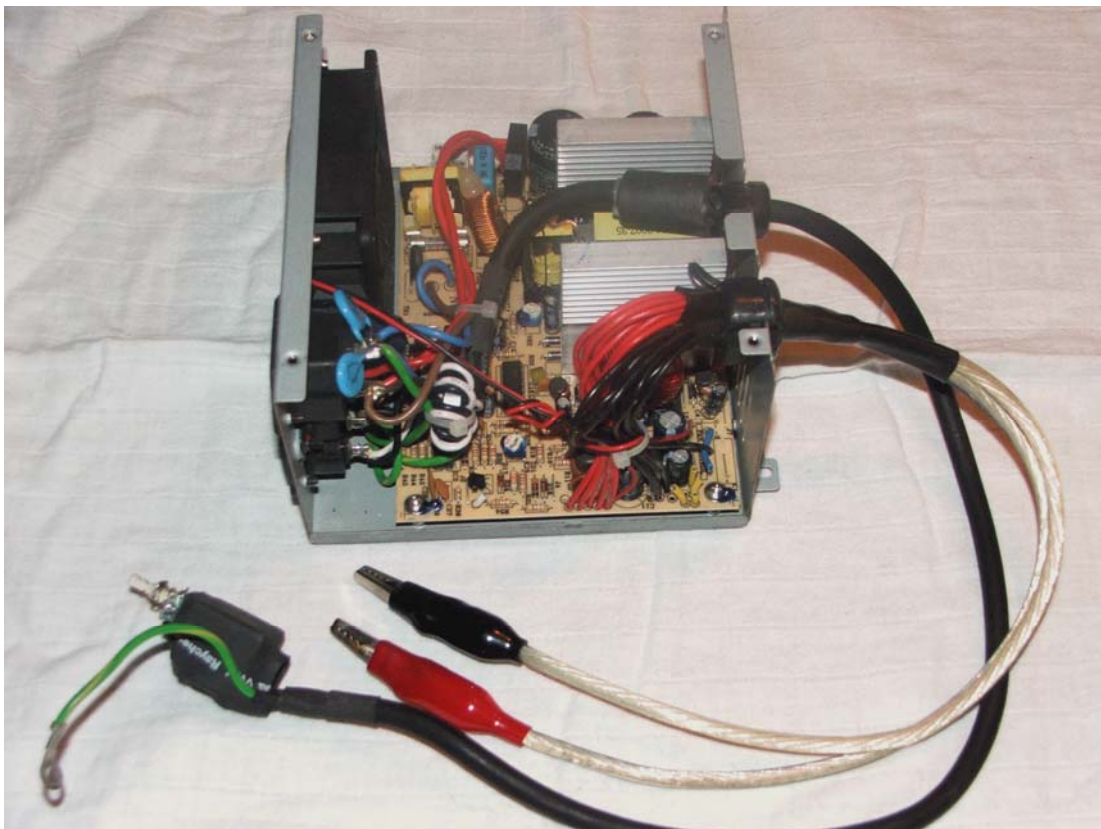
De voeding.

Soorten voedingen:

Voor de elektrolyse voldoet een kleine voeding, zolang hij 5V DC spanning levert en de uitgangsstroom moet minimaal 5A zijn, dit is nog weinig. Reken maximaal 2A per 100ml elektrolyt, anders zal de temperatuur te hoog worden, of zal de anode gaan corroderen. Makkelijkst te verkrijgen en redelijk ideaal is een omgebouwde schakelvoeding uit een computer van het type ATX of AT, deze kunnen vrij hoge stroomsterktes trekken (meestal tussen de 20 en 30A), het enige probleem is dat deze na een flink aantal uren toch overbelast raakt. Een goede labvoeding zou ideaal zijn, maar deze zijn nogal prijzig.

Het ombouwen van een schakelende ATX voeding.

Het ombouwen van een geschakelde voeding is vrij eenvoudig, maar moet wel nauwkeurig gebeuren, anders er kans is op oververhitting = vergrote kans op brand.



voorbeeld van een omgebouwde voeding (Denisman)

Een geschakelde ATX voeding heeft een heleboel draden, om alles een beetje overzichtelijk te houden selecteer ik altijd alle draden op kleur door een met een trekbandje bundeltjes te maken van alle kleuren draden, dus kleur bij kleur. Het kan zijn dat er bruine en witte draden bij zitten, deze draden zijn sowieso niet nodig omdat ze wisselstroom leveren. Houd het groene draad vrij, dit is een schakeldraad, als deze onbelast blijft, dus er geen stroom loopt, dan schakelt de voeding ook niet aan.

Ik zorg er altijd voor dat ik 3 uitgangen heb: de rode, +5V, de oranje/gele +3V en de zwarte, gronddraad, – draad, de stroomsterkte wordt hier niet genoteerd bij de uitgangen omdat deze verschilt per voeding.

De groene draad wordt aan de zwarte uitgang gesoldeerd met een schakelaar er tussen, want het is beter voor de voeding om niet onbelast te lopen. Knip de overige draden die niet gebruikt worden op tot de printplaat, de draden die wel gebruikt worden, worden tot een centimeter of 5 weggeknipt. strip de kabels en soldeer ze aan elkaar vast. Gebruik voor elke uitgang redelijk dikke kabels, denk daarbij aan 3 kwadraat dik of gebruik meerdere draden per uitgang, anders wordt er te veel warmte ontwikkeld wat A gevaarlijk is en B er anders te veel stroom verloren gaat. Sluit de soldeer af met zwart isolatietape of krimpkous. Zet ook een schakelaar tussen de gronddraad. Zorg voor een goede aansluiting tussen de voeding en de elektroden, het beste is om met een paar dikke moeren en bouten de draden aan te sluiten aan de elektroden. Zorg ervoor dat er geen corrosie aan de gestripte draden zit, dit zorgt er namelijk voor dat de draden wederom veel warmte zullen ontwikkelen. Onderschat niet de hoeveelheid stroom die er loopt en de warmte die daarbij kan ontstaan.

Temperatuur.

Een goede temperatuur behoud is belangrijk voor het verloop van de elektrolyse wanneer de temperatuur te laag is zal er maar een hele trage reactie plaats vinden waardoor het vormen van chloraat ionen heel traag plaats vindt, bovendien zorgt een hogere temperatuur ook voor een betere geleiding.

De minimale temperatuur zal liggen rond de 40 °C, de maximale temperatuur die vaak aangeraden wordt is 80 °C ik raad ook niet aan de temperatuur hoger te laten worden anders zal de anode minder lang meegaan, bovendien verdampt er anders erg veel water. Het is belangrijk regelmatig de temperatuur bij te houden wanneer je dit in een grafiek zet heb je voor verdere elektrolyses een mooi beeld van het temperatuur verloop.

Het koelen van de cel.

Het koelen van de cel is niet altijd nodig maar kan soms wel van belang zijn, zo kan het dat als er veel stroom loopt, de temperatuur zo oploopt tot 100 °C.

Het koelen kan op een vrij eenvoudige manier worden gedaan, de cel in een bak met koud water zetten kan al een oplossing zijn. Maar er kunnen ook gecompliceerdere oplossingen bedacht worden, zo kan het koelwater ook rondgepompt worden voor een efficiëntere koeling, hier ga ik verder niet op in.

Het isoleren van de cel.

Het hoeft natuurlijk niet altijd zo te zijn dat de temperatuur te hoog wordt, sterker nog soms kan het nodig zijn om de temperatuur kunstmatig omhoog te duwen. Dat kan door de cel te isoleren met een stuk schuimrubber met een gat erin waar vervolgens de cel in wordt gezet. Maar kan ook eenvoudig door een doek om de cel te winden die bij elkaar wordt gehouden door een paar elastiekjes. Als de temperatuur op de gewenste hoogte is wordt de isolatie weggehaald.

Elektrolyt.

Een elektrolyt is de vloeistof met daarin opgeloste zouten die voor de geleiding zorgen, de ionen zorgen voor een elektronenbrug waardoor de vloeistof stroom kan geleiden.

Verschillende zouten.

Voor de productie van chloraten en perchloraten kan je een heleboel (aard)alkalimetaal chloride zouten gebruiken. Echter is het het beste om NaCl als beginstof te nemen de gevormde Natrium(per)chloraat blijft opgelost waardoor de geleiding constant blijft. Gevormde zouten als Kalium(per)chloraat zullen bij bepaalde concentraties direct neerslaan waardoor er steeds minder ionen opgelost zijn in het elektrolyt → afname van het geleidend vermogen.

Ga bij de productie van ammoniumperchloraat nooit over tot het gebruik van ammoniumchloride of andere ammoniumzouten, dan wordt er het onstabiele en explosieve ammoniumchloraat gevormd!!

Maken van elektrolyt.

Meet af hoeveel elektrolyt er ongeveer in je cel kan. Weeg een hoeveelheid zout af, reken 36g NaCl per 100ml water. Doe dit in een pannetje, gooi het water erbij en laat de oplossing voor een héle korte tijd koken tot alles is opgelost. Voeg eventueel een mespunt Kaliumdichromaat toe. Pas op: Kaliumdichromaat is kankerverwekkend!

Het verwerken van het elektrolyt.

Als de cel heeft gelopen en er bijna geen hypochloriet meer te ruiken is, is het zo dat bijna alle chloride om is gezet in chloraat. Nu kan je 2 dingen doen óf je verhoogd je voltage door de +3V uitgang in serie te zetten met je opstelling waardoor er perchloraat wordt gevormd, óf je verwerkt je elektrolyt tot kaliumchloraat.

Neem een bak die groot genoeg is waar al je elektrolyt in past. Filtreer het elektrolyt om alle vaste metaalhydroxides eruit te filtreren, als filter kan een 4 dubbel gevouwen theedoek worden gebruikt. Het filtraat wordt nu ingekookt met een (oude) pan of groot bekersglas, tot 1/4 van het originele volume, dit dient ervoor om de oplossing geconcentreerder te maken en de laatste sporen hypochloriet kapot te maken.

Afhankelijk van welk chloraat zout je wilt maken voeg je de zelfde massa aan kationen als aan massa chloraat die je oplossing bevat. Deze methode werkt natuurlijk alleen maar als het eindproduct een neerslag vormt bij kamertemperatuur of onder de 0 °C. Om een optimale yield te krijgen wordt de bak met chloraat oplossing nog een tijdje in de vriezer gezet en gekoeld onder nul. De neerslag wordt gefiltreerd, je zou schilfer-vormige kristalletjes moeten aantreffen als neerslag. Laat de neerslag drogen, of het nog een keer op en doe een herkristallisatie voor een eindproduct met een hogere zuiverheid. Nu kan je het elektrolyt hergebruiken voeg weer water toe tot het oorspronkelijke volume en ga verder als hierboven wordt beschreven. Dit verhoogd tevens de efficiency.

pH controle.

pH controle is niet perse nodig maar het kan je efficiency omhoog schroeven, zoals bij het onderdeelje chemie is benoemd vindt de reactie met de chloraat ionen alleen plaats onder een zuur milieu. Maar omdat tijdens de reactie OH^- ionen normaal gesproken in meerderheid en H_3O^+ in de minderheid zijn door de elektrolyse, wordt de oplossing licht basisch dit is een evenwichtsreactie. Je kunt het evenwicht kunstmatig veranderen door een 10% zoutzuuroplossing toe te voegen.

Als je een optimale pH wilt moet je een titratie uitvoeren om te kunnen berekenen wanneer je die bereikt hebt, universeel indicatorpapier zal helaas direct wegbleken.

De optimale pH ligt rond de 6

Deze handelingen moeten buiten of in een goede zuurkast gebeuren aangezien chloorgas vrijkomt! Gebruik geen hogere concentraties dan 30% oplossingen anders kan er chloorzuur (HClO_3) vormen, een gas dat boven de 30% erg instabiel is en explosief ontleed boven die concentratie. Vermijdt tevens het gebruik van andere zuren als zwavelzuur.

Efficiency

efficiency, efficiëntie is kort gezegd de hoeveelheid energie die er daadwerkelijk “in chloraat wordt omgezet” hoe efficiënter je cel is des te minder energie er verloren gaat, en hoe minder totale energie het kost om 1 mol chloride om te zetten. Bij een efficiency van 100% gaat er helemaal geen energie verloren.

Bij de vorming van de stoffen tijdens de elektrolyse vinden constant dezelfde reacties plaats waardoor steeds dezelfde hoeveelheid elektronen nodig zijn.

Zo is het zo dat het 6 mol elektronen kost om 1 mol chloride te oxideren naar 1 mol chloraat en 8 mol elektronen om 1 mol chloride te oxideren naar 1 mol perchloraat. 1 mol elektronen is volgens de constante van Faraday 27 ampère-uur (Ah).

Voor chloraat kost het bij 100% efficiency dus $6 \cdot 27 = 162\text{Ah}$ om 1 mol Cl^- naar 1 mol ClO_3^- te oxideren. Voor ClO_4^- kost het bij een efficiëntie van 100% $8 \cdot 27 = 216\text{Ah}$. In werkelijkheid zal de efficiency lager liggen en zal dus ook meer stroom nodig zijn.

Deze cijfers zijn handig om te weten omdat je hiermee kan berekenen lang het je je cel aan moet zetten. Op internet staan calculators waarmee je heel eenvoudig je looptijd van de cel kunt berekenen, bijvoorbeeld, <http://www.vk2zay.net/index.php/>. Verder kan je door slim en logisch na te denken ook een berekening opstellen.

De exacte efficiency kan je helaas heel moeilijk berekenen omdat er te veel variabelen zijn, wel zijn er factoren die je gemakkelijk kan beïnvloeden waardoor de efficiency met sprongen beter wordt. Hier zijn er een paar (sommige worden elders uitgebreider in de tutorial behandeld):

- pH controle. (zie pH), deze zou ongeveer 6 moeten zijn. (20%)
- Temperatuur rond de 80 graden houden (zie temperatuur) (10-20%)
- Het toevoegen van een paar % Kaliumdichromaat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dit voorkomt terugreductie van het chloraat ion. (10%) (Zie de opmerking bij elektroden)
- Hergebruiken van elektrolyt. (zie verwerken van het elektrolyt) (20%)

Wanneer er perchloraat wordt geproduceerd, kan de voltage verhoogd worden, chloraat ionen geleiden minder goed stroom dan chloride, de verhoging van de spanning zorgt ervoor dat de gewenste stroomsterkte kan worden behouden.

Stroom en spanning meten.

Om te kunnen berekenen hoe lang je de cel aan moet zetten is regelmatig meten van de stroomsterkte en de spanning ook belangrijk. Dat meten kan op heel veel manieren. zo zou je kunnen meten met een multimeter of met een losse U en een losse I meter.

Let op dat je de spanning parallel meet over de cel en, de stroomsterkte meet je in serie.

Ook met deze gegevens is het handig om ze in een grafiek en/of tabel te zetten. Als je beide gegevens hebt kun je de celweerstand berekenen. ($R=U/I$)