

Kemiske undersøkelser over ekstraktion av glimmermineralers kaliindhold.

Av E. JOHNSON.

Kaliindholdet i undersøkelsesmaterialet.

Utgangsmaterialets totale kaliindhold blev bestemt dels ved opslutning efter LAWRENCE SMITH's bekjendte metode, dels efter JACKSON-MORGAN's flussyre-perkloratmetode¹. Den sidstnævnte førte ikke altid til brukbare resultater (se nedenfor). De nedenanførte tal betyr procenter K_2O i lufttørt materiale.

Materialets kaliindhold	etter L. S.	etter J.-M.	Anvendt tal.
Lepidomelan, Langesundsfj...	9,18	8,81 (6,81 ²)	9,18
Biotit, Sætersdalen	9,59	9,88 (8,06 ²)	9,59
Flogopit, Bamle	7,91	8,20	8,20
Muskovit, Raade	8,06		8,06
Albit-biotit-skifer, Stavanger .	3,20	3,09	3,15
Biotit-muskovit-skifer, Trond- hjemfeltet'	3,67	(4,87 ³)	3,67
Sericit-fyllit, Stavanger	4,80		4,80
Sericit-fyllit, Rennebu	2,81	(3,85 ³)	2,81
Skifer, Ringsaker	4,75	(6,00 ³)	4,75

Forsøk med koncentrert saltsyre.

Ved forsøket blev 5 g. av materialet behandlet ved kokning i koncentrert saltsyre i fire timer. Opløsningens kaliindhold blev bestemt ved fældning som kaliumperklorat.

Tallene angir den i oppløsningen fundne K_2O -mengde, uttrykt i procenter av materialets vekt og i procenter av materialets totale kaliindhold.

¹ Om analysemetoderne blir nærmere opplysninger git i et senere avsnit, s. 67—72.

² For høy temperatur ved avdampningen. Utskilt fint fordelt jernoksyd, bundfald delvis gjennom filtret.

³ Meget langsom opplutning. Bundfald mørkfarvet, langsomt filtrerbart, gav titanreaktion.

Kokende koncentreret saltsyre, 4 timer.

	Opløst K_2O	
	$\%$ av materialet.	$\%$ av totalt K_2O .
Lepidomelan, Langesundsfjorden .	9,20	100
Biotit, Sætersdalen	8,97	93,5 ¹
Flogopit, Bamle	8,20	100
Muskovit, Raade	1,66	20,6
Albit-biotit-skifer, Stavanger	1,73	54,9
Biotit-muskovit-skifer, Trond- hjemfeltet	2,72	74,1
Sericit-fyllit, Stavanger	0,48	10,0
Sericit-fyllit, Rennebu	1,99	70,8
Skifer, Ringsaker	2,99	62,9

Resultatet viser, i overensstemmelse med hvad som er kjendt fra tidligere forsøk, at alle varieteter av biotit avgir sit kaliindhold ved behandling med koncentreret varm saltsyre. Ogsaa biotit-rike bergarters kaliindhold kan for størstedelen ekstraheres paa denne maate. Ren muskovit avgir en femtedel av sit kaliindhold ved samme behandlingsmaate. Finskjælet muskovit (sericit) som bergartbestanddel synes at vise endel variation med hensyn til kaliindholdets tilgjængelighet, dog har to av prøverne avgit over halvdelen av sericitens kaliindhold.

Forsøk med fortyndet saltsyre.

Forsøksrække A.

Ved forsøkene blev 5 g. av materialet behandlet ved almindelig temperatur ($16^{\circ}C.$) med 500 cm.³ halvnormal saltsyre, altsaa saltsyre indeholdende 18,2 g. HCl pr. liter.

Forsøkene blev utført under stadig omrystning (rystemaskine).

Opløsningens kaliindhold blev bestemt dels ved fældning som kaliumperklorat, dels efter koboltnitritmetoden (konf. s. 70—71).

¹ I en foreløbig meddelelse om forsøksresultaterne er ved feilberegning opført 95⁰/₀, ogsaa enkelte av de andre tal i den foreløbige meddelelse maa av samme grund undergaa mindre korrektioner.

(V. M. GOLDSCHMIDT).

	Tid.	Opløst K_2O	
		$\%$ av materialet.	$\%$ av totalt K_2O .
Lepidomelan, Lange-			
sundsforden	3 timer	2,36	25,7
—»—	3 døgn	5,12	55,8
Biotit, Sætersdalen . . .	3 timer	0,918	9,6
—»—	3 døgn	3,08	32,0
Flogopit, Bamle	3 timer	0,383	4,7
—»—	3 døgn	0,927	11,3
Muskovit, Raade	3 døgn	0,408	5,1
Biotit-muskovit-skifer,			
Trondhjemfeltet . .	1 døgn	0,759	20,7
Sericit-fyllit, Rennebu	1 døgn	0,617	22,0
Skifer, Ringsaker	1 døgn	0,201	4,2

Forsøkene viser større opslutningshastighet for jernrike biotitmineraler end for jernfattige. Kali-ekstraksjonen fra muskovit er igjen meget mindre end fra biotit.

Forsøkene med de tre bergarter gir resultater, som kan paralleliseres med de tal, som man faar for ekstraksjon med koncentrert saltsyre.

Forsøksrække B.

En række forsøk med saltsyre av samme koncentration som i forsøksrække A blev fortsat gjennom et længere tidsrum.

Der anvendtes 5 g. av materialet i 500 cm.³ saltsyre av 1,82 $\%$. Forsøksstemperatur 16 ° C., rystning med rystemaskine.

For at holde saltsyrens koncentration nogenlunde konstant under forsøket, fulgtes følgende fremgangsmaate. Til hver analyse blev der uttatt 250 cm.³ av oppløsningen, og 250 cm.³ ny halvnormal saltsyre tilsatt til videre ekstraksjon. Av de 250 cm.³ ekstrakt anvendtes 50 cm.³ til analysen.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

	Tid.	Opløst K_2O	
		$\%$ av materialet.	$\%$ av totalt K_2O .
Lepidomelan, Lange-			
sundsforden	2 døgn	4,32	47,1
—»—	8 døgn	6,28	68,4
—»—	19 døgn	6,87	74,8

	Tid.	Opløst K ₂ O	
		0/0 av materialet.	0/0 av totalt K ₂ O.
Biotit, Sætersdalen . . .	2 døgn	1,87	19,5
—*—	8 døgn	3,88	40,5
—*—	19 døgn	4,34	45,3
—*—	33 døgn	5,57	58,1
Flogopit, Bamle	8 døgn	0,796	9,7
—*—	19 døgn	1,19	14,5
—*—	33 døgn	1,65	20,1
Albit-biotit-skifer, Stavanger	2 døgn	1,04	33,0
—*—	8 døgn	1,22	38,7
—*—	19 døgn	1,28	40,6
—*—	33 døgn	1,33	42,2

Forsøkene viser, at ekstraktionshastigheten avtar efterhvert, at altsaa de første andele av biotitens kaliindhold ekstraheres lettere end de sidste.

Videre viser forsøkene, at selv en saa fortyndet saltsyre som 1,82 0/0 utluter over halvparten av jernrikere biotiters kaliindhold i løpet av en maaned, mens angripeligheten av flogopit er betydelig mindre.

Forsøk med citronsyre og med citronsyre-kalciumklorid.

Forsøksrække A.

Forsøkene blev utført paa samme maate, som forsøksrække A med fortyndet saltsyre. Til forsøkene anvendtes 2 0/0 citronsyreopløsning, ved almindelig temperatur.

Kali er fældt som kaliumperklorat.

	Tid.	Opløst K ₂ O	
		0/0 av materialet.	0/0 av totalt K ₂ O.
Lepidomelan, Lange- sundsfjorden	1 døgn	0,423	4,6
Biotit, Sætersdalen . . .	1 døgn	0,318	3,3
—*—	5 døgn	0,340	3,6
Flogopit, Bamle	1 døgn	0,097	1,2

Forsøkene viser, at citronsyre, som jo er en meget svakere syre end saltsyre, under ellers like forhold frigjør betydelig mindre kali end saltsyren. Rækkefølgen for de tre biotitvarieteter er den samme som ved forsøkene med fortyndet saltsyre.

Forsøksrække B.

Forsøkene blev utført paa samme maate, som forsøksrække B med fortyndet saltsyre. Til forsøkene anvendtes igjen 5 g. mineral og 500 cm.³ 2 0/0 citronsyreopløsning; efter uttagning av hver analyseprøve paa 250 cm.³ efter 2, 8 og 19 døgn tilsattes igjen den tilsvarende mengde citronsyreopløsning.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

Albit-biotit-skifer,	Tid.	Opløst K ₂ O	
		0/0 av materialet.	0/0 av totalt K ₂ O.
Stavanger.....	2 døgn	0,292	9,3
— » —	8 døgn	0,374	11,9
— » —	19 døgn	0,660	21,0
— » —	33 døgn	0,766	24,3

Forsøket viser igjen, at utlutningshastigheten avtar, efterat de første andele av kaliindholdet er fjernet.

Forsøksrække C.

Forsøkene blev utført som hos forsøksrække B, dog med den forskjel, at der anvendtes 2 0/0 citronsyre tilsat kalciumklorid (20 g. krystallisert kalciumklorid, CaCl₂ · 6 H₂O, pr. liter) for at undersøke, om tilsætning av et nøitralsalt beforderer utlutningen.

Albit-biotit-skifer,	Tid.	Opløst K ₂ O	
		0/0 av materialet.	0/0 av totalt K ₂ O.
Stavanger.....	2 døgn	0,760	24,1
— » —	8 døgn	0,850	27,0
— » —	19 døgn	1,17	37,1
— » —	33 døgn	1,58	50,2

Forsøkene viser, at tilsætning av et nøitralsalt omtrent fordobler utlutningshastigheten.

Forsøk med kulsyre, og med kulsyre + kalciumklorid.

Forsøksrække A.

Forsøkene blev utført saaledes, at 5 g. av materialet blev utrystet med 500 cm.³ vand under gjennemledning av kulsyre (under et overtryk av 10 cm. vandsøile). Forsøkene blev utført ved almindelig temperatur.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

	Tid.	Opløst K ₂ O	
		% av materialet.	% av totalt K ₂ O.
Lepidomelan, Lange-			
sundsfjorden	4 døgn	0,181	2,0
—»—	8 døgn	0,243	2,7
Albit-biotit-skifer,			
Stavanger	4 døgn	0,175	5,6
—»—	8 døgn	0,219	7,0

Forsøkene viser en ikke helt ubetydelig opløselighet ogsaa i en saa svak syre som kulsyreholdig vand.

Forsøksrække B.

Til hvert forsøk blev 5 g. materiale anvendt i 500 cm.³ vand, kulsyreovertryk 10 cm. vandsøile. Til hver analyse blev 250 cm.³ opløsning uttat, hvorav 200 cm.³ anvendtes til analysen, samtidig blev 250 cm.³ vand tilsat. Der anvendtes et andet rysteapparat til denne forsøksserie, rystningen er ikke fuldt saa intens som ved forrige serie, utlutningstallene for lepidomelan er derfor noget lavere.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

	Tid.	Opløst K ₂ O	
		% av materialet.	% av totalt K ₂ O.
Lepidomelan, Lange-			
sundsfjorden	5 døgn	0,179	2,0
—»—	11 døgn	0,235	2,6
—»—	25 døgn	0,250	2,7
Biotit, Sætersdalen . . .	5 døgn	0,419	4,4
—»—	11 døgn	0,444	4,6
—»—	25 døgn	0,515	5,4

	Tid.	Opløst K_2O	
		$\%$ av materialet.	$\%$ av totalt K_2O .
Flogopit, Bamle	5 døgn	0,137	1,7
— » —	11 døgn	0,192	2,3
— » —	25 døgn	0,208	2,5
Albit-biotit-skifer,			
Stavanger	5 døgn	0,144	4,6
— » —	11 døgn	0,163	5,2
— » —	25 døgn	0,180	5,7

Ogsaa disse forsøk viser sterk avtagende oppløsningshastighet etterat de første andele av kaliindholdet er fjernet.

Det er av interesse at sammenligne indvirkningen av kulsyremettet vand paa glimmermineraller med indvirkningen av samme oppløsningsmiddel paa kalifeltspat. Et nøiagtig tilsvarende forsøk med kalifeltspat er utført av v. FEILITZEN d. æ. (citert hos J. SEBELIEN, Læren om gjødsel, Bd. I, 1916, p. 213). En maanedes utrustning med kulsyremettet vand frigjorde kun 0,029 $\%$ av feltspatens kaliindhold. Glimmerminerallerne kali frigjøres altsaa 100—200 ganger hurtigere end feltspatens kali ved utrustning med kulsyremettet vand.

Forsøksrække C.

Forsøkene blev utført som hos række B, dog med tilsætning av 20 g. krystallisert kalciumklorid pr. liter.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

	Tid.	Opløst K_2O	
		$\%$ av materialet.	$\%$ totalt av K_2O .
Lepidomelan, Lange-			
sundsfjorden	5 døgn	0,526	5,7
— » —	11 døgn	0,583	6,4
— » —	25 døgn	0,803	8,7
Albit-biotit-skifer,			
Stavanger	5 døgn	0,376	11,9
— » —	11 døgn	0,426	13,5
— » —	25 døgn	0,578	18,3

Forsøkene viser, at tilsætning av et nøitralsalt omtrent tredobler utlutningshastigheten.

Forsøk med kalkhydratopløsning.

Forsøkene blev utført paa følgende maate. Prøverne henstod ved almindelig temperatur under jevnlig omrystning; der benyttedes 5 g. materiale, 10 g. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 500 cm^3 vand. Efterat 200 cm^3 var uttat til analyse, paafyldtes atter 200 cm^3 rent vand.

Kali er bestemt efter koboltnitritmetoden.

	Tid.	Opløst K_2O	
		$\%$ av materialet.	$\%$ av totalt K_2O .
Lepidomelan, Lange-			
sunds fjorden	10 døgn	0,126	1,4
— » —	38 døgn	0,266	2,9
Flogopit, Bamle	13 døgn	0,363	4,4
— » —	40 døgn	0,55	6,7
Albit-biotit-skifer,			
Stavanger	10 døgn	0,140	4,4
— » —	38 døgn	0,246	7,8
Sericit-fyllit, Stavanger	13 døgn	0,070	1,5
— » —	40 døgn	0,185	3,8

Forsøkene viser, at ogsaa alkaliske opløsninger kan ekstrahere en del av glimmernes kaliindhold. Det er værdt at lægge merke til, at rækkefølgen mellem lepidomelan og flogopit er den omvendte av den, som blev iagttaget ved syreforsøkene. Grunden hertil kan være den, at jernindholdet i jernrik glimmer ved utlutning i alkalisk væske danner en hinde av jernhydroksyd omkring glimmerpartiklerne.

Av interesse er en sammenligning med C. V. FEILITZEN'S¹ forsøk over indvirkning av kalkmelk paa kalifeltspat. Kalifeltspat (med 11,18 $\%$ K_2O) avgir ved en maanedes utrustning med ca. enprocentig kalkmelk 0,6 $\%$ av sit kaliindhold. Feltspatens kaliindhold frigjordes altsaa 5—13 ganger langsommere end glimmernes kali ved vore forsøk med 2 $\%$ kalkmelk.

Forsøk med klornatriumopløsning.

Forsøkene blev utført saaledes, at 2,5 g. av materialet koktes i 10 timer med 100 cm^3 koncentrert koksaltopløsning. Mineral-

¹ Citert hos HJ. V. FEILITZEN, Die Ernährung der Pflanze, Bd. 8, 1912, s. 225.

pulveret blev derefter frafiltret, utvasket, tørret og siden benyttet til kalibestemmelse (efter perkloratmetoden)¹.

	Oprindelig kaliindhold.	Efter utlutning.	Opløst K ₂ O.
Lepidomelan, Langesunds fj. . .	9,18	6,94	2,24
Biotit, Sætersdalen	9,59	9,25	0,34
Flogopit, Bamle	8,20	8,02	0,18

Kun lepidomelan viste saaledes et absolut sikkert kalitap, svarende til 24,2⁰/₀ av det totale kaliindhold, for de to andre varietetes vedkommende ligger tallene for kalitapet endnu indenfor mulige forsøksfeil.

Til forsøkene blev anvendt kar av Jenaglas, kvarts eller platin. Tilledningsrøret for kulsyren bestod av kvarts.

Det anvendte Jenaglas (SCHOTT) avgir ved fire timers kokning med 100 cm.³ konc. saltsyre kun 1,8 milligram substans, væsentlig kiselsyre og flerværdige metallers oksyder.

¹ Denne fremgangsmaate valgtes for at undgaa feil, som kunde skrive sig fra et eventuelt tilstedeværende kaliindhold i koksaltet, imidlertid gir den intet absolut entydig billede av kali-utlutningen, da residuets procentvise kaliindhold ogsaa forskyves ved utlutning av andre bestanddele og ved eventuel optagelse av vand og natron (V. M. GOLDSCHMIDT).