

Om kvantitativ bestemmelse av kali.

AV E. JOHNSON.

For de systematiske undersøkelser, som kali-spørsmålet særlig i de sidste aar har gitt og givt anledning til, vil selvfølgelig en hurtig, sikker og billig bestemmelsesmetode for kalium i de forskjellige silikatholdige raa- og fabrikkationsprodukter ha sin store betydning. Nedenfor skal derfor gis et resumé av de nyere metoder, som har faatt anvendelse og som betyr en lettelse i forhold til tidligere benyttede.

Av disse sidste er særlig FINKENERS¹ metode meget paa-lidelig og forholdsvis rask at utføre. Som bekjendt fældes kalium direkte med platinklorvandstoffsyre, uten at man paa forhaand har fjernet andre metaller eller svovlsyre. Det frafiltrerte bundfald, bestaaende av kaliumplatinklorid indeholdende salte av andre eventuelt tilstedeværende metaller, utglødes i vandstof. Kaliumplatinklorid utreduceres til platin og kaliumklorid. Dette sammen med de andre forurensende, oppløselige salte utvaskes og det tilbakeblevne metalliske platin multiplisert med 0,4811 givt kalium som K_2O .

De uundgaelige tap av platin, som vil finde sted i tekniske laboratorier trods omhyggelig regeneration, vil gjøre at man foretrekker at arbeide med billigere reagenser, som perklorisyre. Den for anvendelsen av dette reagens sedvanlig nødvendige fremgangsmaate er ihvertfald for bergarters og cementraastoffes vedkommende temmelig omstændelig, selv om man kombinerer den med LAWRENCE SMITHS opplutningsmetode² eller KRISHNAYAS modifikation av flussyremetoden³.

Imidlertid fant J. J. MORGAN⁴ at i opplutningsproduktet av bergartsprøver m. m. med flussyre lar de erholdte fluorider

¹ TREADWELL: *Analyt. Chemie*, II, s. 41.

² JACKSON og MORGAN, *Journ. of Ind. Eng. Chem.* 13, 1921, s. 110.

³ *Chem. News* 107, 1913, s. 100.

⁴ *Journ. of Ind. Eng. Chem.* 13, 1921, s. 225.

sig overføre til perklorater ved avrykning med perklorisyre, fuldstændig i analogi med svovlsyrens indvirkning. De erholdte perklorater er som vist av SCHOLL¹, alle let opløselige i alkohol og lar sig efter MORGAN utvaske efterladende rent kaliumperklorat. Følgende fremgangsmaate blev utarbeidet:

0,3—0,6 g. av den silikatholdige prøve dekomponeres i en platinskaal under omrystning med overskudd av flussyre ved værelsetemperatur. Overskuddet fjernes ved inddampning til tørhet paa sandbad ved lav temperatur. Ca. 25 cm.³ 3 N. salt-syre tilføies og der opvarmes indtil alt undtagen smaa mængder av kalciumfluorid er opløst. Et overskud, ca. 10 cm.³ 10 0/0 perklorisyre, tilføies, og inddampningen fortsættes paa sandbad indtil tætte, hvite dampe av perklorisyre fremkommer. Man kan nu la residuet henstaa til tørhet over natten paa sandbad under regulering av temperaturen, saa denne ikke stiger saa høit, at noget av de dannede perklorater dekomponeres (130°). Residuet tages op med varmt vand, i hvilket alt, undtagen eventuelle smaa mængder kalciumfluorid, skal gaa i opløsning; 1—2 cm.³ perklorisyre tilføies og inddampning til hvite dampe gjentas. I tilfælde der viser sig uopløselig kalciumfluorid gjentas for sikkerhets skyld operationen. I almindelighet er det ikke nødvendig at inddampe mere end to ganger. Residuet fra den endelige inddampning henstaa til fuldstændig avkjøling. Derpaa tilsettes 20 cm.³ alkohol (97—98 0/0 tilsat 1 cm.³ 60 0/0 perklorisyre pr. 300 cm.³) og digererer hermed under hyppig omrøring i mindst 15 min. Derpaa dekanteres over i goochdigel og vaskes ved dekantation med smaa mængder alkohol før bundfaldet paa sedvanlig maate bringes over i goochdigelen. Totalvolum av filtrat og vaskevæske 50—65 cm.³. Bundfald $\times 0,34 = K_2O$.

Visse sulfater kan influere paa resultatene, dog ikke ferri-aluminium-, mangan- og magnesiumsulfater som er opløselige i alkohol. Barium og strontiumsulfat er uopløselige og forblir paa filtret efter utvaskning med varmt vand og kan fratrækkes resultatet. Kaliumsulfat er opløselig i alkohol og vil omsætte sig med overskud av perklorisyre. Derimot vil natrium- og kalciumsulfat, som er uopløselig i alkohol, men opløselig i vand,

¹ J. Am. Chem. Soc. 36, 1914, s. 2085.

veies med som kaliumperklorat. I varmtvandsuttrækket maa i tilfælde da sulfatet fældes med bariumklorid og beregnes som $2 \text{Ca SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Idet f. eks. i cementmaterialer den væsentligste mængde av eventuelt tilstedeværende sulfater findes som saadant, foraarsakes kun en ubetydelig feil ved beregning av ogsaa eventuelt forekommende natriumsulfat, mol. vegt 142, som $\text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, mol. vegt 145.

Følgende fordele ved metoden fremhæves bl. a.:

1. Det er ikke nødvendig at ha materialet finmalt.
2. Man risikerer ikke tap av kalium ved fordampning, som tilfældet er ved andre metoder, hvor salte, sedvanlig klorider, ophetes for at dekomponere silikater eller fordampe ammoniumsalte.
3. Al utskillelse av andre elementer ved bundfældning etc. undgaaes.
4. Naar undtas inddampningen kræver metoden liten tid og litet arbeide.

Paa grundlag av de erfaringer, jeg har gjort med MORGANS metode ved bestemmelser for nærværende avhandling, kan jeg uttale, at den i mange tilfælde gjør fyldest for sig, men ogsaa lider av visse innskrænkende mangler. Paa de av MORGAN nævnte cementmaterialer vil metoden, hvad er av teknisk betydning, som regel kunne anvendes uten videre; derimot gis der visse kaliholdige bergarter, der kun langsomt opsluttedes paa den foreskrevne maate med flussyre og paafølgende avrykning med perklor-syre. Ved undersøkelse av kaliumperkloratbundfaldet fandtes dette da at indeholde titan, som altsaa foraarsaker komplikationer og for høie værdier. Likeledes er det av stor betydning at avdampningen av perklor-syren ikke avsluttes ved for høi temperatur. Der sker da spaltninger under utskillelse av tungt opløselige jern- og aluminiumoksyder, der kun kan bringes i opløsning med koncentrert saltsyre, som atter igjen maa fjernes med perklor-syre. Man kunde tænkt sig, at man kunde behandle residuet paa sedvanlig maate og veie vandupløselig oksyd tilbake paa filtret og trække dette fra. Imidlertid fandt jeg i saa tilfælde ikke for store, men merkelig nok for smaa værdier, idet jernoksyd for en stor del erholdes i finfordelt stand; det gaar

gjennem filtret, og idet det øiensynlig virker som et suspensionsmiddel, overfører det ogsaa kaliumperkloratet til finfordelt tilstand, saaledet at dette føres gjennem filtret i væsentlige mængder.

Resultaterne av analyser efter denne metode er opført i et andet kapitel (s. 58).

Til bestemmelse av de smaa mængder kalium, der erholdtes i de forskjellige ekstrakter, anvendtes MITSCHERLICH'S titrimetriske koboltnitritmetode, som er nøiagtig og forholdsvis hurtig at utføre. Kortfattet er fremgangsmaaten som følgende, saaledes som den er utarbeidet for jordekstrakter¹.

En passende mængde av disse (200 cm.³, eller 50—25 cm.³ saltsyre og citronsyreekstrakt) inddampes med 5 cm.³ konc. salpetersyre og 5 draaper svovlsyre (i saltsyreekstrakter tilsættes disse først efter inddampning til tørhet). Residuet glødes svakt, optas med smaa mængder konc. sodaopløsning, filtreres og vaskes. Inddampes til tørhet i Pt. skaal, glødes, surgjøres med salpetersyre, overskudd avdampes; tilsættes 5 cm.³ 10^{0/0} NaNO₂ opl. og 5 cm.³ 6^{0/0} CoCl₂ opl., inddampes i løpet av 2—3 timer paa vandbad ved 80—90° til fuldstændig tørhet under stadig omrystning for at undgaa skorpedannelse.

Derpaa avkjøles, tilsættes 3 cm.³ 10^{0/0} eddikkesyre, hvori residuet fuldstændig utrives, filtreres i goochdigel paa asbest behandlet med permanganatopløsning, vaskes 6 ganger med 3 cm.³ 2,5^{0/0} Na₂SO₄ opløsning. Digel med bundfald hensættes i bægerglas med 100 cm.³ kokende vand og overskudd av n/50 permanganatopløsning. Saasart brunsten utskilles, tilsættes ca. 5 cm.³ 50^{0/0} svovlsyre, derpaa n/50 oksalsyre til fuldstændig avfarging og overskuddet av oksalsyre titreres tilbake i varm vædske med permanganatopløsningen indtil varig rød farve.

1 cm.³ n/50 permanganat = 0,000171 g. K₂O.

1 mg. K₂O bestemmes med ± 1^{0/0} nøiagtighet.

Av vigtighet er det at erindre, at endel av bundfaldet vanskelig fjernes fra platinskaalens vægger. Derfor er det bedst at foreta en utvaskning av denne med bægerglassets indhold av permanganatopløsning før oksalsyreopløsningen tilsættes. Blind-

¹ Bodenkunde II Aufl., 1913 s. 172, ogsaa Landw. Vers. St. 1911, s. 139 og 1912, s. 75.

prøve med de anvendte reagenser maa utføres og et fradrag av ca. 1 cm³ permanganat vil i almindelighet findes nødvendig.

Koboltnitritmetoden er forøvrig ogsaa modificert for anvendelse paa almindelig forekommende kaliholdige produkter som gjødningsstoffer, mineraler o. s. v.¹ eventuelt kombinert med LAWRENCE SMITH'S opslutningsmetode.

R. C. HAFF og H. SCHWARZ² angir en fremgangsmaate spesielt utarbeidet for cementmaterialer m. m.

For totalkali opsluttes paa vanlig maate 2 g. raa eller klinkermateriale efter LAWRENCE SMITH (av kammerstøv kun 0,25—0,5 gr.). Kalkrike produkter behøver man kun at blande med 0,5 g. NH₄Cl og at bringe blandingen i en platindigel, som paa forhaand er beskikket med 2 g. CaCO₃. Likeledes 2 g. CaCO₃ skiktes over. Det efter den videre fremgangsmaate erholdte filtrat tilsættes eddikkesyre i overskudd (5—10 cm.³); eddikkesyreoverskuddet avdampes i en flat porcellænsskaal. Derpaa tilføies 10—15 cm.³ av en natriumkoboltnitrit-opløsning (fremstillet ved blanding av 113 g. Co-acetat i 300 cm.³ vand med 220 g. NaNO₂ i 400 cm.³ vand og 100 cm.³ eddikkesyre, henstand i vakuum natten over, filtrering, fortynding til 1 liter. Reagenset opbevares paa mørk flaske (bør ikke være over 2 uker gammelt). Der inddampes til sirupstykkelse. Avdampningsresten optas efter avkjøling med 30 cm.³ kaldt vand, utrives og bundfaldet filtreres i goochdigel og vaskes med kaldt vand. Forøvrig er fremgangsmaaten som hos MITSCHERLICH, kun anvendes med de her større mengder kali n/5 permanganat i 250 cm.³ varmt vand paa kokende vandbad i 15 min., før 10 cm.³ 50⁰/₀ svovlsyre tilsættes. Likeledes anvendes n/5 oksalsyre.

1 cc. n/5 permanganat = 0,00171 g. K₂O. Blindprøve bør utføres, likeledes korreksjon av faktoren med kjendte kalimængder.

For bestemmelse av vandopløselig kali kokes 10 g. prøve med 250 cm.³ vand i 30 min., tas over i 500 cm.³ kolbe, som fylles efter avkjøling op til merket og omrystes. I alikvote del av

¹ DRUSHEL: Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, s. 223, 1908. O. M. SHEDD: J. of Ind. and Eng. Chem. 1, s 302, 1909. L. T. BOWSER: J. of Ind. and Eng. Chem. 1, s. 791, 1909 etc.

² J. of Ind. and Eng. Chem. 9, s. 785, 1917.

filtratet f. eks. 50 cm.³ bestemmes kaliet som omtalt. H. og S. hævder at metoden er meget nøiagtig og hurtig at utføre. Likeledes kræves ingen kostbare reagenser og der er forholdsvis faa inddampninger og operationer.

For masseanalyse av vandopløselig kali i gjødningsstoffer m. m. er koboltnitritmetoden i den seneste tid omarbeidet, saaledes at kaliumbundfaldet centrifugeres og maales direkte i graderte rør, der direkte angir 0/0 kali, i likhet med fremgangsmaaten ved den sedvanlige melkefettbestemmelse. Her kan jeg henvise til originalen, som gir utførlige detaljer¹.

Jeg skal kun citere forf.: »Der fremføres en metode, som man kan stole paa vil gi de forønskede resultater og som i praksis reducerer tidsmomentet fra timer til minutter og kostendet av kemikalier fra dollar til cent, samt som i dets enkle form er i besiddelse av utstrakt anvendelighet« (saaledes f. eks. direkte i melasseholdige væsker). Idetheletat synes det, som om en mere utstrakt indførelse av centrifugeringsmetoder i den praktiske analytiske kemi vil bety en viktig reform med hensyn til besparelse av tid og utgifter, uten at det skal være nødvendig at gi slipp paa den i hvert enkelt tilfælde krævede sikkerhet av analyseresultater.

¹ ELMER SHERILL, J. of Ind. and Eng. Chem. 13, s. 227, 1921.