

Om Fremstillingen af Natriumkoboltidnitrit og Paavisningen af Kalium dermed.

Af

Einar Biilmann.

Avec résumé en français.

Om de fleste af de Methoder, som benyttes ved Paavisningen af Kalium, gælder det, at deres Finhed i en væsentlig Grad afhænger af Mængden af samtidig tilstedeværende Natriumsalte og tilmed temmelig hurtig formindskes, naar Mængden af disse forøges. Rent bortset fra saadanne Methoder, som slet ikke kunne bruges ved Paavisningen af smaa Mængder Kalium, bliver selv Anvendelsen af Brintplatinklorid ret tvivlsom og tillige ret kostbar, naar det drejer sig om at søge et Spor af et Kaliumsalt i et Natriumsalt. Allerede de omstændelige Operationer, som en exakt Udførelse af denne Reaktion kræver, udelukke jo i Virkeligheden dens Anvendelse i dette Tilfælde.

Derimod foreligger der en anden Reaktion, som efter min Mening har Krav paa mere Opmærksomhed, end den hidtil har været Genstand for, nemlig Udfældningen af Kalium som Kaliumkoboltidnitrit. Dette det Fischer'ske Salts Tungtopløselighed har jo allerede bevirket dets Anvendelse ved Paavisningen og Bestemmelsen af Kobolt, medens Benyttelsen deraf ved Paavisningen af Kalium synes ret sparsom. Den er først foreslaaet af de Koninck¹⁾ og blev ganske kort Tid efter ogsaa foreslaaet

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 1881, 390; Traité de chimie analytique minérale I, 228.

af C. O. Curtmann¹⁾ uden Henvisning til de Koninck, hvilket fremkaldte en Prioritetsfordring fra dennes Side²⁾. Ogsaa Fresenius³⁾ har optaget Reaktionen i sin Lærebog, idet han henviser til de Koninck. Denne benytter som Reagens den Opløsning af Natriumkoboltidnitrit, som man faar ved Tilsætning af lidt Eddikesyre til en Opløsning af 5 Gram krystalliseret Koboltchlorid og 10 Gram Natriumnitrit i 100 Gram Vand. Dette Reagens har imidlertid den Ubehagelighed, at det ikke kan holde sig, men maa fremstilles i frisk Tilstand, hver Gang det skal bruges. Curtmann tilbereder Reagenset paa ganske lignende Maade, men af Koboltnitrat, og har mærkelig nok faaet Dr. Schuchardt til at forhandle denne lidet bestandige Opløsning. Om begge Reagenser gælder det, at Koboltet kun for en Del findes i Opløsningen som den ved Reaktionen virksomme Forbindelse $Co(NO_2)_6Na_3$. Nylig er Reaktionen omtalt af Rosenheim og Koppel⁴⁾, idet de i deres udførlige Afhandling om Koboltidnitrit og Koboltnitrocyanforbindelser anføre, at man ved Tilsætning af en vandig Opløsning af Natriumkoboltidnitrit til en Opløsning af et Kaliumsalt kan paavise meget smaa Mængder heraf, men da Afhandlingen mangler Talangivelser, rummer den for saa vidt intet nyt i denne Henseende.

Hvis Natriumkoboltidnitrit skal kunne finde Anvendelse som Reagens, maa det nogenlunde nemt og billigt kunne fremstilles i tilstrækkelig ren Tilstand. Sadtler⁵⁾ vandt det ved Sammenblanding af en stærk, eddikesur Opløsning af Koboltchlorid med med en koncentreret Opløsning af Natriumnitrit; paa denne Maade kan man imidlertid ikke faa Saltet i ren Tilstand, som det er vist af Rosenheim og Koppel. De vinde det rene Salt ved Behandling af frisk fældet, vel udvasket, i en Natriumnitrit-

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1881, 1951.

²⁾ ibid. 1881, 2121.

³⁾ Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. 114.

⁴⁾ Zeitschrift für anorganische Chemie 1898, XVII, 36.

⁵⁾ The American Journal of Science and Arts 1870, 49, 195.

opløsning opslemmet Koboltkarbonat med den Blanding af Kvælstoftveilte og Salpeterundersyre, som faas ved Indvirkning af Salpetersyre paa Arsensyrtinganhydrid. Af den saaledes vundne Opløsning af Natriumkoboltidnitrit udskilles dette med en stor Mængde Alkohol.

Denne Methode er imidlertid baade omstændelig og kostbar og egner sig kun lidet til Saltets Fremstilling i større Mængde. Jeg har derfor anstillet en større Række Forsøg paa at fremstille det ad andre Veje, idet jeg har benyttet Koboltklorid, -acetat og -nitrat som Udgangsmateriale og varieret Mængden af Vand, Eddikesyre, Natriumnitrit og Alkohol samt den Tid, hvori Opløsningen staar hen inden den fældes. Paa Grundlag af disse Forsøg maa jeg anbefale følgende Fremgangsmaade baade som den nemmeste og som den mest økonomiske.

150 Gram Natriumnitrit opløses i 150 Gram varmt Vand; efter Afkøling til 40° — 50° , hvorved atter udskilles Krystaller af Natriumnitrit, tilsættes 50 Gram krystalliseret Koboltnitrat og derpaa i smaa Dele 50 Kubikcentimetre 50-procentholdig Eddikesyre, idet Blandingen omrystes stærkt. Der ledes nu en kraftig Luftstrøm igennem i $\frac{1}{2}$ Time. Det viser sig da, at der udskilles et ikke ringe, brunt Bundfald, som sætter sig ved omtrent 2 Timers Henstand. Derpaa filtreres Vædsken klart gennem et Planfiltrum under Sugning, og tilsidst bringes ogsaa Bundfaldet paa Filtret og suges tørt. Er Filtratet ikke ganske klart, bliver det det ved at filtreres endnu en Gang, efter at Bundfaldet er bragt paa Filtret, men denne Omfiltrering maa saa vidt muligt helst undgaas, da den gaar temmelig langsomt. Bundfaldet, som bestaar af Natriumkoboltidnitrit og noget Kaliumkoboltidnitrit, idet de anvendte Stoffer, særlig Natriumnitrit, ikke ere kaliumfrie, opløses for Størsteparten ved i en lille Skaal at overhældes og udrøres med indtil 50 Kubikcentimetre Vand ved 70° — 80° . Den saaledes dannede Opløsning filtreres paa et almindeligt, lille Filter fra det uopløste Kaliumkoboltidnitrit og forenes derpaa med Hovedopløsningen. Det samlede Rumfang

er nu omtrent 300 Kubikcentimetre. Der fældes med 250 Kubikcentimetre 96-procentholdig Alkohol, og man lader det udfældede Bundfald af Natriumkoboltidnitrit sætte sig i Løbet af et Par Timer. Før at det ikke skal udskilles i en alt for fintkrystalliseret Tilstand, er det bedst at tilsætte Alkoholen fra en Sprøjteflaske og under Omrøring. Bundfaldet frafiltreres paa et Planfiltrum og vaskes derpaa 4 Gange med 25 Kubikcentimetre Alkohol og 2 Gange med 25 Kubikcentimetre Æther. Udbyttet er efter Tørring i Luften omkring 75 Procent af det theoretiske, idet der vindes 50—53 Gram Natriumkoboltidnitrit som et lysegult, mikrokrystallinsk Pulver. Det er ikke ganske rent og opløses i Reglen ikke fuldstændig klart i Vand, men kan renses ved at opløses i Vand og genudfældes med Alkohol. Saaledes gav 15 Gram opløst i 22½ Gram Vand ved Fældning med 50 Kubikcentimetre Alkohol (96-procentholdig) 10 Gram noget mørkere, fintkrystalliseret Natriumkoboltidnitrit, som var ganske opløseligt i Vand. Analysen af det gav følgende Resultat:

$Na_3Co(NO_2)_6 = 404,39$	Beregnet.	Fundet.
$Co = 59$	14,59 pCt.	14,36 pCt.
$(NO_2)_6 = 276,24$	68,31 —	67,96 —

0,2835 Gram kogtes med Natron og filtreredes. I Filtratet bestemtes NO_2 ved Titration med manganoversurt Kali; heraf brugtes 28,3 Kbcm., til 100 Kbcm. svarede 0,2368 Gram disponibel Ilt. Koboltet bestemtes som metallisk Kobolt og vejede 0,0407 Gram.

Sættes nogle Kubikcentimetre af en stærk Opløsning af Natriumkoboltidnitrit til en Opløsning af et Kaliumsalt, faas selv ved meget store Fortyndingsgrader straks eller snart et gult Bundfald af Kaliumkoboltidnitrit. Nogle Exempler, der kunne belyse Prøvens Følsomhed, skulle her anføres. Reagenset er benyttet som en vandig Opløsning af Styrken 1 + 10.

	Kbem.		Kbem.		Reagens.	Bund-
					Kbem.	fald.
1°	0,5	$\frac{1}{10}$ norm. <i>KCl</i>	10	2 norm. <i>NaCl</i>	2	straks
2°	0,1	—	10	—	4	straks
3°	0,05	—	10	—	4	$\frac{1}{2}$ Time
4°	0,025	—	10	—	4	12 Timer
5°	0,8	—	<i>NH₄Cl</i>	10	—	4 straks
6°	0,1	—	—	10	—	4 $\frac{1}{2}$ Time
7°	0,05	—	—	10	—	4 12 Timer
8°	0,4	—	<i>KCl</i>	10	<i>MgSO₄</i> (1 + 15)	4 $\frac{1}{2}$ Time
9°	0,1	—	—	10	<i>CaCl₂</i> (1 + 15)	4 $\frac{1}{2}$ Time
10°	0,1	—	—	10	Vand	2 straks
11°	0,05	—	—	10	—	4 $\frac{1}{2}$ Time

Alle de anførte Reaktioner ere meget tydelige; selv om Bundfaldet, som Tilfældet er ved de meget smaa Mængder Kalium, først fremkommer efter nogen Gnidning med en Glaspatel og nogen Tids Henstand, faar man et Bundfald, som, naar det har sat sig, dækker Reagensglassets Bund. Det er en Selvfølge, at Reaktionerne altid have været ledsagede af Kontrolforsøg, som viste, at rent Vand eller Opløsninger af rene Natriumsalte ikke gav Bundfald under samme Forhold ved Tilsætning af Reagenset.

Til Prøverne er ikke benyttet det reneste, omkrystalliserede Natriumkoboltidnitrit, men kun det raa Produkt. Det fremgaar af Tallene, at dette nogenlunde rene Natriumkoboltidnitrit er et ganske overraskende følsomt Kaliumreagens. Medens de Koninck med sin Opløsning kan paavise Klorkalium i en Opløsning af Styrken 1 : 1000, men ikke i en Opløsning af Styrken 1 : 2000, er det her paavist i en Opløsning af Styrken 1 : 27568; jeg tager ved de følgende Beregninger ikke Hensyn til Tabellens Forsøg 4, ved hvilket Reaktionen kræver længere Tid til sin Fremkomst, end man vel i Reglen ønsker at indrømme den. Mængden af samtidig tilstedeværende Natriumsalte synes kun i umærkelig Grad at paavirke Reaktionen. I det som Forsøg 3

anførte Tilfælde udgør saaledes den samlede Mængde Klorkalium, der er 0,000373 Gram, kun 0,0345 Procent af den samtidig tilstedeværende Mængde Klornatrium, hvilket mere overskueligt kan udtrykkes saaledes, at der her i en omtrent 10-procentholdig Saltopløsning er paavist 1 Æquivalent Kalium ved Siden af 4000 Æquivalenter Natrium.

Betydningen af disse Tal forøges, naar de sammenlignes med de Resultater, som Gooch og Hart¹⁾ ere komne til ved Undersøgelser over Grænserne for Paavisningen af Kaliumsalte for sig og ved Siden af Natriumsalte ved Hjælp af Spektroskopet. Ved Anvendelse af særlige Platinspiraler, som vædes med den Vædske, der skal undersøges, viste det sig, at man kan eftervise 0,001333 Milligram Kalium som Klorkalium i 0,02 Kubikcentimeter Væske, naar Spaltevidden er 0,18 Millimeter, og 0,0010 Milligram, naar Spaltevidden er 0,23 Millimeter. Den absolute Kaliummængde, der her er paavist, er jo betydelig mindre end de, der ere paaviste i de af mig anførte Forsøg, idet 0,000373 Gram Klorkalium indeholder 0,1855 Milligram Kalium. Men man kan ogsaa med den af mig benyttede Prøve komme ned paa saa smaa Tal, naar Reaktionen udføres paa den Maade, at lidt af det rene, klart opløselige Natriumkoboltidnitrit sættes til 0,05 Kubikcentimeter af de i Tabellens Forsøg 3 og 11 nævnte Vædskeblandinger. Man faar da en uklar Opløsning, medens Kontrollforsøg med ren Kogsaltopløsning giver en klar Opløsning. Den her paaviste Mængde Kalium er da 200 Gange saa lille som ovenfor, eller 0,00093 Milligram Kalium dels som rent Kaliumsalt, dels sammen med 4000 Æquivalenter Natriumsalt.

Da de spektroskopiske Prøver ofte paa Forhaand betragtes som de skarpeste og sikreste, har det sin Interesse at se, hvorledes Forholdet stiller sig, naar man ikke har med et rent Kaliumsalt at gøre, men skal paavise Kalium ved Siden af Natrium.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 1897, 389.

Gooch og Hart angive, at Kaliumreaktionen forsvinder, naar man har 100 Gange saa meget Natrium som Kalium og begge Metallers Linjer ere i Synsfeltet. Følsomheden bliver større, naar Natriumlinjen udelukkes. Med Natriumkoboltidnitrit paa-vises let og sikkert. 1 Del Kalium ved Siden af 2363 Dele Natrium (Tabellens Forsøg 3), Tal, der i sig selv ere tilstrækkelig talende. Det har her Interesse at erindre, at S. P. L. Sørensen¹⁾ med Hensyn til Paavisningen af Baryum i Strontiumsalte fandt, at den spektroskopiske Prøve var lige saa god, men ikke bedre end Fresenius' Prøve med Ammoniumkromat udført paa passende Maade.

Naar Prøven skal benyttes ved det daglige analytiske Arbejde, udføres den paa følgende Maade:

$\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Gram af Saltet opløses i 2—3 Kubikcentimetre koldt Vand, og det saaledes tilberedte Reagens sættes til eller filtreres om fornødent gennem et lille Filter ned i den Opløsning, som skal prøves for Kalium, og som ogsaa maa være kold. Opløsningen maa, hvis Prøven skal have sin højeste Grad af Følsomhed, kun indeholde Kalium og Natrium som Klorider, Nitrater og normale Sulfater; derimod maa Fosforsyre ikke være til Stede. Hvor det ikke just drejer sig om Paavisningen af et særlig ringe Spor af Kalium, kan Vædsken dog godt være alkalisk af kulsure Alkalier, men ikke af kaustiske, eller ganske svagt sur af Eddikesyre, men ikke af Mineralsyrer. Smaa Mængder af Magniumsalte kunne ogsaa være til Stede, Ammoniumsalte derimod ikke. I alle Tilfælde er det nødvendigt, at Reaktionen udføres med Vædsker, hvis Temperatur ikke er over almindelig Stuetemperatur, hvorimod særlig Afkøling er overflødig. Reagenset kan ikke holde sig i opløst Tilstand;

¹⁾ Zeitschrift für anorganische Chemie 1896. XI, 323.

allerede ved Henstand fra den ene Dag til den anden lider Opløsningen en betydelig Sønderdeling.

Reagensets Billighed, Paalidelighed og nemme Anvendelse turde i Forbindelse med dets ganske overordentlige Følsomhed tale for dets Indførelse i Stedet for det betydelig mere kostbare Brintplatinklorid.

Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium, September 1899.

Préparation du nitrite cobaltico-sodique et son emploi pour constater la présence du potassium.

Par

Einar Biilmann.

Résumé.

On prépare le nitrite cobaltico-sodique en dissolvant en 150^{gr} d'eau 150^{gr} de nitrite sodique; à 40°—50°, on ajoute 50^{gr} de nitrate cobalteux et ensuite, par petites doses, 50^{cc} d'acide acétique à 50 p. c. On y fait passer un courant d'air pendant une demi-heure; on filtre le liquide et, à 70°—80°, on extrait le précipité au moyen de 40^{cc} à 50^{cc} d'eau; les solutions réunies sont précipitées par 250^{cc} d'alcool; on sépare par filtrage le précipité et le lave dans 4 × 25 centimètres cubes d'alcool et 2 × 25 centimètres cubes d'éther. Rendement: 50—53 grammes de nitrite cobaltico-sodique. Ce sel ne donnant pas une solution aqueuse tout à fait limpide, se prête toutefois à la dépuration suivante. On en dissout 15^{gr} en 22¹/₂ centimètres cubes d'eau et l'on précipite la solution par 50^{cc} d'alcool. On obtient par là 10^{gr} d'un sel parfaitement soluble.

Le sel s'emploie dans une solution à 10 p. c. comme réactif pour les sels potassiques, et produit dans leurs solutions un précipité jaune et microcristallin de nitrite cobaltico-potassique $K_3Co(NO_2)_6$. Or, on constate aisément par là la présence de 1 équivalent de potasse à côté de 4000 équivalents de soude. Quant au chlorure de potassium, on en constate la présence tant à part que conjointement avec la quantité citée de chlorure de sodium dans 10^{cc} d'une solution de chlorure de potassium au titre de 1:27560. Ici, la quantité présente de potassium

est de $0^{\text{mg}},1855$. En faisant l'essai par l'addition d'un peu du nitrite cobaltico-sodique pur, à l'état solide, à $0^{\text{cc}},05$ d'une pareille solution, on n'a pas de peine à découvrir à l'état de chlorure $0^{\text{mg}},00093$ de potassium, tant isolé que mêlé à 4000 équivalents de sodium, sous forme de chlorure. Citons à l'appui, pour l'appréciation de ces chiffres, qu'avec son réactif de potassium M. de Koninck a pu constater la présence du potassium dans une solution de chlorure de potassium titrée à 1 : 1000, mais non dans le cas où le titre n'est que de 1 : 2000. De plus, le spectroscope a permis à MM. Gooch et Hart de constater $0^{\text{mg}},0010$ de potassium à l'état de chlorure dans $0^{\text{cc}},02$; mais ils ont constaté en même temps que la ligne du potassium devient invisible, s'il se trouve simultanément 100 fois autant de sodium.

Le liquide à analyser en vue d'y trouver du potassium, ne doit contenir le potassium ou la soude qu'à l'état de chlorides, de nitrates et de sulfates normaux. La présence des alcalis caustiques est nuisible. Au contraire, une petite quantité d'acide acétique libre n'exclut pas l'application de l'analyse, mais elle en diminue la sensibilité. De petites quantités de sels de magnésium et de calcium peuvent également y figurer. La réaction s'effectue avec des liquides froids, et il ne faut dissoudre le réactif que dans de l'eau froide. En solution, le réactif ne se conserve pas même d'un jour à l'autre.
