

# En elektrometrisk metode til bestemmelse af kloridindholdet i jord.

J. Benjamiussen og J. Jensen.

I forbindelse med de igangværende systematiske marskundersøgelse er der på Statens Planteavls-Laboratorium foretaget kloridbestemmelser i et meget stort antal jordprøver fra Tøndermarsken. Under dette arbejde er en elektrometrisk bestemmelsesmetode sammenlignet med de kolorimetrisk titreringsmetoder efter *Mohr* og efter *Volhard*, og i det følgende skal resultater fra disse sammenlignende undersøgelser samt metodiken ved den elektrometriske metode nærmere omtales.

## Teori.

Når en sølvtråd dækket med et lag af sølvklorid neddyppes i en opløsning, der indeholder overskud af kloridioner (elektrode af anden art) opstår en potentialforskelle mellem søvelektroden og opløsningen bestemt ved formlen:

$$1) \quad \pi = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\bar{Cl}} = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln(f \cdot c_{\bar{Cl}})$$

Ved meget stor fortynding er det tilladeligt, når der ikke optræder fremmede ioner i opløsningen i større mængder, at erstatte ionaktiviteten  $A_{c\bar{e}}$  med ionkoncentrationen  $C_{\bar{Cl}}$ , thi konventionelt har man  $f \rightarrow 1$  for  $C_{\bar{Cl}} \rightarrow 0$ . Ved et stort, men konstant overskud af fremmede ioner har aktivitetskoefficienten  $f$  en konstant værdi. Man kan i begge tilfælde omforme ligning 1, så den får følgende form:

$$2) \quad \pi = \pi'_0 - \frac{RT}{F} \log c_{\bar{Cl}}$$

Ved alm. stuetemperatur 20° C er faktoren til  $\log c_{\bar{Cl}}$   $\frac{RT}{F} = 0.0581$ , indsættes i 2 fås:

$$3) \quad \pi = \pi'_0 - 0.0581 \log c_{\bar{Cl}}$$

Kombineres nu ovenfornævnte halvelement i kontaktpotentialfri forbindelse med en elektrode med konstant potential  $\pi_r$  (referenselektrode), får det således dannede galvaniske element en elektromotorisk kraft bestemt ved

$$4) \quad E = \pi - \pi_r = (\pi'_0 - \pi_r) - 0.0581 \log c_{\bar{C}_1} = \text{konstant} - 0.0581 \log c_{\bar{C}_1}$$

hvoraf fremgår at  $c_{\bar{C}_1}$  kan bestemmes ved måling af  $E$ .

### Måleopstilling.

Som referenselektrode benyttedes en mættet kalomelektrode neddyppet i en mættet kaliumkloridopløsning. Forbindelsen mellem denne og måleopløsningen tilvejebragtes ved en u-formet, ammoniumnitrat-mættet, agarbro. En skematiseret afbildning af måleopstillingen er vist i figur 1. Som sølv-sølvkloridelektrode blev benyttet en 20 cm lang sølvtråd med diameter  $1/2$  mm.

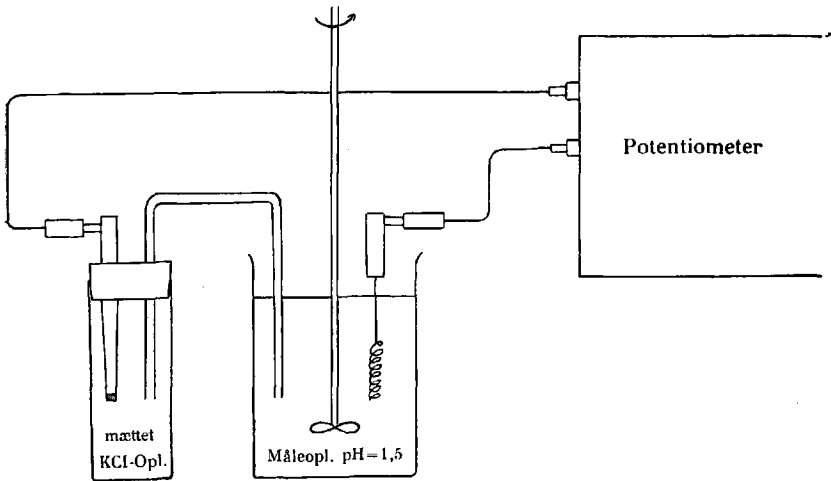


Fig. 1. Skematisk fremstilling af måleopstillingen.

Sølvtråden blev fastgjort til elektrodefatningen fra en opslidt glaselektrode på følgende måde: Efter at glas, bindemiddel samt tråd var fjernet i fatningen blev denne udfyldt med små kobberstykker, og sølvtråden indsat centralt, hvorpå der blev fyldt efter ved tinlodning. Tinloddet blev isoleret med celluloselak.

Efter grundig rensning blev tråden snoet spiralformet og dækket med et sølvkloridlag ved at gøre den til anode i en elektrolyse af 0,02 n kaliumklorid ved en strøm på 2 a 3 milliamperer i 2 timer. (Strømmen blev leveret af en 4 volt-akkumulator og regu-

leret ved hjælp af en indskudt regulerbar formodstand). Efter elektrolysen blev elektroden grundig skyllet med dest. vand.

Når elektroden ikke var i brug, henstod den i et mod lys afskærmet reagensglas. Således behandlet er elektroden holdbar i månedsvis. Agarbroen fremstilledes ved at indføre en varm, 5 pct. agaropløsning mættet med ammoniumnitrat i et tørt u-formet glasrør, og derefter lade systemet langsomt afkøle. Når den ikke var i brug, henstod den i en mættet opløsning af ammoniumnitrat.

Som måleinstrument blev anvendt et rørpotentiometer fra »Radiometer« (type P.H.M. 3f), og målingerne blev udført under konstant omrøring med en elektrisk omrører.

### Standardisering og titreringskurver.

Bestemmelsen af  $E = E_{\text{æq}}$  ved ækvivalenspunktet foretoges ved et titrere 0,0100 *n* natriumkloridopløsning med 0,0100 *n* sølvnitrat og ud fra eksperimentelt fundne værdier af  $E$  bestemme  $E_{\text{æq}}$ . Fremgangsmåden var følgende: Fra en burette aftappedes 10 a 20 ml 0,0100 *n* natriumkloridopløsning i et 250 ml bægerglas, der fyldtes op med dest. vand eller 0,5 *n* natriumnitratopløsning til ca. 200 ml. Hertil sattes salpetersyre i en sådan mængde, at *pH* i opløsningen var 1,5.

Under stadig omrøring tilsattes sølvnitrat i små portioner ad gangen, og ind imellem hver tilsætning aflæstes  $E$  efter ligevægten var opnået, dette skete i den ret sure opløsning praktisk talt momentant. Denne standardisering af instrumentet blev foretaget hver dag før målingerne.

For at sikre sig apparatets konstans under målingerne af de ukendte opløsninger blev efter disse  $E = E_{\text{æq}}$  målt i en natriumkloridopløsning efter tilsætning af salpetersyre til *pH* = 1,5 og den ækvivalente mængde sølvnitrat. Denne fremgangsmåde kunne egentlig synes tilstrækkelig for bestemmelsen af  $E_{\text{æq}}$ , men ved at gå frem som foran nævnt får man en udmærket kontrol på, at titrand og titer virkelig har de beregnede koncentrationer.

I tabel 1 er de eksperimentelle resultater fra en sådan standardbestemmelse opført.

Tabel 1. 10 ml 0,0100 *n* Na Cl titreret med 0,0100 *n* Ag No<sub>3</sub>

Forbrugt ml Ag No <sub>3</sub>	<i>E</i> mV.	$\Delta$ ml Ag No <sub>3</sub>	$\Delta E$ mV.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{ml Ag No}_3}$
1	2	3	4	5
0	188.4			
2.00	194.4	2.00	6.0	3.0
4.00	202.4	2.00	8.0	4.0
6.00	213.0	2.00	10.6	5.3
8.00	230.9	2.00	17.9	8.95
9.00	246.6	1.00	15.7	15.7
9.50	260.0	0.50	13.4	26.8
9.80	270.6	0.30	10.6	35.3
10.00	279.5	0.20	8.9	44.5
10.20	288.5	0.20	9.0	45.0
10.50	299.5	0.30	11.0	36.7
11.00	313.4	0.50	13.9	27.8
12.00	330.3	1.00	16.9	16.9
14.00	348.5	2.00	18.2	9.1
16.00	359.5	2.00	11.0	5.5
18.00	367.5	2.00	8.0	4.0
20.00	373.5	2.00	6.0	3.0

Den partielle udfældning af kloridioner med sølvioner i natriumkloridopløsningen ytrer sig i en spændingsændring, således som det fremgår af tabel 1, kolonnerne 1 og 2, og ved forbruget 10,00 ml 0,01 *n* sølvnitrat er den elektrometriske kraft 279,5 millivolt. At punktet (10,00, 279,5) virkelig er ækvivalenspunktet vises ved en grafisk konstruktion.

I figur 2 er de aflæste millivolt-værdier afsat som funktion af den tilsatte sølvnitratmængde, herved fås den sædvanlige S-formede titreringskurve (a), der udviser symmetri om ækvivalens-

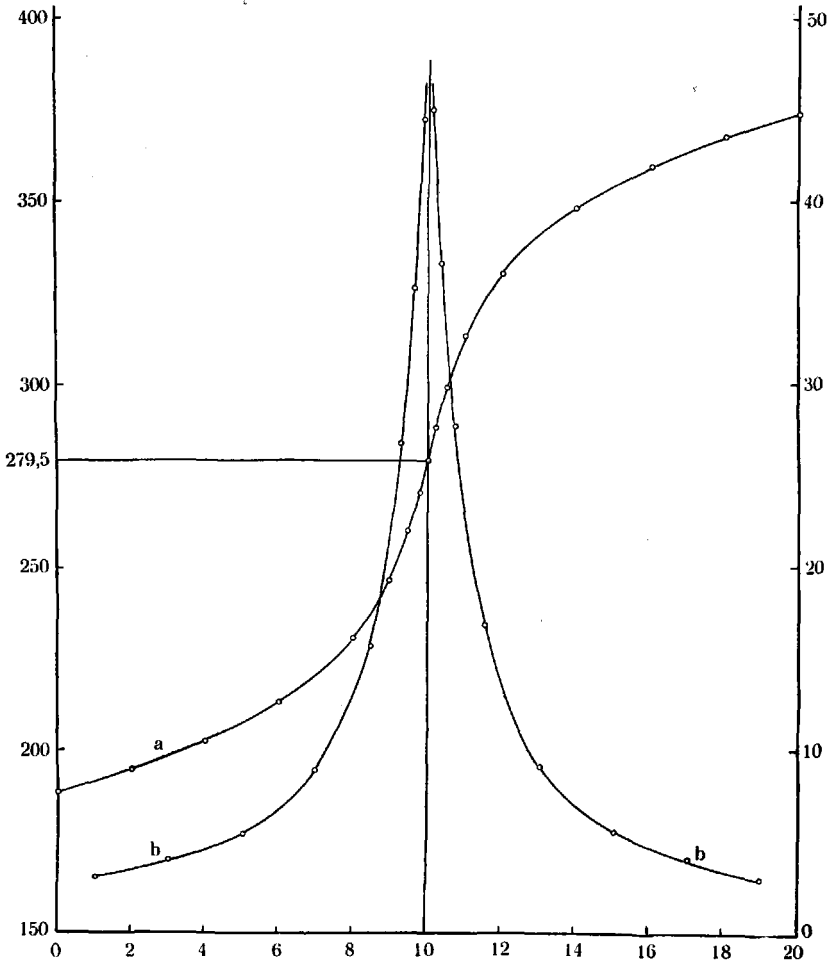


Fig. 2.

punktet. Dette kan bestemmes med stor nøjagtighed ved grafisk at afsætte differenskvotienten  $\frac{\Delta E}{\Delta \text{ml Ag No}_3}$  mod den forbrugte mængde sølvnitratopløsning, derved fås kurven b, hvis stigende og faldende gren snævrer sig sammen om den lodrette linie, der skærer kurven a i ækvivalenspunktet, hvis koordinater er (10,00, 279,5).

### Undersøgelser og resultater.

De metoder, der her i landet benyttes ved bestemmelsen af kloridindholdet i jord, har hidtil været titrering efter *Volhard* eller efter *Mohr*. Begge disse metoder kræver klare, farveløse opløsninger, og dette kan i mange tilfælde opnås ved filtrering. Sedi-  
menterer jordsuspensionen villigt, kan filtrering undlades, og man kan afpipettere en aliquot portion af den opløsning, der skal titre-  
res, men drejer det sig om meget finkornet materiale, f. eks. marsk-  
jorder med ofte indtil 50 pct. meget fine lerpartikler, er filtrering  
af rene vandige opslemninger ikke mulig på almindelige filtre,  
og selv ved højt vakuum kræves der ofte flere timer for at opnå  
den mængde filtrat, der er nødvendig for en kolorimetrisk titre-  
ring.

Når talen er om meget humusholdige jorder støder man  
hyppigt på den vanskelighed, at filtraterne er gulfarvede af opløst  
eller suspenderet koloidalt organisk stof, der må fjernes, før en  
kolorimetrisk titrering er mulig. Det viste sig ved nærværende  
undersøgelser, at man, ihvertfald når det drejer sig om marsk-  
jorder, kan komme over filtreringsvanskelighederne og ubehage-  
lighederne ved de farvede filtrater ved til den afvejede jordmængde  
at sætte rent aluminiumsulfat. Sættes f. eks. til 20 g jord en kniv-  
spidsfuld af dette stof, sker filtreringen uden vanskelighed på alm.  
papirfilter, og man opnår fuldstændig vandklare filtrater. I de  
vandklare filtrater foretages kolorimetrisk kloridbestemmelse a)  
efter *Volhard* og b) efter *Mohr*.

a) Fremgangsmåden ved *Volhardtitreringen* var følgende:  
50 ml filtrat tilsattes 2 ml fortyndet salpetersyre, 10 ml æter og  
under omrystning overskud af  $\frac{1}{100} n$  sølvnitrat. Overskudet ud-  
gjorde 50—60 pct. af forbruget. Efter tilsætning af 5 ml mættet  
jernalunopløsning titreredes tilbage med  $\frac{1}{100} n$  kaliumrhodanid.  
Denne metode blev dog hurtigt forladt, fordi det viste sig, at farve-  
omslaget i disse fortyndede opløsninger var for uskarpt.<sup>1)</sup>

b) Resultaterne ved titreringen efter *Mohr* viste sig bedre  
reproducerbare, og denne metode blev derfor valgt som sammen-  
ligningsmetode for den elektrometriske titrering. Fremgangsmå-  
den var følgende: til 25 eller 50 ml af filtratet sættes 5 ml af en

<sup>1)</sup> *Volhardtitrering* har af afdelingsbestyrer *J. Find Poulsen* (1) været anvendt  
ved kloratbestemmelsen i jord. De af F. P. anvendte titere var  $\frac{1}{60}$  normale.

5 pct. kaliumkromatopløsning, og der titreres med  $\frac{1}{100} n$  sølvnitrat til fremkomsten af en rødlig farvetone, men da det også her er ret vanskeligt at se farveovergangen (fra gul til rød), må man for hver enkelt prøve paralleltitrere den ukendte opløsning med en titrerprøve med samme volumen og med kendt kloridindhold af samme størrelsesorden som den ukendte opløsnings. Dette bevirker, at metoden er ret tidskrævende, og dertil kommer, at filtraterne må være fuldstændig vandklare og fri for kolloidalt opløst stof, der ved denne metode ikke kan inaktiveres ved tilsætning af syre. Som foran nævnt kan begge krav i regelen tilfredsstilles ved hjælp af aluminiumsulfat.

Ved kloridbestemmelsen efter den elektrometriske metode blev der foretaget følgende undersøgelser:

### 1. Vand som opløsningsmiddel.

- a) kloridbestemmelse i filtratet, elektrometrisk
- b) kloridbestemmelse i filtratet, efter Mohr
- c) kloridbestemmelse i suspensionen, elektrometrisk.

### 2. 0,5 normal natriumnitrat som opløsningsmiddel.

- d) kloridbestemmelse i filtratet, elektrometrisk
- e) kloridbestemmelse i filtratet, efter Mohr
- f) kloridbestemmelse i suspensionen, elektrometrisk.

Ved kloridbestemmelsen i filtraterne afvejedes 20 g lufttør og sigtet jord, hvortil sættes 200 ml, opløsningsmiddel, og i det tilfælde hvor vand blev benyttet som opløsningsmiddel, desuden en lille spatelfuld aluminiumsulfat. Efter mindst 2 timers henstand under jævnlig omrystning i hånden filtreredes på alm. papirfilter (Munktell nr. 00) og kloridbestemmelse blev foretaget i 50 ml af filtratet. Formålet med at anvende 0,5 n natriumnitrat som opløsningsmiddel var at undersøge, hvilken betydning det har at fiksere ionaktiviteten ved den elektrometriske bestemmelse. Ved kloridbestemmelsen direkte i suspensionen, altså uden forudgående filtrering, blev der afvejet 5 g jord, hvortil sættes 200 ml opløsningsmiddel.

I tabel 2 er opført analyseresultaterne fra kloridbestemmelsen i 31 marskjorder.

Tabel 2. Analyseresultater.

Jord nr.	Milligram klorid pr. g jord.					
	vand som opløsningsmiddel			0,5 n NaNO <sub>3</sub> som opløsningsmiddel		
	elektrometrisk		»Mohr«	elektrometrisk		»Mohr«
	suspension	filtrat		suspension	filtrat	
1	2	3	4	5	6	7
1.....	0.118	0.123	0.120	0.117	0.117	0.118
2.....	0.227	0.237	0.234	0.228	0.231	0.235
3.....	0.235	0.240	0.243	0.238	0.238	0.244
4.....	0.234	0.237	0.235	0.227	0.227	0.230
5.....	0.233	0.234	0.234	0.226	0.231	0.232
6.....	0.252	0.269	0.270	0.252	0.248	0.250
7.....	0.279	0.272	0.275	0.275	0.272	0.270
8.....	0.294	0.304	—	0.294	0.293	—
9.....	0.291	0.294	0.284	0.284	0.287	0.279
10.....	0.280	0.292	0.302	0.290	0.295	0.293
11.....	0.302	0.309	0.310	0.304	0.305	—
12.....	0.305	0.308	0.306	0.302	0.306	0.304
13.....	0.316	0.321	0.320	0.322	0.316	0.318
14.....	0.376	0.383	0.382	0.375	0.379	0.375
15.....	0.436	0.457	—	0.429	0.433	—
16.....	0.454	0.475	0.475	0.461	0.464	0.465
17.....	0.461	0.464	0.460	0.457	0.457	0.453
18.....	0.482	0.494	—	0.485	0.479	—
19.....	0.532	0.529	0.528	0.526	0.518	0.525
20.....	0.528	0.546	0.546	0.529	0.538	—
21.....	0.586	0.585	0.585	0.585	0.588	0.586
22.....	0.613	0.617	—	0.620	0.613	—
23.....	0.616	0.610	0.610	0.614	0.613	0.664
24.....	0.663	0.673	0.663	0.656	0.666	—
25.....	0.677	0.692	0.685	0.679	0.682	0.680
26.....	0.714	0.730	0.744	0.711	0.711	0.715
27.....	0.737	0.772	0.765	0.734	0.731	0.730
28.....	0.811	0.808	0.805	0.811	0.801	—
29.....	0.979	0.992	0.992	0.982	0.989	0.990
30.....	1.078	1.102	1.102	1.042	1.060	1.050
31.....	1.194	1.193	1.190	1.179	1.186	1.185

Når de absolutte små mængder klorid, der her er tale om, tages i betragtning, er overensstemmelsen i de tabel 2 anførte resultater næsten forbavsende god. Men den bedste overensstemmelse finder man dog mellem resultaterne i kolonnerne 2, 5, 6 og 7.

Elektrometrisk kloridbestemmelse og bestemmelsen efter *Mohr* i de vandige filtrater, tabel 2 (kolonnerne 3 og 4), viser



gennemgående lidt højere resultater. Det skyldes muligvis en negativ adsorption af kloridioner, der har sin forklaring i en Donnanfordeling af kloridioner i det kolloidale og eller suspensionale system jord-vand.

Ud fra teorien om Donnan-fordelingen (*Santa Wattson & Al. (2)*) kan man teoretisk udlede følgende:

Behandles en tør, neutral, kloridfri jord, der ikke adsorberer kloridioner, med en fortyndet natriumkloridopløsning, filtreres og bestemmes kloridindholdet i filtratet, skal man finde, at kloridkoncentrationen er højere i filtratet end i den oprindelige opløsning. Der vil, som man siger, være en negativ suspensionseffekt.

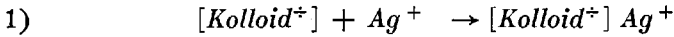
Behandles derimod jorden med en opløsning, som foruden den beskedne mængde natriumklorid indeholder en stor mængde af et andet neutralt, ikke kloridholdigt salt f. eks. natriumnitrat, skal man praktisk talt ikke finde nogen ændring i kloridkoncentrationen.

Elektrometrisk kloridbestemmelse i jord er foretaget af *R. J. Best (3)* og *E. F. Snyder (4)*. Begge anvender en opstilling, der er væsentlig forskellig fra foran omtalte, idet de som referenseelektrode anvender en kinhydronelektrode med samme potential, som sølv-sølvkloridelektroden har ved titreringsslutpunktet. Ved at kombinere disse to elektroder vil et indskudt nulpunkts-galvanometer derfor intet udslag give ved titreringens endepunkt, hvor potentialdifferensen er nul.

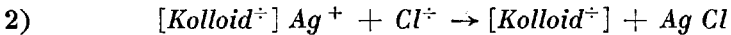
*Best* sammenlignede den elektrometriske metode med kaliumkromatmetoden (*Mohr*), idet kloridindholdet efter førstnævnte metode målt direkte i jordsuspensionen uden tilsætning af stærk syre og uden konstant omrøring under målingerne. *Snyder* anfører, at man ved at anvende den fremgangsmåde, der angives af *Best*, i nogle jorder vil få et for stort forbrug af sølvnitrat, fordi galvanometerudslaget ved endepunktet vil have tendens til at »drive tilbage«, og at man derfor må anvende et overskud af sølvnitratet, før slutpunktet forbliver konstant. Denne »drivning« kunne hindres ved at indstille reaktionen i suspensionen til  $pH\ 2,0$ .

Også ved de i denne artikel omtalte undersøgelser fandt man, at endepunktet »drev«, og at man ved titrering til punktet  $E_{\omega}$  måtte bruge overskud af sølvnitrat ved direkte titrering i jordsuspensionen, når denne ikke først var gjort sur. Desuden medgik der bemærkelsesværdig lang tid, før potentiometer aflæsningen var konstant.

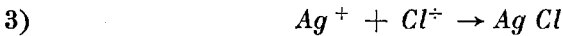
Disse forhold skyldes utvivlsomt den virkning, som de negativt ladede jordkolloider udøver på de tilsatte sølvioner. Nogle af disse vil, når de kommer med i suspensionen, delvis blive inaktiverede af de negativt ladede partikler efter følgende skema:



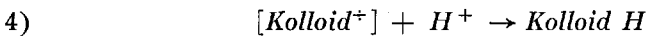
hvorefter følgende proces foregår.



men denne sidste proces foregår i suspensionen ikke så momentant som den direkte proces efter følgende skema:



Ved tilsætning af brintioner  $H^+$  inaktiveres jordkolloiderne



hvorefter reaktionen mellem sølvion og kloridion forløber rent efter skema 3.

Ved tilsætning af salpetersyre til  $pH$  1,5 indstillede måleinstrumentet sig praktisk talt øjeblikkelig på en konstant værdi efter hver sølvnitrattilsætning.

Ved måling i filtraterne havde endepunktet i intet tilfælde tendens til at drive, men også i disse indstilledes, som foran nævnt, reaktionen til  $pH$  1,5 ved hjælp af salpetersyre.

Best fandt, at forholdet mellem jord og opløsningsmiddel ingen indflydelse øvede på den mængde klorid, der gik i opløsning pr. enhed indvejet jord. Resultatet blev det samme, hvad enten jordvædskeforholdet var 1:5 eller 1:12,5. Ved egne undersøgelser blev ovennævnte forhold undersøgt for en del jorders vedkommende. Det viste sig, at den indflydelse, som variationen i forholdet mellem jord og opløsningsmiddel udøvede, var så lille (af samme størrelsesorden som afvigelsen mellem to fællesbestemmelser), at det ingen rolle spiller for den praktiske kloridbestemmelse i jord.

Ved fremstillingen af filtraterne rystede *Snyder* den vandige jordopslemning 1 time på et mekanisk rysteapparat før filtreringen. Ved nærværende undersøgelser fandtes, at 2 timers henstand under jævnlig omrystning i hånden var fuldt tilstrækkelig, men den

almindelige fremgangsmåde ved masseundersøgelserne var af arbejdsmæssige grunde følgende: 5 a 10 g jord + 200 ml dest. vand blev fyldt i et 250 ml bægerglas — henstand natten over — den følgende dag blev *pH* i suspensionen indstillet til 1,5 med salpetersyre, hvorefter den elektrometriske titrering fandt sted som foran nævnt. Afvigelsen mellem dobbeltbestemmelser var  $\leq (0,1)$  ml 0,0100 *n* sølvnitrat hvilket svarer til  $\leq 0,007$  mg klorid pr. g jord.

### SUMMARY

An electric method for determining the chloride content of soil.

An electrometric method for determining the content of chloride in soil is described. An *Ag-AgCl* electrode is used as active electrode, the potential of which is measured against a saturated calomel electrode. The set-up of the apparatus is described in detail, and the theory of measurement is briefly discussed.

The results obtained by the electrometric determination in the soil suspensions and in the soil extracts and by Mohr titration in the extract show a good agreement.

Owing to the Donnan distribution, however, the results found by measurement in the filtrate tend to be higher than in the soil suspension, if water is used as solvent or suspending medium. This can be avoided if water is replaced by 0.5 *N*, sodium nitrate.

The electrometric method offers several advantages in comparison with colorimetric methods; it is rapid, more exact and less subject to individual errors.

### LITTERATUROVERSIGT

1. Poulsen, J. Find: Påvisning og Bestemmelse af Natriumklorat i jord. Tidssk. f. Planteavl 1930, 36. 582-598.
2. Mattson Sante, Williams E. G., Erikson E. and Vahtras K.: Phosphate Relationships of Soil and Plant. Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler 1950, 17, 64-91.
3. Best, R. J.: A rapid Elektrometric Method for Determining The Chloride Content of Soils. The Jour. of Agricultural Science 1929, 19, 533-540.
4. Snyder, E. F.: The Electrometric Determination of Chlorides in Soils, by Silver-Silverchloride Electrode Soil Science 1933, 35, 43-48.