

Et notat om genfældning af calcium som calciumoxalat og titrering med kaliumpermanganat

A note on reprecipitation of calcium as calcium oxalate and titration with potassium permanganate

CHRESTEN SØRENSEN

Resumé

Der er gennemført forsøg vedrørende metoden til bestemmelse af Ca ved fældning som $\text{Ca}(\text{COO})_2$ og titrering heraf med KMnO_4 .

Såfremt der forekommer relativt højt indhold af Mg i analyseprøven, er det nødvendigt, at det først udfældede $\text{Ca}(\text{COO})_2$ opløses og genfældes.

I henhold til resultaterne fra de gennemførte forsøg mistes ca. 3 pct. (relativt) Ca, såfremt det først udfældede $\text{Ca}(\text{COO})_2$ opløses i svovlsyre og

genfældes i denne opløsning, hvorimod opløsning i saltsyre med påfølgende genfældning i det fremkomne medium medfører fuldt udbytte af Ca.

Såfremt KMnO_4 -opløsningen var indstillet over for $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ i 0,15 M H_2SO_4 , opnåedes ved titrering af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ i analysen kun ca. 99 pct. af det forventede udbytte, når titrering blev gennemført i 1 M H_2SO_4 , hvorimod det fulde udbytte opnåedes ved titrering i 0,25 M H_2SO_4 .

Nøgleord: Calciumbestemmelse, calciumoxalat, genfældning.

Summary

Experiments have been carried out concerning the determination of Ca by precipitation as $\text{Ca}(\text{COO})_2$ followed by titration with KMnO_4 . When Mg is present in a relatively high concentration in the sample it is necessary to dissolve the first precipitated $\text{Ca}(\text{COO})_2$ and perform a reprecipitation.

According to the results from the present experiments about 3 per cent of the Ca is lost if the first precipitated $\text{Ca}(\text{COO})_2$ is dissolved in sul-

furic acid and reprecipitated in this solution. On the other hand, if the first precipitate is dissolved in hydrochloric acid and reprecipitation is carried out in this medium, the expected yield of Ca is obtained.

When the KMnO_4 solution was standardized against $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ in 0.15 M H_2SO_4 only 99 per cent of Ca in the analysis was found, if titration was carried out in 1 M H_2SO_4 . When titration was carried out in 0.25 M H_2SO_4 the expected yield of Ca was realized.

Key words: Calcium determination, calcium oxalate, reprecipitation.

Indledning

Calciumbestemmelse ved fældning af calcium som calciumoxalat efterfulgt af kaliumpermanganattitrering er en metode, der har været anvendt i vid udstrækning. Selv om den nu til en vis grad er afløst af mere moderne metoder, anvendes den stadig til kontrol med disse og til visse formål, fx bestemmelse af calcium i foderstof i henhold til direktiv inden for De europæiske Fællesskaber (1) – EF-metoden.

Der er en del variation i forskellige beskrivelser af metoden bl.a. mht. svovlsyrekoncentration i titreringsmediet og forholdsregler under forekomst af magnesium.

Metode

Udgangspunktet for nærværende undersøgelser er EF-metoden (1) til bestemmelse af calcium i foderstoffer. Denne indebærer tørforaskning af ca. 5 g analyseprøve, asken opløses i 40 ml 8,6 M HCl, tilsættes nogle dråber 14,5 M HNO₃ og fortyndes til 250 ml. Heraf udtages en aliquot indeholdende 10–40 mg Ca. Der tilsættes 1 ml ca. 1,5 M citronsyre, 5 ml 0,93 M NH₄Cl, ca. 70 ml H₂O, 30 ml 0,37 M (NH₄)₂(COO)₂ og 12 ml ca. 2,8 M NH₄OH. Såfremt der af askeopløsningen er udtaget 25 ml med 10 mg Ca, udgør fældningsmediet ca. 142 ml og er 0,078 M mht. (COO)₂²⁻ og 0,00178 M mht. Ca⁺⁺, pH justeres til 4,4–4,6. I nærværende forsøg er i stedet for foderstof som analysemateriale anvendt CaCO₃. Ionproduktet for Ca(COO)₂ er $1,39 \times 10^{-4}$ mod opløselighedsproduktet $2,6 \times 10^{-9}$, og betingelserne for fældningen af Ca(COO)₂ er for såvidt gunstige.

Det med H₂O udvaskede bundfald opløses med 50 ml 2,1 M H₂SO₄ efterfulgt af 50 ml H₂O, opvarmes og titreres med kaliumpermanganat. I nærværende forsøg er denne indstillet ved titrering i 0,15 M H₂SO₄-medium.

Resultater og diskussion

Der gennemførtes et forsøg, hvor Ca blev målt i CaCO₃, resultaterne fremgår af tabel 1.

Det ses, at der gennemsnitligt er fundet 99,2 pct. af den mængde Ca, der er anvendt i analysen. Grunden til det lave resultat kan næppe være opløseligheden af calciumoxalat, men fældningen kan blive mangelfuld, hvis ikke pH justeres omhyggeligt og tilstrækkelig langsomt. Griffin (4) foreslår 10–15 min. Wiesmann (6) anvender en halv time, for at oxalsyren kan få tid til at dissociere. Fældningen skal ligeledes have tid til at foregå.

Tabel 1. Måling af Ca i CaCO₃ i henhold til EF-forskrift. *Determination of Ca in CaCO₃ according to the EC procedure.*

Ca, mg pr. analyse per analysis	Ca, mg		Ca pct. af forventet per cent of expected
	målt measured	fundet for lidt less than expected	
9,885	9,79	0,07	99,0
9,885	9,87	0,02	99,8
19,77	19,63	0,14	99,3
19,77	19,58	0,19	99,0
29,66	29,49	0,17	99,4
29,66	29,30	0,36	99,8

Udvaskningen af bundfaldet bør ikke tage længere tid end nødvendigt, idet der kan opløses 0,65 mg Ca(COO)₂ pr. 100 ml H₂O ved 25°C; strækkes udvaskningen over lang tid, kan der opløses lidt Ca(COO)₂. Et tab ad denne vej kan hindres ved at udvaske med en ammoniumoxalatopløsning. Denne fremgangsmåde er anvendelig, når bundfaldet skal konverteres til CaSO₄, men ikke når der skal foregå en permanganattitrering. Endelig kan et lavt resultat skyldes, at titrering af analyseopløsningen og indstilling af kaliumpermanganat ikke er foregået ved samme svovlsyrekoncentration. Ydermere kan for høj titreringstemperatur måske medføre dekomponering af oxalsyren (4).

EF-metoden (1) indeholder en bemærkning om, at såfremt prøvens indhold af magnesium er stort, skal udfældningen af calciumoxalat gentages. Bemærkningen kan lede til at foretage genfældning af calciumoxalat i den svovlsure opløsning fra det først udfældede calciumoxalat. En sådan fremgangsmåde foreskrives i Materiale til agrikulturkemi 1980 (3) og i Foderstofanalyser, Laboratorieforskrifter 1978 (2).

I følgende forsøg er det udvaskede calciumoxalat fra første fældning, der gennemførtes som beskrevet foran, dels opløst i saltsyre og dels i svovlsyre og genfældet i de respektive medier.

I det ene forsøg er det udvaskede calciumoxalatbundfald opløst i 50 ml 2 M HCl, eftervasket med 50 ml H₂O, tilsat 1 ml 1,5 M citronsyre, 5 ml 0,93 M NH₄Cl, 30 ml 0,37 M (NH₄)₂(COO)₂, 36 ml 2,8 M NH₄OH, i alt ca. 171 ml. Ionproduktet for Ca(COO)₂ bliver her $9,7 \times 10^{-5}$ (forudsat der anvendes 10 mg Ca). Det efter anden fældning fremstillede bundfald er efter udvaskning opløst i

50 ml 2 M H₂SO₄ efterfulgt af 50 ml H₂O og titreret med kaliumpermanganat (tabel 2).

Tabel 2. Måling af Ca i CaCO₃ efter opløsning af Ca(COO)₂ i 2 M HCl og genfældet.

Determination of Ca in CaCO₃ after dissolving Ca(COO)₂ in 2 M HCl and reprecipitated.

Ca, mg	Ca, mg		Ca
pr. analyse per analysis	målt <i>measured</i>	fundet for lidt <i>less than expected</i>	pct. af forventet <i>per cent of expected</i>
9,885	9,75	0,14	98,6
19,77	19,53	0,24	98,8
29,66	29,30	0,36	98,8

Det fremgår af resultaterne i tabel 2, at der er genfundet knap 99 pct. af den anvendte Ca-mængde. Der er også her en tendens til, at det for lidt målte Ca står i relation til mængden af Ca i analysen, men der mangler dog lidt mere her, end resultaterne i tabel 1 angiver, hvilket kunne skyldes, at der i nærværende forsøg er foretaget udvaskning af Ca(COO)₂ to gange, og der derved er foregået opløsning af lidt Ca (COO)₂ hver gang. Men differencerne er små.

I det andet forsøg er det første gang udfældede og udvaskede bundfald af Ca(COO)₂ opløst med 50 ml 2 M H₂SO₄, eftervasket med 50 ml H₂O, tilsat 1 ml 1,5 M citronsyre, 5 ml 0,93 M NH₄Cl, 30 ml 0,37 M (NH₄)₂(COO)₂, ca. 75 ml 2,8 M NH₄OH, i alt ca. 210 ml. Ionproduktet for Ca(COO)₂ bliver her $6,3 \times 10^{-5}$. Sulfatkoncentrationen bliver i dette tilfælde ca. 0,5 M, og ionproduktet for CaSO₄ bliver $6,0 \times 10^{-4}$ mod opløselighedsproduktet for CaSO₄ = $2,25 \times 10^{-4}$ ved 18°C. Hvis der eksempelvis er 20 mg Ca i analysen, bliver ionproduktet for CaSO₄ $1,2 \times 10^{-3}$, og for Ca(COO)₂ $1,2 \times 10^{-4}$.

Det efter anden gang fældning udvaskede Ca(COO)₂ er opløst i 50 ml 2 M H₂SO₄ efterfulgt af 50 ml H₂O og titreret (tabel 3).

Det fremgår af resultaterne i tabel 3, at der gennemsnitligt kun er fundet 96 pct. af den forventede mængde Ca mod 99 pct. under de for tabel 2 anvendte betingelser, hvor det første gang udfældede Ca(COO)₂ er opløst i HCl. Forholdet skyldes antageligt, at der ved fældning af Ca(COO)₂ ved den høje SO₄-koncentration dannes lidt CaSO₄, som opløses under udvaskning af

Tabel 3. Måling af Ca i CaCO₃ efter opløsning af Ca(COO)₂ i 2 M H₂SO₄ og genfældning.

Determination of Ca in CaCO₃ after dissolving Ca(COO)₂ in 2 M H₂SO₄ and reprecipitation.

Ca, mg	Ca, mg		Ca
pr. analyse per analysis	målt <i>measured</i>	fundet for lidt <i>less than expected</i>	pct. af forventet <i>per cent of expected</i>
9,885	9,37	0,52	94,8
19,77	18,91	0,86	95,7
19,77	19,02	0,75	96,3
29,66	28,68	0,98	96,7
29,66	28,78	0,88	97,0

Ca(COO)₂, idet der opløses 209 mg CaSO₄ svarende til 61,5 mg Ca pr. 100 ml H₂O ved 20°C. Såfremt det dannede CaSO₄ forblev på filtret, ville det medgå i Ca-bestemmelsen, når Ca bestemtes ved omdannelse af Ca(COO)₂ til CaSO₄. Dette synes ikke at være tilfældet i henhold til næste forsøg.

Til orientering om, hvorvidt den manglende 1 pct. Ca ved én gang fældning (tabel 1) og ved én + yderligere én gang fældning i Cl-medium (tabel 2) skyldes tab af Ca(COO)₂ under udvaskning eller måske skyldes titreringsforholdene, udførtes følgende forsøg. Dette forsøg gennemførtes endvidere for at undersøge, hvorvidt de yderligere manglende 3 pct. Ca ved én gang fældning af Ca(COO)₂ under forhold, som beskrevet for tabel 1, og yderligere én gang fældning ved høj SO₄-koncentration, som beskrevet for tabel 3, kunne skyldes dannelse af CaSO₄, der opløstes under udvaskning af Ca(COO)₂-bundfaldet fra anden gang fældning. Resultaterne er anført i tabel 4.

I dette forsøg blev Ca(COO)₂-bundfaldet tørret, forasket, opløst med få dråber H₂SO₄, indampet og forasket, og det dannede CaSO₄ vejjet.

Af resultaterne i tabel 4 fremgår, at ved én gang fældning af Ca(COO)₂ i Cl-holdigt medium og konvertering til CaSO₄ (venstre side af tabel 4) er der fundet det forventede udbytte af Ca. Sammenholdes disse resultater med udbytterne i tabel 1, tyder det på, at Ca(COO)₂ under disse forhold fældes kvantitativt, og at det måske er titreringsforholdene, der medfører et udbytte, som er en pct. for lavt. Vogel (5) peger på såvel temperatur som surhedsgrad som opmærksomhedskrævende faktorer, og Griffin (4) nævner faren for dekom-

Tabel 4. Måling af Ca i CaCO_3 ved fældning som $\text{Ca}(\text{COO})_2$ i Cl- eller SO_4 -medium, bundfald konverteret til CaSO_4 .
Determination of Ca in CaCO_3 by precipitation as $\text{Ca}(\text{COO})_2$ in chloride or sulfate medium, precipitate converted to CaSO_4 .

Ca, mg pr. analyse per analysis	Fældningsforhold som for tabel 1. Fældning een gang i Cl-medium <i>Conditions for precipitation as for tabel 1. Precipitated once in Cl medium</i> Ca		Fældningsforhold som for tabel 3. Anden gang fældning ved høj SO_4 -koncentration <i>Conditions for precipitation as for tabel 3. Second precipitation at high SO_4 concentration</i> Ca	
	mg målt <i>mg measured</i>	pct. af forventet <i>per cent of expected</i>	mg målt <i>mg measured</i>	pct. af forventet <i>per cent of expected</i>
19,77	19,93	100,8	19,11	96,7
19,77	19,78	100,1	19,37	98,0
29,66	29,65	100,0	28,50	96,1
29,66	29,79	100,4	29,20	98,4

ponering af oxalsyren ved høj temperatur – over 60°C .

Sammenholdes resultaterne i højre side af tabel 4 og resultaterne i tabel 3 med resultaterne i tabel 1 og venstre side af tabel 4, fremgår det, at fældning ved høj SO_4 -koncentration medfører et tab på ca. 3 pct. Ca.

I henhold til resultaterne i venstre side af tabel 4 er den pr. analyse anvendte mængde Ca til stede i $\text{Ca}(\text{COO})_2$ -bundfaldet. Men anvendes titrering, skal dette bundfald opløses. Måske kunne ufuldstændig opløsning af dette bundfald medføre for lavt resultat for Ca.

Anvendelse af forskellig mængde H_2SO_4 til opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ influerede ikke på resultatet.

Spørgsmålet om eventuel dekomponering af oxalsyre ved titreringstemperatur over 60°C berøres i følgende forsøg. Der er anvendt 19,94 mg Ca som CaCO_3 pr. analyse. Forsøget er gennemført under samme forhold som for tabel 1 indtil opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ -bundfaldet. $\text{Ca}(\text{COO})_2$ er opløst med 50 ml svovlsyre og titreret ved forskellig temperatur og H_2SO_4 -koncentration (tabel 5).

Resultaterne i tabel 5 viser, at den høje titre-

Tabel 5. Indflydelse af H_2SO_4 -koncentrationen ved opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ og i titreringsmediet samt titreringstemperaturen.

Influence of H_2SO_4 concentration on dissolving $\text{Ca}(\text{COO})_2$ in the titration medium and influence of titration temperature.

Titrerings- temperatur $^\circ\text{C}$ <i>Titration temperature $^\circ\text{C}$</i>	H_2SO_4 molaritet <i>H_2SO_4 molarity</i>		Ca pct. af forventet <i>per cent of expected</i>	H_2SO_4 molaritet <i>H_2SO_4 molarity</i>		Ca pct. af forventet <i>per cent of expected</i>
	ved opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ <i>at solution of $\text{Ca}(\text{COO})_2$</i>	ved ti- trering at ti- tration <i>tration</i>		ved opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ <i>at solution of $\text{Ca}(\text{COO})_2$</i>	ved ti- trering at ti- tration <i>tration</i>	
100	2	1	98,6	1	0,25	99,9
80	2	1	99,0	1	0,25	100,2
50	2	1	98,9	1	0,25	100,1

ringstemperatur ikke har medført lavere resultater i dette forsøg. 2 M H_2SO_4 til opløsning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ kan anses for tilstrækkelig høj koncentration. Udbyttet på 100 pct. af forventet, som anført i tabellens højre side, er antagelig forårsaget af, at titreringen her er foregået ved den lavere H_2SO_4 -koncentration.

Efter forskellige analyseforskrifter anvendes forskellige H_2SO_4 -koncentrationer i titreringsmediet ved indstilling af KMnO_4 , fx 0,15 M (3,2) og 0,8 M (4), mens de tilsvarende H_2SO_4 -koncentrationer ved titrering af analysen kan være 1,1 M og 0,8 M .

Til belysning af, hvorvidt syrekoncentrationen i titreringsmediet spiller en rolle for analyseresultatet, samledes de resultater, hvor titrering var foregået i 1 M H_2SO_4 , og de, hvor titrering var foregået i 0,25 M H_2SO_4 , henholdsvis 15 og 18 analyser. Resultaterne beregnedes som pct. af det teoretisk forventede udbytte, uafhængig af den pr. analyse anvendte Ca-mængde. For de to nævnte grupper var middeltallene henholdsvis 99,07 pct. og 100,22 pct. Da varianserne for de to grupper ikke afveg fra hinanden, blev der regnet med en fælles spredning, $s = 0,328$, og 31 frihedsgrader ved en test for, om de to middeltal var forskellige. Der fandtes her en t-værdi på 11,51 mod $t = 2,75$ ved 99 pct. niveauet. I nærværende forsøg har titrering i 1 M H_2SO_4 således medført ca. 1 pct. for lavt udbytte af Ca i analysen, når KMnO_4 -indstillingen var foregået i 0,15 M H_2SO_4 .

Konklusion

I henhold til resultaterne fra de her gennemførte forsøg har KMnO_4 -titrering i 1 M H_2SO_4 medført et resultat for Ca, der er ca. 1 relativ pct. lavere, end hvis titreringen foretages i 0,25 M H_2SO_4 .

Det synes derfor at være af betydning, at indstilling af KMnO_4 og titrering af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ i analysen sker ved samme H_2SO_4 -koncentration.

Såfremt der pga. Mg-forekomst er behov for at opløse det udfældede $\text{Ca}(\text{COO})_2$ og foretage en genfældning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$, bør den nævnte opløsning af det først udfældede $\text{Ca}(\text{COO})_2$ udføres med saltsyre. Såfremt opløsningsprocessen gennemføres med svovlsyre, mistes der i henhold til nærværende forsøgsresultater ca. 3 pct. af Ca-mængden. Dette tab synes at bero på, at der under udfældning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$ ved den høje SO_4 -koncentration samtidig udfældes CaSO_4 , der opløses og bortvaskes under udvaskning af $\text{Ca}(\text{COO})_2$.

Litteratur

1. *Anonym* 1971. Kommissionens første direktiv af 15. juni 1971 om fastsættelse af fællesskabsanalysemetoder til den officielle kontrol af foderstoffer (71/250/EØF). Bestemmelse af kalcium. De europæiske Fællesskabers Tidende nr. L155/13, 426-27.
2. *Anonym* 1978. Foderstofanalyser. Laboratorieforskrifter, udarbejdet på grundlag af autoriserede EØF-metoder og udsendt af Landbrugsministeriet. Efteråret 1978, 15-17.
3. *Anonym* 1980. Materiale til agrikulturkemi, 15-17.
4. *Griffin, C. W.* 1949. Inorganic Quantitative Analysis. The Blakiston Comp., 368 pp.
5. *Vogel, A. J.* 1953. Quantitative Inorganic Analyses. Longmans, Green and Co., 918 pp.
6. *Wiessmann, H.* 1926. Agrikulturchemisches Praktikum, Quantitative Analyse. Poul Parey, 329 pp.

Manuskript modtaget den 6. november 1989.