

2. Abfallkalk.

Bestimmung von Wasser, Soda, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat.

Man bestimmt das Gesamtcalcium durch Lösen des Kalks in Salzsäure, Fällen als Calciumoxalat und Titrieren mit n/10 Kaliumpermanganat. In einer zweiten Probe wird das wasserlösliche Calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) sowie der Gehalt an Soda und Natriumhydroxyd bestimmt. Durch Subtraktion des wasserlöslichen Calciums vom Gesamtcalcium erhält man den Calciumcarbonatgehalt. Eine dritte Probe wird zur Wasserbestimmung verwandt.

1) Wasser.

10,000 g einer guten Durchschnittsprobe werden in einem flachen Porzellanschälchen (Ø 70 mm, Höhe 20 mm) drei Stunden bei 105 - 110° im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man zurück und berechnet den Wassergehalt aus der Gewichtsabnahme.

Berechnung:  $H_2O = \frac{\text{Gewichtsverlust in g} \cdot 100}{\text{Einwage}} \%$

<u>Beispiel:</u>	Schälchen mit 10 g vor dem Trocknen:	45,398 g
	" " " " nach "	42,035 g
	Gewichtsverlust = Wasser =	3,363 g

$H_2O = \frac{3,363 \cdot 100}{10} = 33,63$

$H_2O = 33,63 \%$

2) Calciumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Soda.

Man wägt genau 10,000 g der Durchschnittsprobe ab, spült mit dest. Wasser in einen 500 ccm Messkolben und füllt bis zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln filtriert man durch <sup>ein</sup> trockenes Filter in einen trockenen Kolben (bei Anwendung eines nassen Kolbens spült man diesen erst mehrmals mit dem Filtrat aus) und verwendet zur Kalkbestimmung (Ca(OH)<sub>2</sub>) 100 ccm des Filtrats.

Zu diesem Zwecke verdünnt man 100 ccm des Filtrats mit etwas dest. Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an, macht darauf schwach ammoniakalisch und fällt das Calcium in der Hitze mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat. Nach einiger Zeit hat sich auf dem Wasserbad der anfangs sehr feinkörnige Niederschlag von Calciumoxalat in eine grobkristalline Form verwandelt, worauf er abfiltriert und mit heißem Wasser

- 2 -

solange ausgewaschen wird, bis eine Probe des Filtrats durch einen Tropfen Permanganatlösung nicht mehr entfärbt wird. Darauf bringt man Filter samt Niederschlag in ein 600 ccm Becherglas, zerreißt das Filter mit Hilfe von zwei Glasstäben in der Flüssigkeit und setzt unter Erwärmen 20-30 ccm Schwefelsäure (1:1) zu. Nach dem Verdünnen auf 400 ccm titriert man die warme Lösung mit n/10 Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung.

Zur Bestimmung von Natriumhydroxyd und Soda versetzt man weitere 100 ccm obigen Filtrats nach dem Verdünnen mit dest. Wasser mit Phenolphthalein als Indikator und titriert zunächst mit n/10 Schwefelsäure bis zur Entfärbung und nach dem weiteren Zusatz von Methylorange bis zur Braunrotfärbung.

Berechnung:

$$I) 1 \text{ ccm } n/10 \text{ KMnO}_4 = 0,0037043 \text{ g Ca(OH)}_2$$

$$\text{Angewandt: } 10 \text{ g Kalk}/500 \text{ ccm}/100 \text{ ccm} = 2 \text{ g Kalk.}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \text{verbr. ccm } n/10 \text{ KMnO}_4 \cdot 0,0037043 \cdot 50 \%$$

II) Da man bei der Titration mit Methylorange nur die Hälfte der Soda titriert, hat man die Anzahl der bei dieser Titration verbrauchten ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu verdoppeln, um auf den Sodagehalt zu gelangen. Bei der Titration mit Phenolphthalein titriert man die andere Hälfte der Soda sowie die durch Hydroxyd bedingte Alkalität. Diese Alkalität wird durch NaOH und Ca(OH)<sub>2</sub> hervorgerufen. Da man nun die Alkalität und das Calcium mit n/10 Lösungen titriert und jeweils die gleichen Mengen anwendet, so ergibt sich der Gehalt an Natriumhydroxyd durch Subtraktion der für die Calciumbestimmung verbrauchten ccm KMnO<sub>4</sub>-Lösung sowie der ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Titration mit Methylorange von der Anzahl der bei der Titration mit Phenolphthalein verbrauchten ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$1 \text{ ccm } n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,0040005 \text{ g NaOH}$$

$$= 0,0052997 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

Ist also a Anzahl ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Phenolphthalein)

b " ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Methylorange)

c " ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> für Ca(OH)<sub>2</sub>,

so berechnet sich für

$$II) \text{ NaOH} = (a - b - c) \cdot 0,0040005 \cdot 50 \%$$

$$III) \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot b \cdot 0,0052997 \cdot 50 \%$$

Beispiel: I) Angewandt: 10 g Kalk/500 ccm/100 ccm = 2 g Kalk.

Verbraucht: .24,20 ccm n/10 KMnO<sub>4</sub>

$$\text{Ca(OH)}_2 = 24,20 \cdot 0,0037043 \cdot 50 = 4,482$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 4,48 \%$$

Zur Umrechnung auf CaO wird dieser Wert mit dem Faktor  $\frac{56,07}{74,09} = 0,7568$  (log. = 0,87897 -1) multipliziert.

$$\text{CaO} = 3,39 \%$$

II) Angewandt: 10 g Kalk/500 ccm/100 ccm = 2 g Kalk.

Verbraucht: 29,55 ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Phenolphthalein.)

1,20 ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Methylorange)

$$\text{NaOH} = (29,55 - 1,20 - 24,20) \cdot 0,0040005 \cdot 50 = 0,830$$

$$\text{NaOH} = 0,83 \%$$

$$\text{III) Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot 1,20 \cdot 0,0052997 \cdot 50 = 0,636$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,64 \%$$

3) Calciumcarbonat.

Genau 1 g der Durchschnittsprobe wird unter Erwärmen in verd. Salzsäure gelöst, worauf die Lösung in einen 500 ccm Meßkolben gespült und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Von dieser Auffüllung werden 50 ccm (= 0,1 g Kalk) mit etwa 150 ccm dest. Wasser versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht und in der Hitze mit einer siedenden Ammonoxalatlösung versetzt. Die Fällung von Calciumoxalat wird wie oben beschrieben weiter behandelt und das Calcium mit n/10 KMnO<sub>4</sub> titriert.

Berechnung: Da man hierbei sowohl den als Carbonat vorliegenden Kalk wie das Calciumhydroxyd bestimmt, kann man entweder so verfahren, daß man die verbrauchten ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> auf Carbonat umrechnet und dann die oben bestimmten äquivalente Menge Ca(OH)<sub>2</sub> subtrahiert. Oder man subtrahiert von der Anzahl verbrauchter ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> die entsprechende, zur Bestimmung von Ca(OH)<sub>2</sub> verbrauchten ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> und rechnet dann erst auf Calciumcarbonat um.

$$\text{a) } 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,0050035 \text{ g CaCO}_3$$

Angewandt: 1 g Kalk/500 ccm/50 ccm 0,1 g Kalk

$$\text{CaCO}_3 = \text{verbr. ccm } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4 \cdot 0,0050035 \cdot 1000 -$$

$$\text{gef. Ca(OH)}_2 \cdot 100,07 \%$$

$$\frac{\quad}{74,09}$$

b) Da man zur Gesamtcalciumbestimmung nur 0,1 g Kalk, zur Bestimmung von  $\text{Ca(OH)}_2$  aber 2 g angewandt hat, so entspricht die 0,05 fache Menge der für die  $\text{Ca(OH)}_2$ -bestimmung verbrauchten ccm n/10  $\text{KMnO}_4$ -lösung der Anzahl ccm n/10  $\text{KMnO}_4$ , die man bei Anwendung von 0,1 g Kalk zur Calciumhydroxybestimmung verbraucht hätte. Daher ist:

$$\text{CaCO}_3 = (\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 (\text{Ges. Ca}) - \text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 (\text{für Ca(OH)}_2) \cdot 0,05) \cdot 0,0050035 \cdot 1000 \%$$

Beispiel: a) Angewandt: 1 g Kalk/500 ccm/50 ccm = 0,1 g Kalk

Verbraucht: 13,25 ccm n/10  $\text{KMnO}_4$  (für Ges. Ca)

$$\text{CaCO}_3 = 13,25 \cdot 0,0050035 \cdot 1000 - \frac{4,48 \cdot 100,07}{74,09} =$$

$$66,30 - 6,05 = 60,25$$

$$\text{CaCO}_3 = 60,25 \%$$

b) Angewandt: 1 g Kalk/500 ccm/50 ccm = 0,1 g Kalk.

Verbraucht: 13,25 ccm n/10  $\text{KMnO}_4$  (für Ges. Ca)

Verbraucht: 24,20 ccm n/10  $\text{KMnO}_4$   
(für  $\text{Ca(OH)}_2$  bei 2 g Kalk s.o.)

$$\text{CaCO}_3 = (13,25 - 24,20 \cdot 0,05) \cdot 0,0050035 \cdot 1000$$

$$= (13,25 - 1,20) \cdot 0,0050035 \cdot 1000$$

$$= 12,05 \cdot 0,0050035 \cdot 1000$$

$$= 60,29$$

$$\text{CaCO}_3 = 60,29 \%$$

Die Analyse des Abfallkalks ergab in obigem Beispiel folgende Werte:

$\text{H}_2\text{O}$	=	33,63 %
$\text{Ca(OH)}_2$	=	4,48 % = 3,39 % CaO
NaOH	=	0,83 %
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	=	0,64 %
$\text{CaCO}_3$	=	60,29 %
		99,87 %

Anm. Bei Anwesenheit größerer Eisenmengen verfährt man folgendermaßen:

Beim Lösen des Abfallkalks setzt man zur Oxydation des Eisens zweckmäßig einige Tropfen konz. Salpetersäure hinzu und verfährt dann wie folgt: Man pipettiert 100 ccm

des Filtrats, säuert mit verd. Salzsäure an und kocht unter Zusatz von einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  auf. Nach dem Zusatz von Ammoniak filtriert man, wenn es sich um größere Mengen von Eisenhydroxyd handelt, dieses ab.

Entsprechend verfährt man bei der Bestimmung des Gesamtcalciums.

-----