

3. Gemahlener Kalkstein: (Calciumcarbonat)

1. Wasserbestimmung:

20 g des Kalksteinmehls werden in einem flachen Porzellanschälchen (Ø 70 mm, Höhe 20 mm) 2 Stunden im Trockenschrank bei 105 - 110° getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem vorhandenen Wassergehalt.

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

Beispiel: Einwage 20 g.

Schälchen + 20 g Masse vor dem Trocknen	43,5875 g
" " " nach " "	43,5667 g
<hr/>	
Gewichtsverlust = Wasser =	0,0208 g
<hr/>	
$H_2O = \frac{0,0208 \cdot 100}{20}$	= 0,104
$H_2O =$	0,10 %

2. Bestimmung des unlöslichen Rückstandes sowie von Eisen und Aluminium.

2 g Kalkstein werden mit konz. Salzsäure vorsichtig übergossen und im Platin - oder Porzellantiegel zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, worauf die ungelöst bleibenden Anteile (Kieselsäure, Sand u.s.w.) abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters gewogen werden.

Berechnung:

Unlösl. Rückstand = gef. Rückst. in g · 50 %

Beispiel: Angewandt: 2 g Kalkstein.

Gefunden: 0,0235 g Unlösl. Rückst.

Unlösl. Rückstand:  $0,0235 \cdot 50 = 1,175 \%$

Unlösl. Rückstand = 1,18 %

Das salzsaure Filtrat des Rückstandes wird in der Siedehitze mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure (zur Oxydation des Eisens) versetzt, worauf Eisen + Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyde ausgefällt, filtriert, mit dest.-Wasser ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters gewogen werden.

Zur Trennung des Eisens von Aluminium wird der zweckmäßig im Platintiegel veraschte Rückstand beider Oxyde mit Natrium-Kaliumcarbonat aufgeschlossen und das Eisen nach

- 2 -

dem Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure und der Reduktion mit chem. reinem Zink oder mit Zinnchlorürlösung mittels n/10  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert.

$$\text{Brechnung: } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = A = \frac{\text{gef. Oxyde in g} \cdot 100}{\text{Einwage}} \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,007984 \cdot 100}{\text{Einwage}} \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = A - \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \%$$

Beispiel: Angewandt: 2 g Kalkstein.

Gefunden: 0,0075 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Verbraucht: 0,88 ccm n/10  $\text{KMnO}_4$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0075 \cdot 100}{2} = 0,38$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = A = 0,38 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,88 \cdot 0,007984 \cdot 100}{2} = 0,351$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,351 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,38 - 0,35 = 0,03$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,03 \%$$

### 3. Bestimmung des Gehaltes an Calciumcarbonat.

#### a) Nach der oxydimetrischen Methode.

Genau 2 g Kalkstein werden in einem 500 ccm Messkolben mit einigen ccm reiner konz. Salzsäure zersetzt, worauf mit dest.-Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Von dieser Auffüllung werden 50 ccm (entspr. 0,2 g Kalkstein) pipettiert, mit etwas dest.-Wasser verdünnt und nach Zusatz von Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion in der Siedehitze mit Ammonoxalat versetzt. Nach einiger Zeit hat sich der anfangs sehr feinkörnige Niederschlag von Calciumoxalat in eine grobkristalline Form verwandelt, worauf er filtriert und mit heissem Wasser solange gewaschen wird, bis eine Probe des Filtrats durch einen Tropfen Permanganatlösung nicht mehr entfärbt wird. Darauf bringt man Filter samt Niederschlag in ein 500 ccm Becherglas mit etwa 400 ccm dest.-Wasser, zerreißt das Filter mit Hilfe von zwei Glasstäben in der Flüssigkeit, setzt unter Erwärmen (40 - 50°) 20 - 30 ccm Schwefelsäure (1:1) zu und titriert die warme Lösung mit n/10 Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung.

Berechnung: 1 ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0050035 g CaCO<sub>3</sub>  

$$\text{CaCO}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,0050035 \cdot 100}{\text{angew. Menge Kalkstein}} \%$$

Beispiel: Angewandt: 2 g/500/50 ccm = 0,2 g  
 Verbraucht: 39,35 ccm n/10 KMnO<sub>4</sub>  

$$\text{CaCO}_3 = \frac{39,35 \cdot 0,0050035 \cdot 100}{0,2} = 98,44$$
  

$$\text{CaCO}_3 = 98,44 \%$$

b) Nach der alkalimetrischen Methode.

10 g (genau gewogen) Kalkstein werden in einem 500 ccm Messkolben mit 250 ccm n/1 Salzsäure (genau gemessen) versetzt und auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mäßig erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird mit dest.-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, wobei beim Umschütteln besonders vorsichtig verfahren werden muß, da dabei leicht ein Übersäumen eintreten kann, wenn die Kohlensäure noch nicht restlos entwichen ist.

Man titriert jetzt in 100 ccm dieser Auffüllung (entspr. 2 g Kalkstein), die durch das Verdünnen einer n/2 Salzsäure entspricht, die nicht umgesetzte Salzsäure mit n/1 Natronlauge und Methylorange als Indikator bis zum Farbumschlag zurück.

Berechnung: 1 ccm HCl n/1 = 0,050035 g CaCO<sub>3</sub>  
 Vorgelegt: 50 ccm n/1 HCl.  
 Zurücktitriert: a ccm n/1 NaOH.  
 Verbraucht: 50 - a = b ccm n/1 HCl.  

$$\text{CaCO}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/1 HCl} \cdot 0,050035 \cdot 100}{\text{angew. Menge Kalkstein}} \%$$

Beispiel: Angewandt: 10 g/500/100ccm = 2 g Kalkstein  
 Vorgelegt: 50,00 ccm n/1 HCl  
 Zurücktitriert: 10,52 ccm n/1 NaOH  
 Verbraucht: 39,48 ccm n/1 HCl  

$$\text{CaCO}_3 = \frac{39,48 \cdot 0,050035 \cdot 100}{2} = 98,77$$
  

$$\text{CaCO}_3 = 98,77 \%$$

Anm. Während man nach der oxydimetrischen Methode den Calciumcarbonatgehalt, sofern das Calcium als Carbonat vorliegt, ermittelt, erfährt man nach der alkalimetrischen Methode nur den Gehalt an Carbonaten. In diesem Falle wird man also, wenn der Kalk MgCO<sub>3</sub> enthält, nach beiden Methoden abweichende Ergebnisse erhalten.

4. Bestimmung des Gehalts an Calciumoxyd.

50 g Kalkstein werden im 500 ccm Messkolben mit etwa 200 ccm Wasser 10 Minuten lang gut durchgeschüttelt, worauf mit dest.-Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Nach dem Absetzenlassen filtriert man durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben und titriert 250 ccm des Filtrats (entspr. 25 g Kalkstein) unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit n/10 Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Tritt auf Zusatz von Phenolphthalein keine Rotfärbung ein, so ist kein Hydroxyd vorhanden.

Berechnung: 1 ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,0028035 g CaO  
CaO =  $\frac{\text{Verbr. ccm n/10 H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,0028035 \cdot 100}{\text{angew. Menge Kalkstein}}$  %

Beispiel: Angewandt: 50 g/500/250 ccm = 25 g. Kalkstein  
Verbraucht: 1,07 ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
~~CaO =  $\frac{1,07 \cdot 0,0028035 \cdot 100}{25}$  = 0,012~~  
CaO = 0,012 %