

4. Gebrannter Kalk.

1. Bestimmung des Gesamtkalks.

10 g der mehlfein gemörserten Durchschnittsprobe des Kalks werden in einem Becherglas in etwa 50 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von einigen ccm konz. Salpetersäure (zur Oxydation des Eisens) unter Erwärmen gelöst, worauf die Lösung in einen 1 Ltr.-Messkolben übergeführt und dieser mit dest.-Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Von dieser Lösung werden 100 ccm (1 g Kalk) herauspipettiert und in einem 500 ccm Messkolben mit dest.-Wasser bis zur Marke verdünnt. 50 ccm dieser Lösung, entsprechend 0,1 g Kalk, verdünnt man jetzt mit dest.-Wasser auf etwa 200 ccm, macht schwach ammoniakalisch und fällt das Calcium in der Hitze mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat. Nach einiger Zeit hat sich der anfangs sehr feinkörnige Niederschlag von Calciumoxalat in eine grobkristalline Form verwandelt, worauf er abfiltriert und mit heissem Wasser solange ausgewaschen wird, bis eine Probe des Filtrats durch einen Tropfen Permanganatlösung nicht mehr entfärbt wird. Darauf bringt man den Niederschlag samt Filter in ein 600 ccm Becherglas, zerreißt das Filter mit Hilfe von 2 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.

Berechnung: 1 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,0028035 g CaO.

$$CaO = \frac{\text{verbr. ccm n/10 } KMnO_4 \cdot 0,0028035 \cdot 100}{\text{Einwage}} \%$$

Beispiel: Angewandt: 10 g/1000ccm/100/500/50 = 0,1 g.

Verbraucht: 34,79 ccm n/10 $KMnO_4$.

$$CaO = \frac{34,79 \cdot 0,0028035 \cdot 100}{0,1} = 97,53 \%$$

$$CaO = 97,53 \%$$

=====

Im allgemeinen wird man sich mit diesem Untersuchungsbefund begnügen. Bei genaueren Untersuchungen ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Kalk noch Verunreinigungen in Form von Kieselsäure (Sand), Eisen, Calciumcarbonat und etwas Wasser (als $Ca(OH)_2$) enthalten kann. In diesem Falle verfährt man folgendermaßen:

2. Unlöslicher Rückstand und Eisen.

20 g Kalk werden mit etwa 50 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von einigen ccm konz. Salpetersäure auf dem Sandbad zunächst zur Trockene gebracht und dann einige Zeit weiter erhitzt, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure wird der ungelöste Anteil abfiltriert, mit dest.-Wasser ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters gewogen.

Berechnung: Unlös. Rückst. = $\frac{\text{gef. Menge} \cdot 100}{\text{Einwage}} = \%$

Beispiel: Angewandt: 20 g Kalk, gef. Rückstand: 0,0905 g.

Unlös. Rückst. = $\frac{0,0905 \cdot 100}{20} = 0,4525$

Unlös. Rückstand = 0,45 %

Im Filtrat wird das Eisen durch Ammoniak gefällt und in der bekannten Weise mittels Permanganat titrimetrisch bestimmt.

Berechnung: 1 ccm n/10 KMnO₄ = 0,005584 g Fe

= 0,007984 g Fe₂O₃

Fe = $\frac{\text{verbr. ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,005584 \cdot 100}{\text{Einwage}} = \%$

Beispiel: Angewandt: 20 g Kalk, verbr.: 13,15 ccm n/10 KMnO₄

Fe = $\frac{13,15 \cdot 0,005584 \cdot 100}{20} = 0,367$

Fe = 0,37 % = 0,53 % Fe₂O₃.

3. Bestimmung des Glühverlustes bzw. des Gehalts an Wasser und Kohlensäure.

Da man das chemisch gebundene Wasser (als Ca(OH)₂) nicht durch Erhitzen des Kalks auf 105° C. austreiben kann, andererseits aber beim Glühen ausser Wasser auch Kohlendioxyd entweicht, so verfährt man bei genauen Untersuchungen so, daß man 10 g des Kalks in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (oder Quarz o.a.) schwach glüht, wobei ^{man} einen sorgfältig getrockneten und von Kohlensäure befreiten Luft- oder Stickstoffstrom hindurchleitet und die entweichenden Gase durch ein Chlorcalciumrohr (für H₂O) und zwei nachgeschaltete Natronkalkrohre (für CO₂) führt. Die Gewichtszunahme der Röhren ergibt den Gehalt an Wasser bzw. Kohlendioxyd. Man rechnet die Kohlensäure dann auf Calciumcarbonat um und subtrahiert eine dem Carbonat

Äquivalente Menge Calciumoxyd von dem oben oxydimetrisch bestimmten Gesamtoxyd.

Berechnung: 44,000 g CO₂ = 100,07 g CaCO₃
 18,016 g H₂O = 74,09 g Ca(OH)₂
 100,07 g CaCO₃ = 56,07 g CaO
 74,09 g Ca(OH)₂ = 56,07 g CaO

$$\text{CaCO}_3 = \frac{\text{gef. CO}_2 \cdot 100,07 \cdot 100}{44 \cdot \text{angew. Menge Kalk}} \%$$

$$\text{Äquiv. CaO} = \frac{\text{gef. CaCO}_3 \% \cdot 56,07}{100,07} \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{gef. H}_2\text{O} \cdot 100}{18,016} \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{\text{gef. H}_2\text{O} \cdot 74,09 \cdot 100}{\text{angew. Menge Kalk} \cdot 18,016} \%$$

Beispiel: Angewandt: 10,0 g Kalk.
 Gefunden: 97,53 % Ges. CaO (oxydimetrisch).

| | |
|--|---|
| CaCl ₂ -Röhrchen nach dem Versuch | 39,5798 g |
| " " vor " " | 39,5379 " |
| Gewichtszunahme = H ₂ O = | 0,0419 g |
| 1. Natronkalk- Röhrchen nach dem Versuch | 35,4701 g |
| " " vor " " | 35,3798 " |
| Gewichtszunahme = CO ₂ = | 0,0903 g |
| 2. Natronkalk- Röhrchen nach dem Versuch | 36,0108 g |
| " " vor " " | 36,0052 " |
| Gewichtszunahme = CO ₂ = | 0,0056 g |
| Demnach gefunden: | 0,0419 g H ₂ O |
| " " - 0,0903 + 0,0056 = | 0,0959 g CO ₂ |
| CaCO ₃ = | $\frac{0,0959 \cdot 100,07 \cdot 100}{44,000 \cdot 10} = 2,181$ |
| CaCO ₃ = | 2,18 % |

Die der gefundenen Menge CaCO₃ äquivalente Menge CaO ist:

$$\frac{2,18 \cdot 56,07}{100,07} = 1,222. \text{ Äquiv. Menge CaO} = 1,22 \%$$

Demnach: CaO = $\frac{97,53 - 1,22}{100} = 96,31 \%$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{0,0419 \cdot 74,09 \cdot 100}{18,016 \cdot 10} = 1,723$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 1,72 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{0,0419 \cdot 100}{18} = 0,419$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,42 \%$$

Durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{56,07}{74,09}$ erhält man die dem gefundenen Ca(OH)_2 äquivalente Menge CaO .

$$\text{CaO} = \frac{1,72 \cdot 56,07}{74,09} = 1,304$$

$$\underline{\text{äquiv. Menge CaO} = 1,30 \%}$$

$$\text{Reines CaO} = 96,31 - 1,30 = 95,01 \%$$

Im obigen Beispiel erhält man demnach als Endergebnis:

| | | | | | | |
|--------------------------------|---|---------|---------------|--------------------------------|--------|---------|
| CaO | = | 95,01 % | oder | CaO | = | 96,31 % |
| CaCO ₃ | = | 2,18 % | " | CaCO ₃ | = | 2,18 % |
| Ca(OH) ₂ | = | 1,72 % | " | H ₂ O | = | 0,42 % |
| unl. Rückst. | = | 0,45 % | "unl. Rückst. | = | 0,45 % | |
| Fe ₂ O ₃ | = | 0,53 % | " | Fe ₂ O ₃ | = | 0,53 % |

=====