

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
Übungen im Experimentalvortrag für Studierende des Lehramts
Leitung: Dr. J. Butenuth, Dr. E. Gerstner, Prof. H. Perst

Skriptum zum Thema

Kalk

von Rudolf Biehler, vorgetragen am 25.06.98

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	S. 3
2. Allgemeines.....	S. 5
<i>Versuch 1: Unterscheidung von Calcit und Aragonit</i>	
3. Der natürliche Kalkkreislauf.....	S. 8
<i>Versuch 2: Umwandlung von Carbonat in Hydrogencarbonat</i>	
<i>Versuch 3: Härte des Wassers</i>	
4. Der technische Kalkkreislauf.....	S. 14
<i>Versuch 4: Der technische Kalkkreislauf</i>	
<i>Demonstration 1: Kalkmörtel - ein Luftmörtel</i>	
<i>Demonstration 2: Zement - ein Wassermörtel</i>	
5. Geschichte.....	S. 23
6. Verwendung.....	S. 24
<i>Versuch 5: Herstellung von Porenbeton</i>	
<i>Versuch 6: Darstellung einer Zuckerlösung aus Apfelsaft</i>	
<i>Demonstration 3: Herstellung eines Glases</i>	
7. Literatur.....	S. 37

EINLEITUNG

Donald Duck antwortete auf die Frage des Schulrates „Was ist ein Eisberg?“ „Vanilleeis, Schokoladeneis und Sahne!“ „Letzte Frage! Nenne mir die fünf Erdteile!“ „Sand, Steine, Wasser, Kalk und Würmer“. Auch wenn die Antwort nicht korrekt ist, so ist Kalk doch Bestandteil der Erdkruste und ist das wichtigste Sedimentgestein (Ablagerungsgestein) organischen Ursprungs.

Aus unserem Alltag ist Kalk nicht wegzudenken, er ist in der Eisen- und Stahlindustrie zu Hause, die Industrialisierung wäre ohne Kalk wohl nicht möglich gewesen.

ALLGEMEINES

Unter “**Kalk**” versteht man im allgemeinen Sprachgebrauch drei verschiedene Verbindungen:

- **Branntkalk** CaO (Ätzkalk, Weißfeinkalk) ist ein weißer (durch Verunreinigungen verfärbter) kristalliner Festkörper mit (kubisch-flächenzentrierter) NaCl -Struktur. Der Schmelzpunkt beträgt 2587°C .
- **Löschkalk** Ca(OH)_2 (Kalkhydrat, Weißkalkhydrat) ist ein weißes, staubiges, amorph erscheinendes Pulver von Mikrokristallen. Sie kristallisieren ditrigonal-skalenoedrisch (Schichtgitter vom CdJ_2 -Typ). **Kalkwasser** ist eine gesättigte Lösung von Ca(OH)_2 in Wasser (1,26g/L bei 20°C). **Kalkmilch** eine Suspension von Ca(OH)_2 in Wasser.
- **Kalkstein** CaCO_3 (Kohlensaurer Kalk) kommt in drei verschiedenen Modifikationen in der Natur vor.

Der rhombisch kristallisierte **Vaterit** spielt bei der Mineralisation organischer Materie eine Rolle. Er kommt beispielsweise in Gallensteinen vor. Bei Temperaturen $>60^\circ\text{C}$ wandelt er sich in Aragonit, bei Temperaturen $<60^\circ\text{C}$ in Calcit um. Er ist wohl nur bei tieferen Temperaturen beständig.

Der rhombisch kristallisierte **Aragonit** bildet radialstrahlige bis büschelige Aggregate aus spitzpyramidalen Nadeln. Es fällt aus einer wässrigen Lösung $>30^\circ\text{C}$ aus. Das Exoskelett von Cephalopoden, Hydrozoa, Korallen u.a., die Perlmutterhaut von Muscheln besteht aus Aragonit.

Er ist ebenfalls metastabil und wandelt sich bei Temperaturen $>400^{\circ}\text{C}$ in Calcit um. Aragonit ist somit selten gesteinsbildend.

Calcit (Kalkspat) kristallisiert rhomboedrisch. Er ist das formenreichste Mineral überhaupt, es sind mehr als 1000 Flächenkombinationen bekannt. Neben dem Vorherrschen einfacher Formen lassen sich vier wichtige Trachten (Kristalle) unterscheiden: rhomboedrische, prismatische, tafelige und skalenoedrische Ausbildungen. Kalkspat ist ein farbloses, durch Verunreinigungen verfärbtes Sedimentgestein und kommt in verschiedenen Modifikationen vor:

- locker-pulvrige Kreide
- dichter, vorwiegend aus Muschelschalen bestehender Muschelkalk
- grobkörniger, fester Marmor
- schwammartig-poröser Travertin (Kalktuff)
- Tropfsteine in Höhlen (Stalagmiten und Stalaktiten) zeigen glatte, gerundete Oberflächen u. eine konzentrisch-radialstrahlige Struktur
- Doppelspat, der das Phänomen der Doppelbrechung zeigt
- Kalkstein mit \pm starken Verunreinigungen an Ton (Mergel)
- Mg-haltiger Calcit (das Mischkristall $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ bezeichnet man als Dolomit) und viele mehr...

Versuch 1: Unterscheidung von Calcit und Aragonit

Geräte:

2 Demonstrationsreagenzgläser

Chemikalien:

Calcit, Aragonit, MnSO_4 , AgNO_3 , NaOH (2 mol/L)

Durchführung:

Das CaCO_3 der Chemikaliensammlung ist Calcit, Aragonit erhält man durch Versetzen einer heißen CaCl_2 -Lösung mit einer Na_2CO_3 -Lösung, es fällt Aragonit aus, das abfiltriert und getrocknet werden kann.

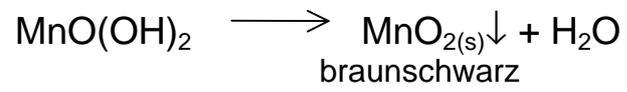
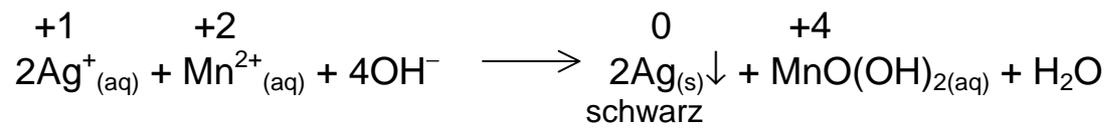
Herstellung der Feiglschen Lösung: 5,8 g MnSO_4 und 0,5 g AgNO_3 in 50 ml H_2O lösen und aufkochen lassen, die Trübung nach Erkalten abfiltrieren. Durch Zugabe von 1-2 Tropfen NaOH fällt elementares Silber und Braunstein aus, das Präzipitat wird abfiltriert. Die Lösung ist in einer dunklen Flasche aufzubewahren.

Man setzt jeweils einer Calcit- und Aragonit-Probe 5 ml Feiglsche Lösung zu.

Beobachtung und Deutung:

Die Aragonit-Probe färbt sich bereits nach 2 min gräulich-schwarz, während die Calcit-Probe weiß bleibt und erst nach einer Stunde gräulich wird. Die **Gitterenergien** und damit die Löslichkeit der beiden Kristallisationsformen sind unterschiedlich hoch. Aragonit löst sich besser, die dadurch in Lösung tretenden Hydroxidionen bewirken ein Ausfallen von Silber und Braunstein:





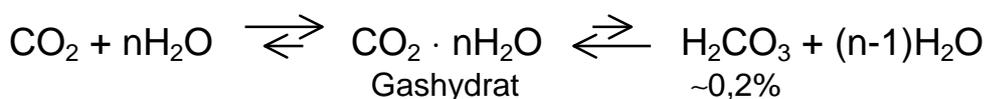
DER NATÜRLICHE KALKKREISLAUF

Calcit tritt gesteinsbildend in nahezu allen geologischen Formationen seit dem jüngeren Präkambrium auf. Kalkgesteine beteiligen sich zu etwa 0,25% am Aufbau der äußeren Erdkruste und bilden das dritthäufigste **Sedimentgestein** nach Tonschiefern und Sandsteinen.

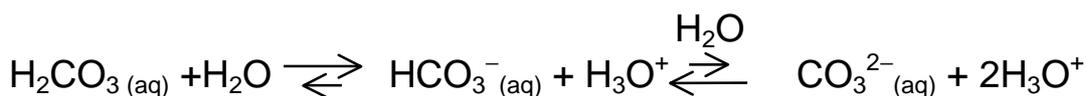
Ein Sedimentgestein (Ablagerungsgestein) kann auf drei verschiedenen Wegen entstehen: organogen, chemisch-physikalisch und klastisch.

Die **organogene Entstehung** beruht darauf, daß viele Lebewesen ihre Schalen und Gerüste aus CaCO_3 aufbauen (Biomineralisation, Calcifizierung), nach dem Tod der Organismen sinken die Überreste zu Boden und bilden nach Verwesung der organischen Bestandteile auf dem Meeresgrund (mächtige) Sedimente

Bei der **chemisch-physikalischen Entstehung** ist das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 (Calcit) ($[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{mol}^2/\text{L}^2$) und das Kohlendioxid der Luft und des Bodens von entscheidender Bedeutung. Kohlendioxid kann sich mit Wasser zur Kohlensäure verbinden



und dissoziieren:



In mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser geht Calcit bei Raumtemperatur mit 0,85 g/l, bei 0° sogar mit 1,56 g/l unter Bildung von Calciumhydrogencarbonat in Lösung:



Beim Erwärmen verschiebt sich das Gleichgewicht nach links, wobei CaCO_3 ausfällt.

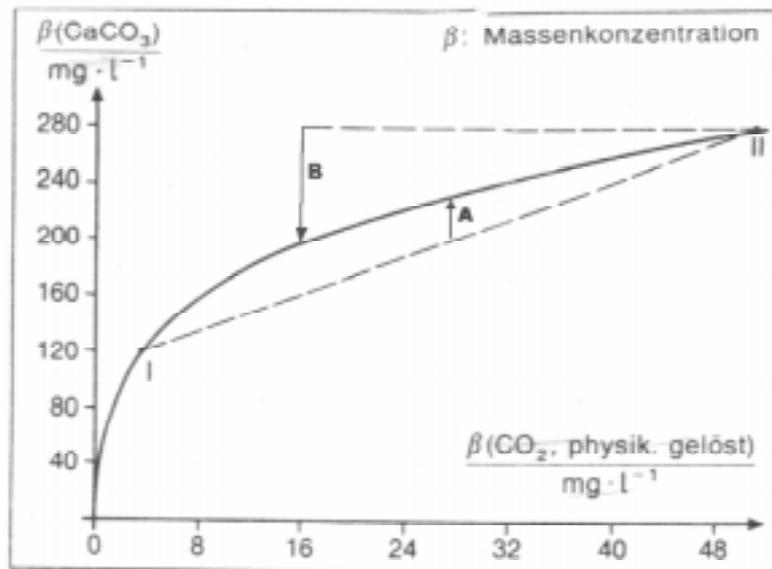
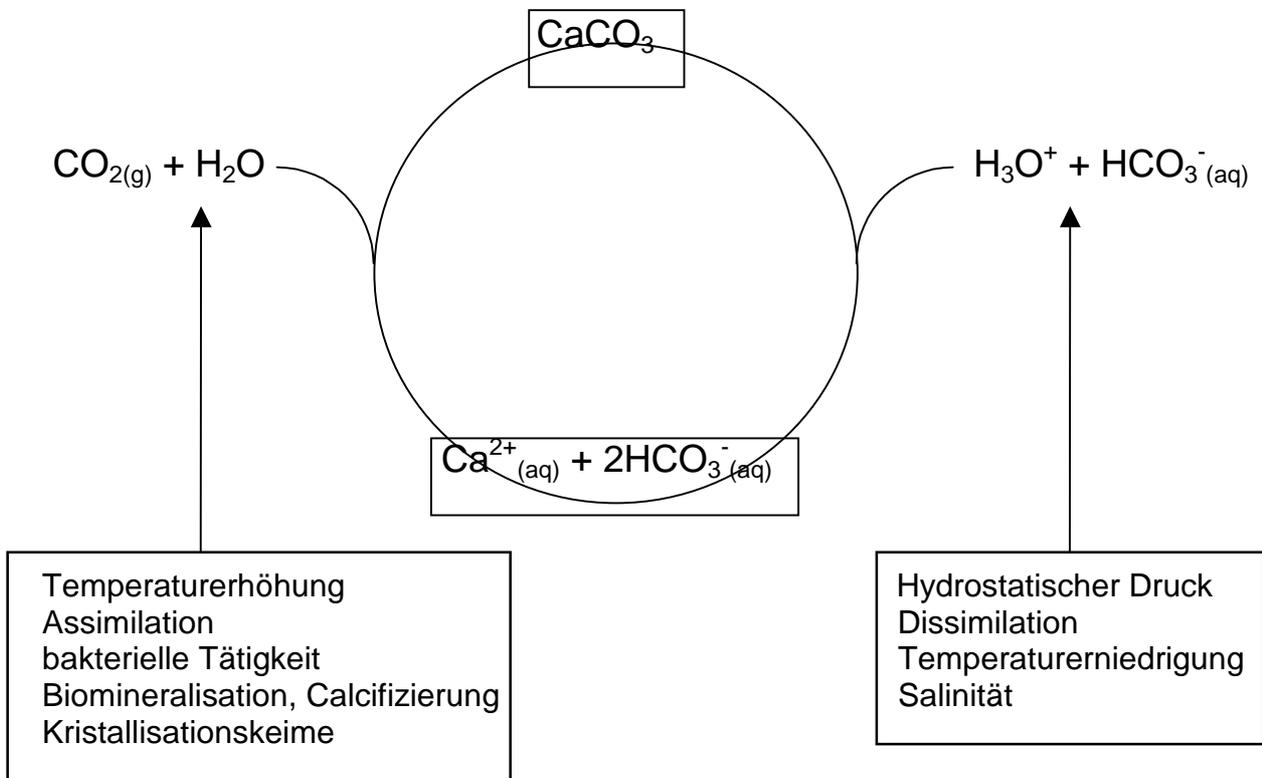


Abb. 1: A: Fällung von CaCO_3 , B: Theorie der Mischungskorrosion

Unter **klastischer Entstehung** versteht man eine Umlagerung/Verformung von organogen oder chemisch-physikalisch entstandenen Kalksteinaggregaten.

Die Diagenese ist eine Neukristallisation der primären Gesteinsstruktur, worunter auch die Dolomitisierung fällt.

Der natürliche Kalkkreislauf:



Beispiel:

Kalkstein kann durch Hydrogencarbonat unter Bildung des leichter löslichen Calciumbicarbonat aufgelöst werden. Durch Dissimilation wird mehr Kohlendioxid freigesetzt, folglich wird auch mehr Hydrogencarbonat gebildet. Entzieht man der Lösung Kohlendioxid durch Assimilation, so wird es durch den Zerfall des Hydrogencarbonats nachgebildet, wobei gleichzeitig Kalkstein ausfällt. Dieser Vorgang wird durch Erwärmen des Wassers noch beschleunigt. Der Kalkstein lagert sich hier direkt auf den Blättern der Pflanzen ab.

Versuch 2: Umwandlung von Carbonat in Hydrogencarbonat

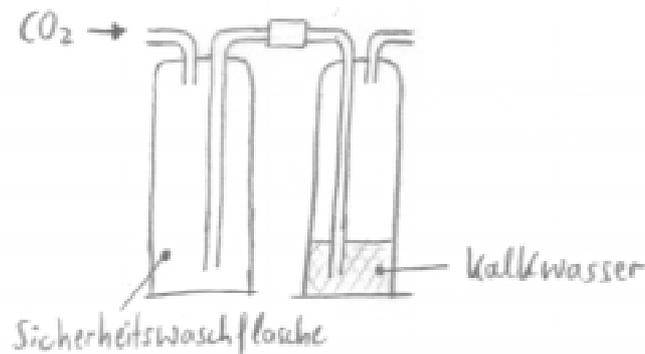
Geräte:

2 Waschflaschen, Schlauchverbindungen

Chemikalien:

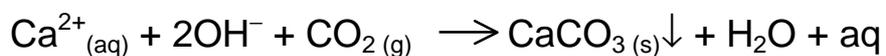
Kalkwasser, CO₂ aus der Flasche

Versuchsaufbau:

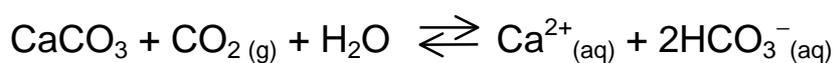


Durchführung und Beobachtung:

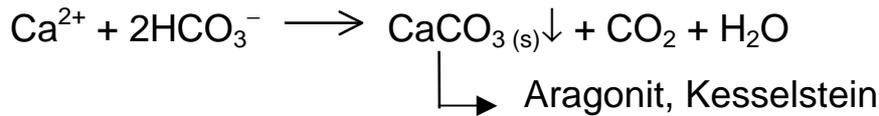
Man leitet einen lebhaften Kohlendioxidstrom in das Kalkwasser, es fällt CaCO₃ aus:



Leitet man weiter CO₂ ein, so löst sich der Kalkstein wieder auf:



Erhitzt man die Lösung, so verschiebt sich das Gleichgewicht wieder nach links:



Es fällt wieder Aragonit aus, der im Volksmund als **Kesselstein** bezeichnet wird. Das Leitungswasser enthält sogenannte **Härtebildner**, hierunter versteht man Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Salze, die vom versickernden Wasser aus dem Boden gelöst worden sind. Man unterscheidet zwischen **temporäre Härte** (Carbonathärte), die durch Kochen des Wassers entfernt werden kann, und **permanente Härte** (bleibende Härte: Sulfat- und Chlorid-Salze, die nicht durch Kochen der Lösung ausfallen). Zur Bezeichnung der Güte eines Wassers benutzt man den **Härtegrad** °d (früher °dH). 1°d entspricht 0,18mmol Erdalkaliionen/L (zum Beispiel 7,21mg Ca^{2+} /L).

Tab. 1: Bezeichnung von Wasser

Bezeichnung	weich	mittelhart	hart	sehr hart
Härtegrad	d<7°	7-14°d	14-21°d	>21°d
mmol/L	<1,3	1,3-2,5	2,5-3,8	>3,8

Versuch 3: Härte des Wassers

Geräte:

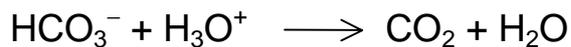
Magnetrührer, Erlenmeyerkolben (300 mL, breit), Rührfisch, Bürette (50 mL), Becherglas (600 mL), Vollpipette (50 mL), Pelusball

Chemikalien:

HCl (0,05 mol/L), Methylorange, Leitungswasser

Durchführung:

Man läßt Leitungswasser eine Zeit lang laufen, füllt dann das Becherglas (nicht sprudelnd einlaufen lassen) und mißt in den Erlenmyerkolben 100 ml ab. Man fügt 3 Tropfen Methylorange zu und titriert gegen Salzsäure bis zum Umschlag von gelb nach rot.

**Auswertung** (Bestimmung der Carbonathärte):

$$1 \text{ mol H}_3\text{O}^+ = 1 \text{ mol HCO}_3^- = 0,5 \text{ mol Ca}^{2+}$$

$$1 \text{ mL } 0,05 \text{ M HCl} = 0,025 \text{ mmol Ca}^{2+}/100 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow 0,25 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{L} = 1,4^\circ\text{d}$$

Bei einer 100 mL Wasserprobe entspricht zum Beispiel der Verbrauch von 4 mL 0,05 M Salzsäure einem Gehalt von 1 mmol $\text{Ca}^{2+}/\text{L} = 5,6^\circ\text{d}$.

Tab. 2: Härte des Wassers auf den Lahnbergen

	Theoretischer Wert (Stadtwerke Marburg)	Ø eigene Titrationen
Gesamthärte	7,9°d	7,78°d
Carbonathärte	5,6°d	5,9°d

TECHNISCHER KALKKREISLAUF

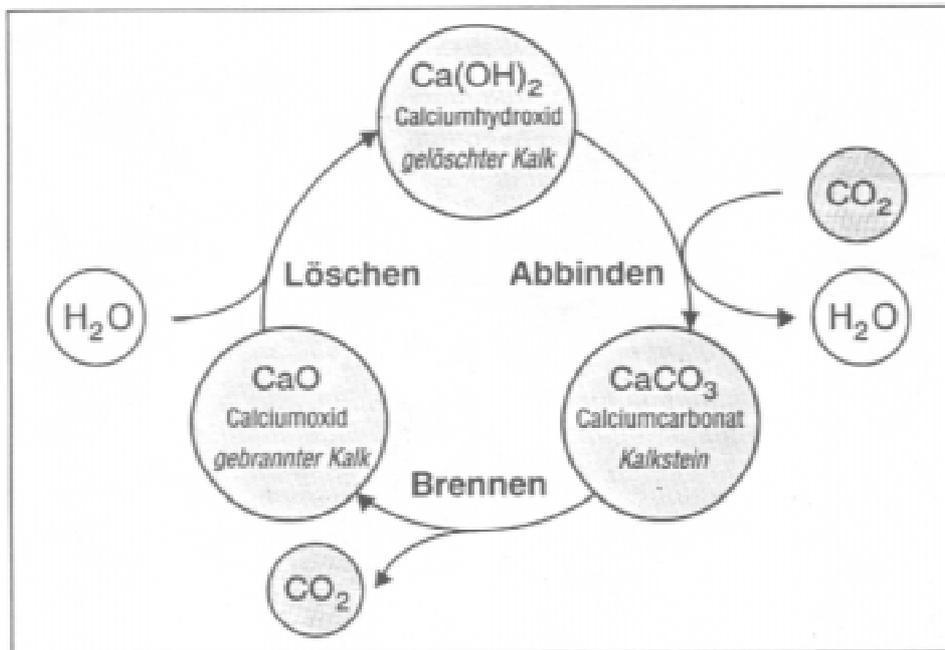


Abb. 2: Der technische Kalkkreislauf

Kalkbrennen: Die Herstellung hochwertiger Brannt-Kalke geschieht industriell mit hochwertigen Kalksteinen, die heute stets über 95%, häufig sogar 97–98% CaCO_3 und generell nicht mehr als 2–4% MgCO_3 , 1% Al_2O_3 Fe_2O_3 , 1–2% SiO_2 und 0,5% S enthalten.

Der Brennvorgang ist eine endotherme Reaktion ($\Delta H = +178,4\text{kJ/mol}$). In der Industrie werden Schachtofen und Drehöfen verwendet. Der Drehofen benötigt einen höheren Energiebedarf als der Schachtofen, hat dem gegenüber aber folgende Vorteile:

- es kann feinkörniger Kalkstein bis herab zu $\ll 10\text{mm}$ verarbeitet werden
- durch die Drehbewegung wird das Brenngut ständig durchmischt, was zur einem gleichmäßigen Brennvorgang führt (Verhinderung der Versinterung)

- der Brennvorgang kann beobachtet werden, die Möglichkeit nachzuregeln ist gegeben

Man unterscheidet **Weichbrannt** (900-1000°C) und **Hartbrannt** (bis 1400°C). Bei gleicher Verweilzeit im Ofen bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Vergrößerung der CaO-Kristalle sowie eine Abnahme der Oberfläche und der Porosität.

Nach dem Brennen sieht das Calciumoxid infolge der oben genannten Verunreinigungen weißgrau, grau, gelblich, graugrün oder bräunlich aus.

Kalklöschen: Unter Kalklöschen versteht man die exotherme Reaktion Calciumoxids mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid ($\Delta H = -65,5 \text{ kJ/mol}$). Die Reaktion soll über ein metastabiles Zwischenprodukt $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führen.

Die Bezeichnung „Löschen“ bezieht sich auf die starke Wärmeentwicklung, die zur einer teilweisen Verdampfung des eingesetzten Wassers führt. Industriell wird neben dem seltenen Drucklöschen das Trockenlöschen durchgeführt, es wird so viel Wasser zugesetzt, so daß als Endprodukt ein trockenes Pulver mit geringer Restfeuchtigkeit entsteht.

Weichgebrannter Kalk löscht schneller ab als hartgebrannter. Aufgrund der Porosität des Weichbranntes nimmt das Volumen beim Löschvorgang kaum zu, beim Hartbrannt dagegen bis zum 2,5-fachen Volumen. Unsauber abgelöschter Kalk kann im Bauwesen demnach zu Schäden führen.

Erhärten: Löschkalk bildet mit CO_2 Kalkstein (Carbonatisierung), die Verwachsungen und Verfilzungen der gebildeten Kristalle bestimmen die Festigkeit des abgebundenen Kalksteins. Die **Carbonatisierung** findet nur bei Anwesenheit von Wasser statt. Fehlt das Mörtelwasser, so kann sich das Kohlendioxid der Luft nicht darin lösen und kann vom Löschkalk

nicht aufgenommen werden. In dicken mittelalterlichen Mauern findet man im Inneren mangels Luftzutritt noch nicht abgebundenen Kalkmörtel.

Das Erhärten ist mit Wasserausscheidung verbunden, Wände in Neubauten „schwitzen“.

Versuch 4: Der technische Kalkkreislauf

a) **Kalkbrennen** (Thermische Dissoziation von CaCO_3):

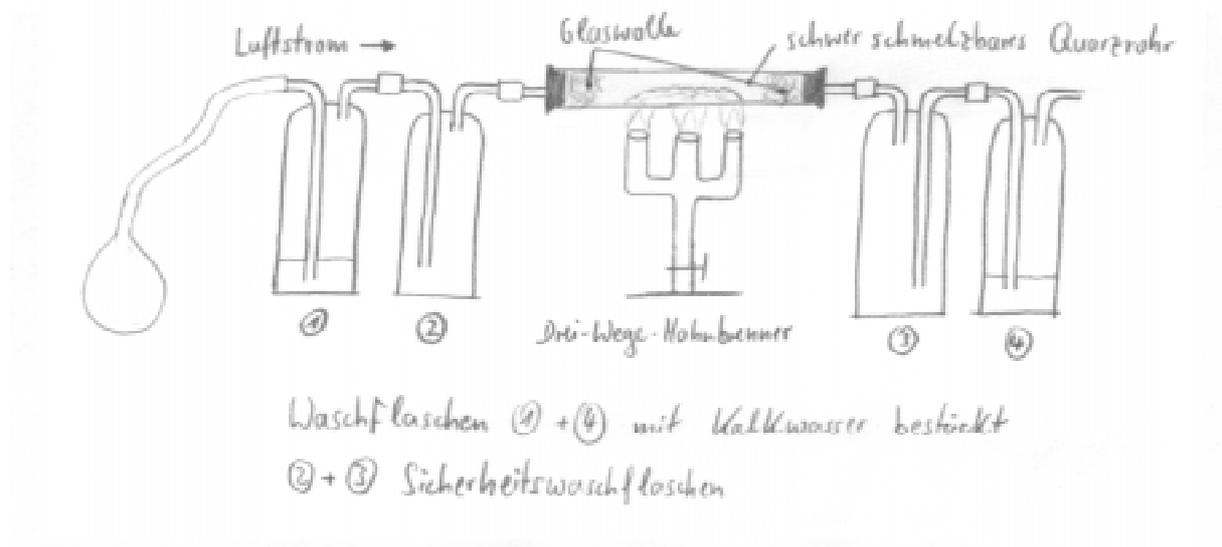
Geräte:

4 Waschflaschen, Schlauchverbindungen, 2 durchbohrte Stopfen, schwer schmelzbares Quarzglas, Drei-Hahn-Brenner, Blaseball

Chemikalien:

CaCO_3 , Kalkwasser, Glaswolle

Versuchsaufbau:



Durchführung und Beobachtung:

Das Glasrohr bzw. das CaCO_3 wird auf helle Rotglut erhitzt. Dann leitet man mit Hilfe des Blaseballs einen Luftstrom durch die Apparatur. Nach wenigen Augenblicken ist in der Waschflasche ② ein deutlicher Niederschlag von CaCO_3 entstanden, während das Kalkwasser in Waschflasche ① klar geblieben ist.



b) Kalklöschchen:

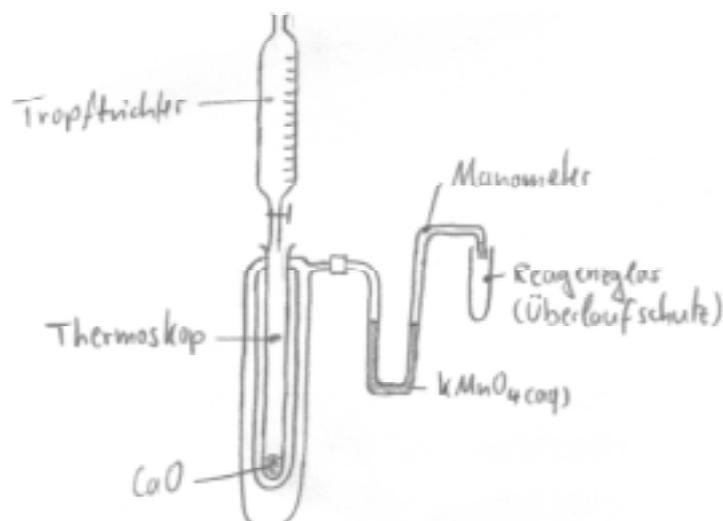
Geräte:

Thermoskop, U-Rohr, Reagenzglas, Tropftrichter

Chemikalien:

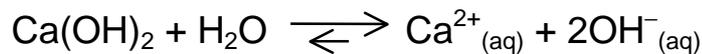
CaO , H_2O , KMnO_4 -Lösung

Versuchsaufbau:



Durchführung und Beobachtung:

Man träufelt etwas Wasser auf das Calciumoxid, so dass dieses gerade bedeckt ist. Die bei der Reaktion freiwerdende Wärme erwärmt die Umgebungsluft, die Ausdehnung der Luft kann mit Hilfe des Manometers beobachtet werden.



c) **Erhärten** (Einwirkung von Kohlendioxid auf Calciumhydroxid):

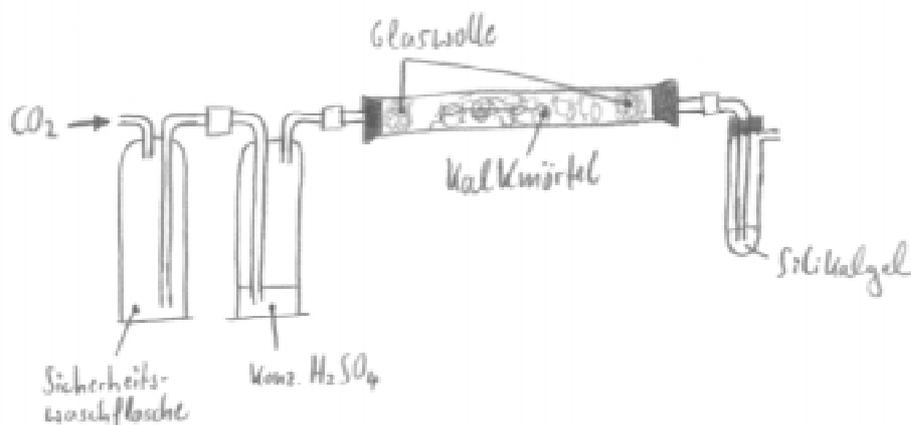
Geräte:

2 Waschflaschen, Schlauchverbindungen, schwer schmelzbares Quarzglas, 3 durchbohrte Stopfen, Gasröhrchen

Chemikalien:

Ca(OH)_2 (bewährt hat sich eine handelsübliche Mörtelmischung), H_2O , Sand, Silikalgel (trocken), CO_2 aus der Flasche, konz. H_2SO_4 , Glaswolle

Versuchsaufbau:



Demonstration 1: Kalkmörtel - ein Luftmörtel

Geräte:

Spatel, Porzellantiegel, 2 Filmdosen

Chemikalien:

Ca(OH)_2 (käufliche Mörtelmischung), Sand, H_2O

Durchführung:

Nach der Packungsangabe wird ein Mörtel angerührt, der 1 cm hoch in die Filmdosen gefüllt wird. Eine der Filmdosen verschließt man, die andere läßt man offen. Beide Proben mindestens 48h stehen lassen.

Beobachtung:

Nur der Mörtel mit Luftkontakt ist erhärtet, der luftdicht verschlossene besitzt nach wie vor die gleiche Konsistenz wie beim Anrühren.

Dem Kalkmörtel steht im Bauwesen der **Zement** gegenüber. Er ist ein **Wassermörtel** bzw. ein **hydraulischer Bindebaustoff**, das heißt er erhärtet unter Wasseraufnahme und ist nach dem Erhärten auch wasserbeständig.

Die "Klinkerphasen" entstehen beim "Brennen" der Rohstoffe (Kalkstein, Ton, Kalkmergel, Tonmergel u.a.) bei Temperaturen bis zu 1500°

Tab. 3: Zusammensetzung von verschiedenen Zement-Klinkerphasen

Name	Zusammensetzung	Kurzzeichen	Anteile im Klinker (%)
Tricalciumsilicat (Alit)	3 CaO·SiO ₂	C ₃ S	40–80
Dicalciumsilicat (Belit)	2 CaO·SiO ₂	C ₂ S	0–30
Tricalciumaluminat (Aluminatphase)	3 CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	7–15
Calciumaluminatferrit (Ferritphase)	2CaO(Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	C ₂ (A,F)	4–15

Demonstration 2: Zementerhärtung mit und ohne Wasserentzug

Geräte:

Spatel, Porzellantiegel, Plastikbecher

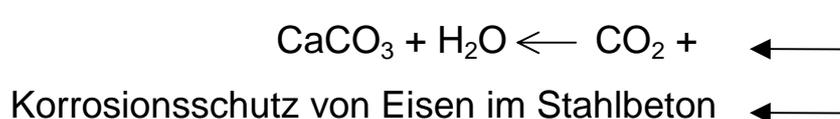
Chemikalien:

Zement (käufliche Mörtelmischung), Kalkmörtel, Sand, H₂O

Durchführung:

Zement im Porzellantiegel anrühren, das Mischungsverhältnis sollte Sand:Zement:Kalkmörtel 6:3:1 betragen. Man verwende möglichst wenig Wasser. Der Zement wird im Trockenschrank angetrocknet. Zwei Plastikbecher ca. 1 cm hoch füllen, eine mit Wasser bedecken, beide Proben an der Luft mindestens 48h stehen lassen.

Zementerhärtung (Hydratation):



Beobachtung:

Die Probe ohne Wasser kann, im Gegensatz zu der ohne Wasserentzug leicht zerbrochen werden.

GESCHICHTE

Altertumsforscher sind heute der Ansicht, daß das Brennen von Kalkstein eine Zufallsentdeckung war. Ein Teil der Steine, die zur Abdeckung und Umfriedung der Feuerstelle verwendet wurden, verlor unter Hitze- einwirkung ihre Festigkeit und zerfiel bei Hinzutreten von Wasser zu einem Pulver. Wann die verfestigende Wirkung des gelöschten Kalkes bei Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft erkannt wurde, ist nicht genau bekannt, doch wurde in der Ost-Türkei Kalkmörtel entdeckt, der aus der Zeit 12000 v. Chr. stammt.

3000 v. Chr. Pyramiden von Cheops und Chefren aus Kalksteinblöcken

2000 v. Chr. Gezielte Branntkalkherstellung in Mesopotamien

Römerzeit Verwendung Kalk/Kalkstein in der Gerberei und Kosmetik, bei der Glas- und Keramikherstellung, als Farbstoff, als Düngemittel, im Strassenbau, Romankalk "opus caementitum" (Beton), die Kalkbrenner wurden als "magister calcariarum" bezeichnet, Verbreitung auch in Germanien

Mittelalter: Die Kenntnisse der alten Kulturen geraten in Vergessenheit

1824 Patent Portlandzement von Maurer Joseph Aspdin (England)

Mitte 19.Jh Stahl- und Sodaherstellung in der beginnenden Industrialisierung erfordern einen hohen Kalkbedarf, die Kalkindustrie entsteht

1997 Die Kalkindustrie (Herstellung von Kalk) umfasst in der BRD 25 Betriebe mit 3210 Beschäftigte, die einen Umsatz von 955 Mio DM erwirtschaften.

VERWENDUNG

Kalke gehören zu den wichtigsten, vielseitigsten und mengenmäßig am häufigsten verwendeten Materialien. Im folgenden sollen die wichtigsten Verbraucher unter Berücksichtigung der Verwendungsart genannt werden.

Baugewerbe

Kalkstein als **Betonzuschlag**: der Kalkstein ermöglicht eine hohe Druck-, Biege- und Spaltzugfestigkeit durch Ausbildung besonders haltbarer Verbindungen.

Kalk und Kalkstein im **Straßenbau**: Der Straßenbau beginnt mit einer Verfestigung des Untergrunds mit gebranntem Kalk (Bodenstabilisierung). Es folgen die Tragschichten, die unterste Tragschicht (Frostschuttschicht) besteht aus einem Kalksteinmineralgemisch (Schotter und Splitt); es folgen weitere Tragschichten, die entweder ungebunden oder mit bituminösen oder hydraulischen Bindemitteln gebunden sind, Kalkstein und Bitumen haben eine gute Haftfähigkeit zueinander. Den oberen Abschluß bilden entweder Asphaltbinder- und Asphaltdeckschicht oder eine Betondecke.

Bauindustrie

Kalkstein wird in der **Baustoff-Industrie** als Schotter, Splitt, Brechsand und korngestuftes Mineralgemisch verarbeitet. Er ist ein Zuschlagstoff für Beton.

In der **Zementindustrie** ist er neben Kalkmergelstein und Ton ein Ausgangsprodukt für die Zementherstellung.

Branntkalk wird in der **Kalksandstein- und Porenbetonindustrie** benötigt. Künstliche **Kalksandsteine** sind Mauersteine, die aus einem Gemisch von Calciumoxid und Kieselsäurehaltigen Zuschlägen (meist Quarzsand) durch Verdichtung, Formung und Aushärten unter Dampfdruck (bei Temperaturen von 160–220°C bei einer Dauer von etwa 4–8 Std.) hergestellt werden. Beim Härtevorgang wird durch die heiße Dampfatmosfera Kieselsäure von der Oberfläche der Sandkörner angelöst. Sie bildet mit dem Bindemittel Kalkhydrat eine kristalline Bindemittelphase, die Calcium-Silicat-Hydrate (zum Beispiel Tobermorit $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Xonotlit $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$) beinhaltet, die auf die Sandkörner aufwächst und diese fest miteinander verzahnt. Durch Zusatz eines Treibmittels (Aluminiumpulver, siehe Darstellung von Porenbeton) zu dem Ausgangsgemisch entsteht ein poriger Kalksand-Leichtstein.

Nach heute gültiger Definition versteht man unter **Porenbeton** (früher auch Gasbeton genannt) einen Leichtbeton poriger Struktur mit Rohdichten von 0,4 bis 1,0 kg/dm³, wobei die Struktur durch porenbildende Zusätze erzeugt wird, vorzugsweise durch Aluminiumpulver mit anschließender Dampfhärtung. Nicht unter den Begriff Porenbeton in seiner heutigen Abgrenzung fallen andere Leichtbeton-Sorten poriger Struktur, wie Schaumbeton oder Leichtbeton mit porigen Zuschlägen.

Versuch 5: Herstellung von Porenbeton

Geräte:

durchsichtiger Plastikbecher, Spatel, Glasstab mit etwas saugfähigem Papier umwickelt

Chemikalien:

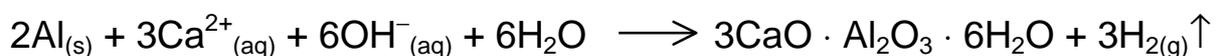
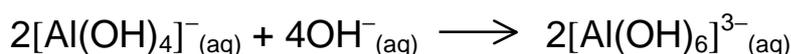
12,5 g Zement, 6 g Kalkmörtel, 25 g Sand, 0,5 g Al-Pulver, auf 72°C temperiertes Wasser

Durchführung:

Die festen Rohstoffe im Plastikbecher gründlich, aber vorsichtig (staubig) miteinander mischen. Mit etwas warmen Wasser zu einem zähflüssigen Brei anrühren. Den Rand des Plastikbechers eventuell mit saugfähigem Papier säubern.

Beobachtung:

Es ist nach 5-10 min eine deutliche Volumenzunahme („Aufquellen“) zu beobachten. Aluminium wird zu Al^{3+} oxidiert, es entsteht elementarer Wasserstoff, der die Zementmischung auftreibt und für die Porenbildung verantwortlich ist.



Demonstration:

Porenbeton schwimmt auf Wasser, die Leichtigkeit des Baustoffs kann so überzeugend gezeigt werden.

Eisen- und Stahlindustrie

Die in den Hochofen gebrachten Eisenerze enthalten neben den eigentlichen Eisenoxiden noch mineralische Beimengungen (z.B. Kieselsäure- und Aluminium-Verbindungen, Kalk usw.), die als Gangart bezeichnet werden. Diese sammelt sich bei der Reduktion der Erze mittels Koks im Gestell des Hochofens über dem glühendflüssigen Roheisen als Schlacke an. Am meisten erwünscht ist eine Hochofenschlacke aus Calciumaluminiumsilicaten, da sich diese vom Eisen leicht trennt und gut schmilzt. Die meisten Eisenerzen enthalten eine saure Gangart (Silikate und Aluminium-Verbindungen), es muß Kalkstein (basischer Zuschlag) zugesetzt werden. Umgekehrt müssen bei einer Kalk-reichen (basischen) Gangart SiO_2 - und Al_2O_3 -haltige Zuschläge beigemischt werden. Gleichzeitig ist das Gemenge der Mineralien niedriger schmelzend im Vergleich zu den Einzelbestandteilen.

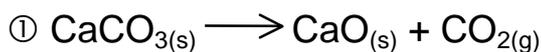
Die Hochofenschlacke wird als glühendflüssige 1250–1500°C heiße Schmelze durch den Schlackenstich abgelassen; sie erstarrt nach der Abkühlung zu einer glasigen Masse, die gewöhnlich etwa 35–48% CaO, 30–38% SiO_2 , 6–18% Al_2O_3 und geringere Mengen von MgO, MnO, Eisenoxid, P_2O_5 und CaS enthält. Auf je 1 t Eisen entstehen 0,3–0,5 t Hochofenschlacke. Man verwendet sie zur Herstellung von Eisenportlandzement und weiteren Produkten.

Nicht-Eisen-Metall-Industrie

In der Nicht-Eisen-Metall-Industrie dient Kalkmilch bei der Aufbereitung der Erze (Ausfällung der Metallhydroxide).

Chemische Industrie

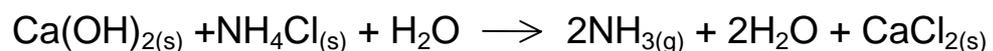
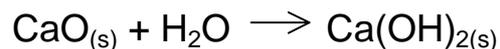
- Herstellung von Calciumacetylenid (CaC_2) im elektrothermischen Verfahren (Lichtbogen) aus Calciumoxid und Kohlenstoff. CaC_2 dient als Grundstoff für die Darstellung von Calciumcyanamid CaCN_2 und Acetylen C_2H_2 .
- Herstellung von Calciumdihydrogensulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, das in der Zellstoffindustrie in 4%iger wässriger Lösung zur Befreiung der Holzzellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen dient.
- Soda-Fabrikation nach dem Solvay-Verfahren



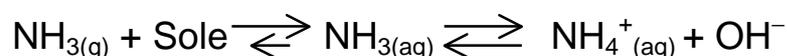
- ③ Calcinierung mit Rückgewinnung von CO_2



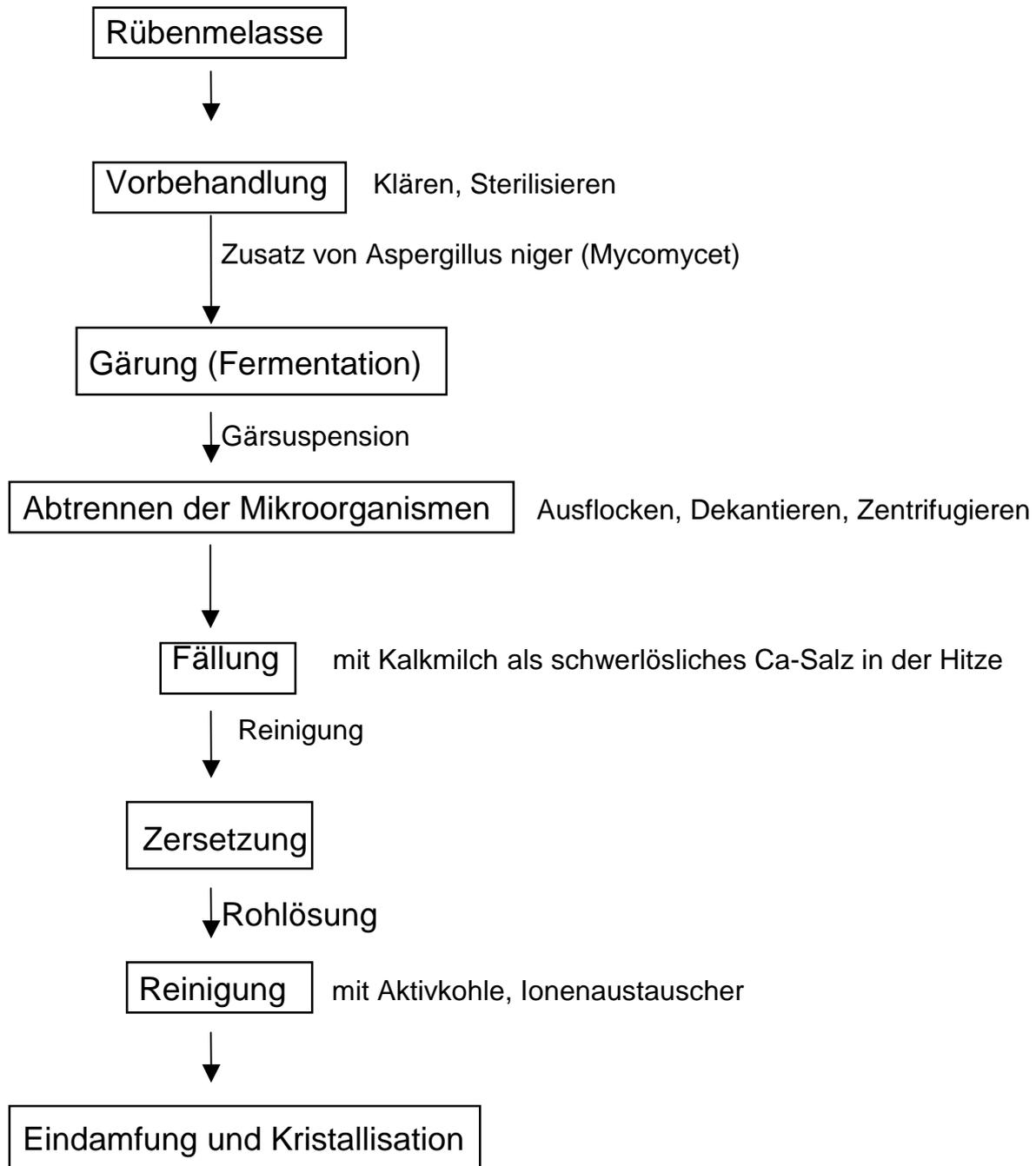
- ④ Rückgewinnung des Ammoniaks mit Kalk



- ⑤ Absorption von $\text{NH}_{3(g)}$ in Salzsole



- Zitronensäureherstellung

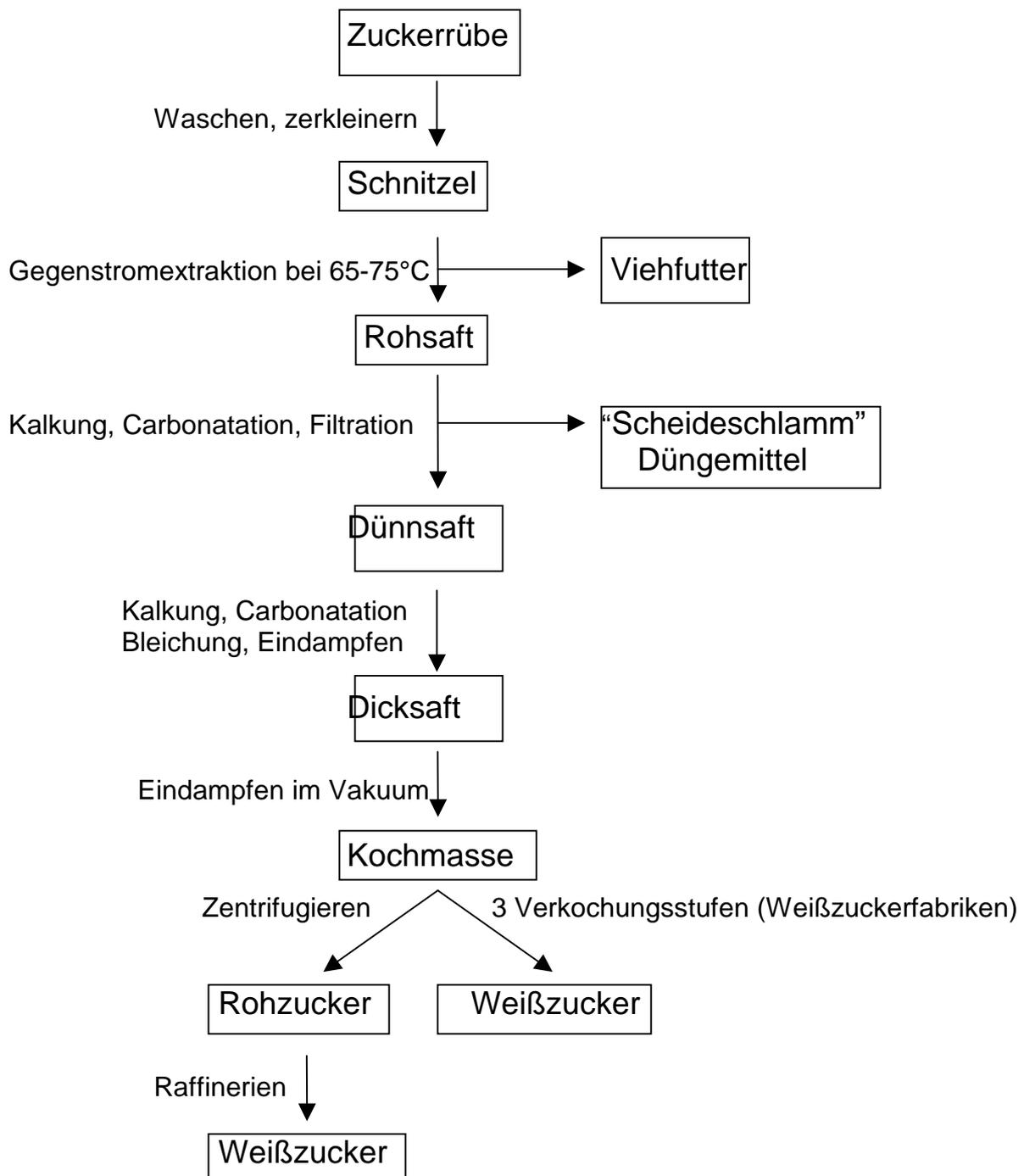


- Neutralisation von sauren Abwässern (billigste technische Base), Fällung von Schwermetallionen als schwerlösliche Hydroxide und Abscheidung von Anionen wie SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-}

Tab. 4: Beschaffungskosten von Neutralisationsmitteln

	95% CaO	95%Ca(OH) ₂	50Gew% NaOH
DM je Äquivalent 1t CaO	178,5	222,4	855,0

Zuckerindustrie



Versuch 6: Darstellung einer Zuckerlösung aus Apfelsaft (Klärung)

Geräte:

2 Waschflaschen, Magnetrührer, Rührfisch, 300 ml Becherglas (breite Form), Pipetten mit Saugbällchen, Demonstrationsreagenzglas, Bunsenbrenner, Demonstrationsreagenzglaszange

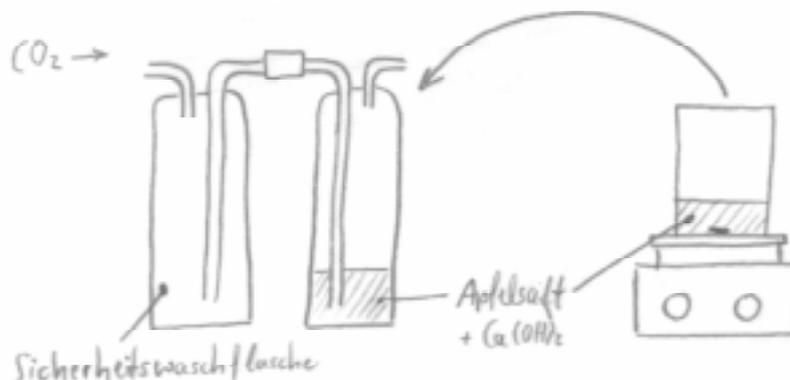
Chemikalien:

frisch gepreßter, filtrierter Apfelsaft, Kalkmilch 20%ig, CO_2 aus der Flasche

Fehling I: 1,73 g CuSO_4 in 25 mL H_2O

Fehling II: 8,5 g Na-K-Tartrat und 2,5 g NaOH in 25 mL H_2O

Versuchsaufbau:



Durchführung und Beobachtung:

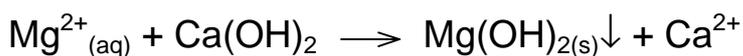
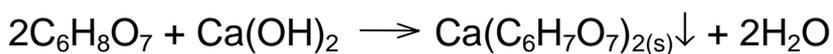
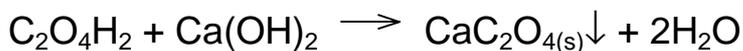
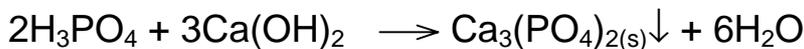
Zur Herstellung der fehlingischen Lösungen löst man die angegebenen Chemikalien in Wasser. Die Lösungen werden in dunklen Flaschen aufbewahrt.

Zu dem Apfelsaft setzt man mit der Pipette Kalkmilch zu. Der Calciumoxidgehalt sollte 2% bezogen auf die Apfelsaftmenge betragen, es kann

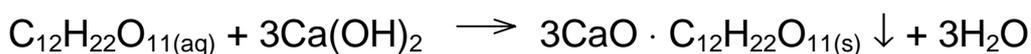
bis zu 5 mL Kalkmilch zugesetzt werden. Man kann erkennen, daß sich die Kalkmilch im sauren Fruchtsaftmilieu auflöst, sich aber gleichzeitig andere Substanzen des Fruchtsafts niederschlagen. Man füllt die Suspension in Waschflasche ② und leitet Kohlendioxid ein. Es tritt eine grünblaue Trübung und eine deutliche Sedimentation ein.

Etwas der überstehenden klaren, gelbgrünlichen Flüssigkeit wird abpipettiert, in ein Demonstrationsreagenzglas gefüllt und jeweils gleiche Mengen Fehling I und II zugesetzt. Es bildet sich der tiefblaue wasserlösliche Cu-Tartrat-Komplex. Die Lösung wird vorsichtig mit Hilfe eines Bunsenbrenners erhitzt bis eine braunrote Färbung eintritt. Es zeigt sich, dass der Zucker des Apfelsafts nicht neben den anderen Inhaltsstoffen ausgefällt wurde.

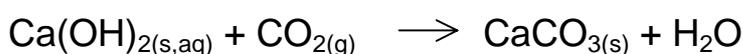
Kalkung:



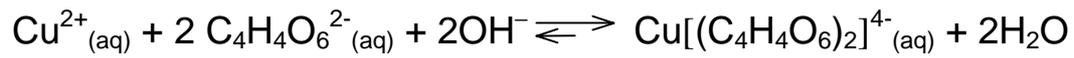
Eiweißkolloide werden durch Überschreiten des isoelektrischen Punkts niedergeschlagen



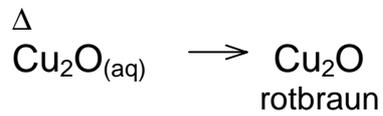
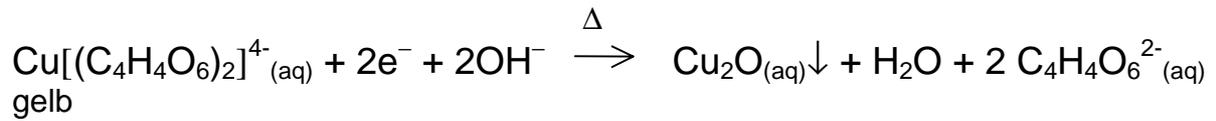
Carbonatation: Einleiten von $\text{CO}_{2(g)}$



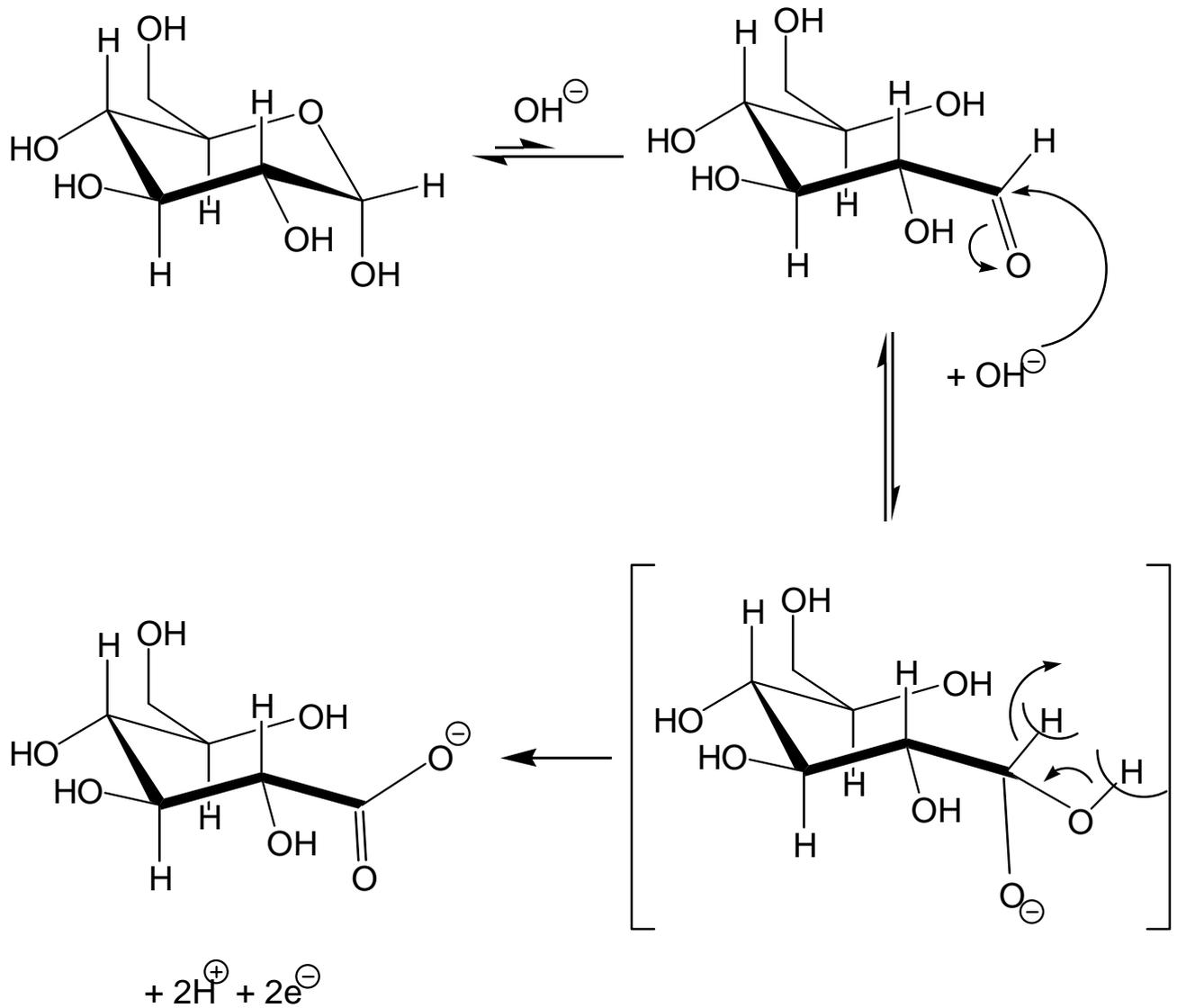
Zuckernachweis mit Fehlingscher Lösung:



Reduktion:



Oxidation:



Glasindustrie

Kalkstein wird in vielen Glassorten verwendet:

- Natron-Kalk- Glas $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$
- Kali-Kalk-Glas $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$
- Borosilicatglas (Thüringer, Jenaer, Duran-Glas)
- Bleikristallglas

Demonstration 3: Herstellung eines Glases

Geräte:

Mörser mit Pistille, Spatel, Porzellantiegel mit Deckel, Tiegelzange, Asbestnetz, Eisenschiffchen (aus etwa 1 mm dicken Eisenblech schneidet man ein Rechteck aus, das in den Ecken eingeschnitten und dann hochgebogen wird, so daß eine Form der Abmessung etwa 40 mm x 10 mm x 5 mm (L x B x H) entsteht), Muffelofen, Bunsenbrenner

Chemikalien:

53,1 g H_3BO_3 , 5 g SiO_2 , 8,6 g CaCO_3 , 9 g Na_2CO_3 , 12,4 g Li_2CO_3

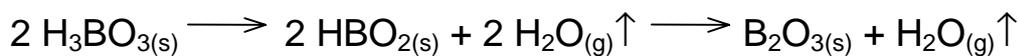
Durchführung:

Die Chemikalien werden innig im Mörser vermischt. Man erhitzt den Porzellantiegel im Muffelofen bis zur Rotglut und gibt außerhalb des Ofens (das Asbestnetz als Unterlage benutzen) einige Spatel des Gemenges (Verstäuben vermeiden) hinein. Man stellt den Tiegel ohne Deckel in den Muffelofen und gibt nach dem Einschmelzen des Gemenges zu einem Glasfluß weitere Spatelspitzen zu. Man wiederholt die Schritte

bis die Hälfte des Gemenges eingeschmolzen ist. Dann wird mit aufgelegtem Deckel etwa 30 min lang weiter erhitzt („Läuterung“). Die Schmelze sollte blasenfrei sein. Inzwischen wird die Eisenform mit etwas Calciumcarbonat ausgestrichen um eine Haftung des Glases am Metall zu vermeiden, die Form wird über dem Bunsenbrenner erhitzt. Dann wird die Glasschmelze möglichst zügig in die vorgewärmte Eisenform gegossen, die kurz vorher auf einem Asbestnetz gestellt wurde.

Das abgekühlte Versuchsglas enthält stärkere „Spannungen“ und darf deswegen nicht mechanisch behandelt werden (Gefahr des Zerspringens, Schutzbrille).

In der gleichen Weise kann auch farbiges Glas hergestellt werden, dazu gibt man zu dem Gemenge jeweils eine sparsame Spatelspitze CoO und CuO. Man erhält ein leuchtend blaues Glas.



Borsäure und Quarzsand bilden in der Glasstruktur das Netzwerk, Soda, Kalkstein und Lithiumcarbonat fungieren als Netzwerkwandler.

Umweltschutz

- Trinkwasseraufbereitung
- Kommunale Abwasserreinigung
- Rauchgasentschwefelung

Landwirtschaft

- Düngemittelherstellung (Kalkammonsalpeter (Gemisch aus CaCO_3 und NH_4NO_3) und Kalksalpeter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)
- Neutralisation saurer Böden
- Kalkanstrich in Ställen (Kalken): Hygenisierung und Desinfektion
- Kalken von Obstbäumen im Winter

Forst- und Teichwirtschaft

- Dünge-Kalk
- Aufkalkung der Waldböden
- Neutralisation übersäuerter Gewässer

Weitere Verwendung

Durch Umkristallisieren erhaltenes hochreines CaCO_3 (Parizipat) benutzt man bei der Herstellung von Papier, Farben, Zahnpasten, pharmazeutischen Präperaten und Kosmetika; in Gummiprodukten und Kunststoffen dient es als Füllstoff

Literatur

- [1] E. Schiele/L.W. Berens, Kalk, Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf, 1972
- [2] Römps Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart,
- [3] Holleman/Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin New York, 1985
- [4] Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban & Schwarzenberg München Berlin, 1957
- [5] Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V., Köln, Informationsbroschüren und Puplicationen
- [6] Chemie in unserer Zeit, 20. Jahrgang 1986, Nr. 3, S.69-76 „Biomine-
ralisation: Ein neuer Zweig der bioanorganischen Chemie“, VCH Ver-
lagsgesellschaft mbH Weinheim
- [7] Angewandte Chemie, 1988, 1181-1193 „Molekulare Mechanismen
der Biomineralisation bei der Bildung von Kalkschalen“, VCH Ver-
lagsgesellschaft mbH Weinheim
- [8] H. Fruchtbauer, Sedimente und Sedimentgesteine, 4. Auflage,
Schweizerbart Stuttgart 1988
- [9] Handbuch der Anorganischen Chemie, Auflage, Verlag Chemie
Weinheim 1957, System-Nr. 28 Calcium
- [10] Habitz, Puff, Schmitz-DuMont, Chemische Unterrichtsversuche, 6.
Auflage, Steinkopff Darmstadt 1979
- [11] Praxis der Naturwissenschaften, 37. Jahrgang 1988, Heft 5, S.
- [12] Chemie Experiment und Didaktik, 2. Jahrgang 1976, S. 309-316
„Citronensäure aus Saccharose - ein technisch genutzter mikrobiel-

ler Prozeß auf der Basis von Melasse“, Georg Thieme Verlag Stuttgart

- [13] Naturwissenschaften im Unterricht Chemie, 5. Jahrgang 1994, Heft 23, S.23-26 „Von der Zuckerrübe zum Zucker“
- [14] Chemie Experiment und Technologie, 3. Jahrgang 1977 S. 347-358 „Glas und seine Eigenschaften im Experiment“, Georg Thieme Verlag
- [15] Naturwissenschaften im Unterricht Chemie, 7. Jahrgang 1996, Heft 35, S. 5-12, 32-34 Basisartikel „Glas“
- [16] Fluck/Mahr, Anorganisches Grundpraktikum, 6. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1985
- [17] E. Gerstner, Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten (Teil I und II), 3. Auflage, Marburg 1993
- [18] Praxis der Naturwissenschaften Biologie, 38. Jahrgang 1989, Heft 3, S. 19-24 „Gesteinsbildung durch Pflanzen (Phytolithogenese)“
- [19] Chemie in unserer Zeit, 7. Jahrgang 1973, Nr. 1, S. 19-24 „Portlandzement“

Anschriften:

Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e. V.

Annastraße 67-71

Postfach 510550

50941 Köln