

Beeinflussung der feinstkristallinen Ausscheidung
von Calciumcarbonat (CaCO_3) durch
Verfahrensparameter und die Dotierung mit
ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Michael Reuß

aus Lübeck

Köln 2003

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Mühlberg

Prof. Dr. L. Bohaty

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2002

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND MOTIVATION	3
2. DAS MATERIALSYSTEM CALCIUMCARBONAT	6
2.1 Physikalische und kristallographische Eigenschaften des CaCO_3	6
2.1.1 <i>Calcit (Kalkspat)</i>	7
2.1.2 <i>Aragonit</i>	10
2.1.3 <i>Calcit- und Aragonitgruppe</i>	11
2.1.4 <i>Vaterit</i>	12
2.1.5 <i>Weitere Modifikationen</i>	12
2.2 Chemische Grundlagen zu Carbonaten und der Calciumcarbonatfällung	12
2.2.1 <i>Kohlendioxid</i>	12
2.2.2 <i>Kohlensäure (Reaktion von Kohlendioxid und Wasser)</i>	13
2.2.3 <i>Brannkalk, Löschkalk und die Reaktion mit Wasser</i>	14
2.3 Die Fällung von Calciumcarbonat in der Literatur	15
3. INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON FEINSTKRISTALLINEM CALCIUMCARBONAT	17
3.1 GCC und PCC - Vom Rohstoff zum Fertigprodukt	18
3.1.1 <i>Ground Calcium Carbonate (GCC)</i>	18
3.1.2 <i>Precipitated Calcium Carbonate (PCC)</i>	20
3.1.3 <i>Energie- und Umweltbilanz von PCC im Vergleich zu GCC</i>	23
4. FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT (PCC) OHNE DOTIERUNG	24
4.1 Fällung von CaCO_3 aus CaCl_2 und Carbonaten mit einwertigen Kationen	24
4.2 Präzipitation von CaCO_3 durch Einleitung von CO_2 in Ca(OH)_2	25
4.2.1 <i>Aufbau der Versuchsanlage</i>	26
4.2.2 <i>Präzipitation von CaCO_3 unter Laborbedingungen</i>	27
4.3 ICP-Analyse der Brannkalk-Rohstoffe	38
4.3.1 <i>Prinzip der ICP</i>	38
4.3.2 <i>Messungen</i>	38
4.4 Zusammenfassung	41
5. FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT (PCC) MIT DOTIERUNG VON SELTENEN ERDEN	42
5.1 Einführung	42
5.1.1 <i>Chemie der Seltenerdelemente (SEE)</i>	42
5.1.2 <i>Auswahl geeigneter Seltenerdelemente</i>	43
5.2 Bestimmung des Kristallwassergehaltes des PrCl_3 durch Thermogravimetrie (TGA)	44
5.3 Fällung von CaCO_3 aus $\text{CaCl}_2 / \text{SECl}_3$ und Na_2CO_3	45

5.4	Präzipitation von CaCO_3 durch Einleitung von CO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{SECl}_3$	46
5.4.1	<i>Versuche</i>	51
5.5	RFA-Analysen	53
5.5.1	<i>Prinzip der RFA</i>	53
5.5.2	<i>Messungen</i>	53
5.6	Gelzüchtung	56
5.7	Zusammenfassung	60
6.	FARBMESSUNGEN	61
6.1	Allgemeines zur Farbtheorie	61
6.1.1	<i>Das RGB - Farbsystem</i>	63
6.1.2	<i>Das XYZ - Farbsystem</i>	64
6.1.3	<i>Strahlungsverteilung und Lichtarten</i>	66
6.1.4	<i>Das $L^*a^*b^*$ - Farbsystem</i>	67
6.2	Messungen	68
6.2.1	<i>Prinzip und Durchführung</i>	68
6.2.2	<i>Messungen der Proben</i>	70
6.2.3	<i>Zusammenfassung und Fazit aus den Farbmessungen</i>	73
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	74
8.	ANHANG	77
8.1	Durchgeführte Versuche	77
8.2	Dauer der Präzipitationsreaktionen	83
8.2.1	<i>Bestimmung der Reaktionsdauer durch den pH-Wert</i>	83
8.2.2	<i>Bestimmung der Reaktionsdauer durch die CaCO_3-Konzentration</i>	83
8.3	Röntgendiffraktometrische Messungen	85
8.4	Definitionen in der Farbtheorie	86
8.4.1	<i>Lichtarten und Farbtemperaturen</i>	86
8.4.2	<i>Mathematische Zusammenhänge</i>	87
	LITERATURVERZEICHNIS	88
	DANKSAGUNG	96
	ERKLÄRUNG	98
	KURZZUSAMMENFASSUNG	99
	ABSTRACT	100

KAPITEL 1

EINLEITUNG UND MOTIVATION

Die Präzipitation von Calciumcarbonat ist ein sehr interessantes und umfangreiches Forschungsgebiet für die industrielle Nutzung dieses Materialsystems. Die vorliegende Arbeit ist ein von der Firma OMYA GmbH, einem der weltgrößten Hersteller von Füllstoffen und Pigmenten, gefördertes Projekt. Das Hauptgeschäft der OMYA GmbH ist die Herstellung von feinstkristallinem CaCO_3 in großen Mengen. Dieses hat vielerlei Verwendung, hauptsächlich als Streichmittel bei der Papierherstellung und als Füllstoff für Papier, Kunststoffe, Farben und Lacke. In geringeren Mengen wird es auch in der Pharma- und Lebensmittelindustrie eingesetzt. In dieser Arbeit wird der Einfluß der Rohstoffeigenschaften und die Auswirkung der Dotierung mit Seltenen Erden auf die Präzipitation von CaCO_3 untersucht. Das Prinzip der Präzipitation von CaCO_3 ist die Einleitung von CO_2 in Calciumhydroxid-Lauge, wodurch CaCO_3 in sehr feinen Kristalliten auskristallisiert. Es entsteht eine Aufschlammung von CaCO_3 in Wasser, die als Slurry bezeichnet wird (Slurry (engl.) = Schlamm). Das feinstkristalline Calciumcarbonat wird z. B. von der Firma OMYA GmbH entweder direkt als Naßprodukt (Slurry) oder als Trockenprodukt (Pulver) an die Kunden geliefert. Es gibt prinzipiell zwei Wege der Produktion von feinstkristallinem CaCO_3 . Die erste Möglichkeit besteht darin, natürliches Calciumcarbonat abzubauen und aufzubereiten. Das so entstandene Carbonat wird als **(N)GCC** bezeichnet (**(N)GCC** = **(Natural) Ground Calcium Carbonate**). Die andere Produktionsmöglichkeit ist die Gewinnung durch chemische Fällung (Präzipitation). Das dabei entstandene Carbonat wird als **PCC** bezeichnet (**PCC** = **Precipitated Calcium Carbonate**). Das gewünschte Produkt ist feinstkristallines CaCO_3 in Form von Slurry oder Pulver mit hohem Weißgrad (als Vergleich dient ein BaSO_4 -Standard, der einem Weißgrad von 100% entspricht) und möglichst konstanten Korngrößen im Bereich von 0,5 bis 5 μm . Daher ist es von großem Interesse, wie die Wahl der Fällungsbedingungen die Präzipitation von CaCO_3 beeinflusst.

Das Element Calcium steht im Universum nur an 13. Stelle der Elementhäufigkeit, in der Erdkruste belegt es mit 4,1 % aber immerhin Platz 5. Ursprünglich kam Calcium nur in komplexen Silikaten vor, wie z. B. Granate, Amphibole, Pyroxene und Feldspäte, also in Mineralen magmatischen Ursprungs.

Die einfachste Calciumsilikatverbindung ist das Mineral Wollastonit (CaSiO_3). Bei der Zersetzung dieser Mineralien wurde Calcium freigesetzt und überwiegend in Wasser als Hydrogencarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst. Das einfache Calciumcarbonat CaCO_3 ist sehr schlecht in reinem Wasser löslich (13 mg pro Liter, weniger als Quarz). Es kann nur bei Vorhandensein von Kohlendioxid in das wesentlich besser lösliche Hydrogencarbonat umgewandelt werden. Je nach Gegend können zwischen 0,04 und mehr als 1 g Calciumhydrogencarbonat pro Liter Wasser gelöst werden. Heute sind in Meerwasser durchschnittlich 0,04 Gewichts% Calcium enthalten, das sind 400 mg je Liter. Das Calciumcarbonat wird nach der folgenden chemischen Reaktion ausgefällt: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Diese Reaktion findet z. B. beim Austritt von stark calciumhydrogencarbonathaltigem Wasser aus heißen Quellen ins kalte Meer statt.

Die bei weitem häufigste Modifikation des CaCO_3 ist der Calcit, der in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert. Dieses Mineral hat weltweit die größte Verbreitung, es kommt in allen Hauptgruppen der Gesteine als alleiniges gesteinsbildendes Mineral vor. Kein Mineral hat auch nur einen annähernd so großen Formenreichtum wie Calcit. Calcit findet vielfache

industrielle Verwendung, z.B. bei der Papier-, Kunststoff- und Farbenherstellung, Stahl- und Baustoffproduktion und vieles mehr.

Den bei weitem größten Anteil der Carbonatgesteine nehmen die Sedimente ein. Sowohl die marinen Sedimente als auch die Süßwasserablagerungen sind zum größten Teil organischen Ursprungs, der restliche Anteil stammt aus Meer- und Süßwasserquellen. Nur selten kommen dagegen magmatische Carbonatite vor (z. B. am Oldoinyo Lengai Vulkan in Ostafrika, wo sogar weiße Carbonatit-Lava austritt). Aber auch am Kaiserstuhl findet man Carbonatite. Häufiger dagegen sind die metamorphen Kalksteine, die Marmore. Sie kommen weltweit vor, die berühmteste Lagerstätte befindet sich in Carrara (Italien). Ebenso gibt es hydrothermal gebildete Vorkommen aus vulkanischen Hohlräumen und Gängen (isländischer Doppelspat oder St. Andreasberg im Harz).

Neben Calcit gibt es in der Natur noch zwei weitere Modifikationen von Calciumcarbonat: Aragonit und Vaterit. Daneben gibt es noch zwei weitere künstlich herstellbare Hochdruckmodifikationen (Calcit II und Calcit III).

In Abstimmung mit der Firma OMYA GmbH sind die **Hauptziele dieser Arbeit** daher einerseits die Untersuchung des Einflusses bestimmter Versuchsparameter (Kohlendioxid-Zuführungsrate, Sorte und Einwaagemenge des Rohstoffes) auf die Präzipitation von CaCO_3 . Als Rohstoffe wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Branntkalksorten verwendet: Tagger aus Golling bei Salzburg und Labatlan aus Tirol. Andererseits ist der Einfluß der Dotierung mit Seltenen Erden (am Beispiel von Praseodym, Cer und Lanthan) auf die CaCO_3 -Präzipitation **ein wichtiges Ziel dieser Arbeit**. Dabei sind insbesondere die Auswirkungen der Dotierungen hinsichtlich der Farbeigenschaften, aber auch bezüglich der Form und der Größe der entstehenden Kristallite von Interesse. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da nur dann fast ausschließlich Calcit ausfällt. Generell bildet sich bei steigender Temperatur zunehmend Aragonit, ab 80 °C praktisch nur noch Aragonit [Ogino, Suzuki und Sawada, 1987].

In Kapitel 2 der Arbeit wird ein Überblick über das Materialsystem CaCO_3 gegeben. Dabei geht es sowohl um kristallographische, chemische und physikalische Eigenschaften des Materialsystems als auch um chemische Grundlagen zur Fällung von CaCO_3 . Das Kapitel schließt mit einer Übersicht über die Literatur zum Materialsystem CaCO_3 und zur Calciumcarbonatfällung.

In Kapitel 3 wird die industrielle Herstellung von feinstkristallinem CaCO_3 behandelt und die Unterschiede zwischen GCC und PCC deutlich gemacht. Dabei werden neben den jeweiligen Einsatzmöglichkeiten dieser Produkte insbesondere die Wege vom Rohstoff zum Endprodukt miteinander verglichen, zum einen unter physikalischen, zum anderen unter ökologisch-ökonomischen Gesichtspunkten.

In den beiden anschließenden Kapiteln werden die in der Arbeit durchgeführten Versuche vorgestellt. In Kapitel 4 werden die Fällungsversuche ohne Dotierung beschrieben. In Kapitel 5 werden die Versuche mit Dotierung dargestellt, wobei mit Seltenen Erden dotiert wurde, genauer gesagt mit den drei Elementen Praseodym, Lanthan und Cer, die im Vergleich zu den anderen SE-Elementen relativ preiswert sind.

In Kapitel 6 werden die Untersuchung der Fällungsprodukte aus Kapitel 4 und 5 hinsichtlich ihrer Farbeigenschaften beschrieben. Diese Untersuchungen wurden im Laboratorium der Firma OMYA in Gummern (Österreich) durchgeführt.

In Kapitel 7 werden schließlich die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

Aufgrund der Tatsache, daß die Fällung von CaCO_3 ein sehr bedeutendes und vor allem umfangreiches Forschungsgebiet ist, kann in dieser Arbeit nur eine sehr begrenzte Zahl von Parametern berücksichtigt werden. So wurde immer bei Raumtemperatur und Normaldruck gearbeitet. Außerdem wurde auf eine Ausweitung auf weitere Rohstoffsorten verzichtet, da die Untersuchungen mit SE-Dotierung wichtiger erschienen und damit die meiste Zeit in Anspruch nahmen. Ebenso wurde auf die Dotierung mit weiteren Seltenen Erden verzichtet, da sie entweder aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften als ungeeignet erschienen oder so teuer waren (z.B. Europium), daß ein wirtschaftlicher Nutzen von vorneherein auszuschließen war.

KAPITEL 2

DAS MATERIALSYSTEM CALCIUMCARBONAT

2.1 PHYSIKALISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN DES CaCO_3

Calciumcarbonat tritt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen auf: Calcit, Aragonit und Vaterit. Dabei sind die beiden erstgenannten Modifikationen die mit Abstand häufigsten und bedeutendsten. Bei Normaldruck ist Calcit bis zum Zersetzungspunkt (ca. 900 °C) stabil. Aber auch die Hochdruckmodifikation Aragonit ist unter Normalbedingungen beständig. Durch Temperaturerhöhung wird die Neigung zum Übergang in den stabileren Calcit begünstigt, bei etwa 400 °C wandelt sich Aragonit völlig in Calcit um. Die Gegenwart von Mg- oder Sr-Salzen begünstigt die Bildung von Aragonit, d.h. Mg oder Sr haben einen stabilisierenden Einfluß auf die Aragonitstruktur. Calcit ist die temperaturbegünstigte und Aragonit die druckbegünstigte Modifikation. Calcit hat mit $2,711 \text{ g/cm}^3$ eine niedrigere Dichte als Aragonit mit $2,930 \text{ g/cm}^3$. Als Unterscheidungsmerkmal zwischen Calcit und Aragonit dient die hervorragende Spaltbarkeit von Calcit nach dem Spaltrhomboider $\{101\}$.

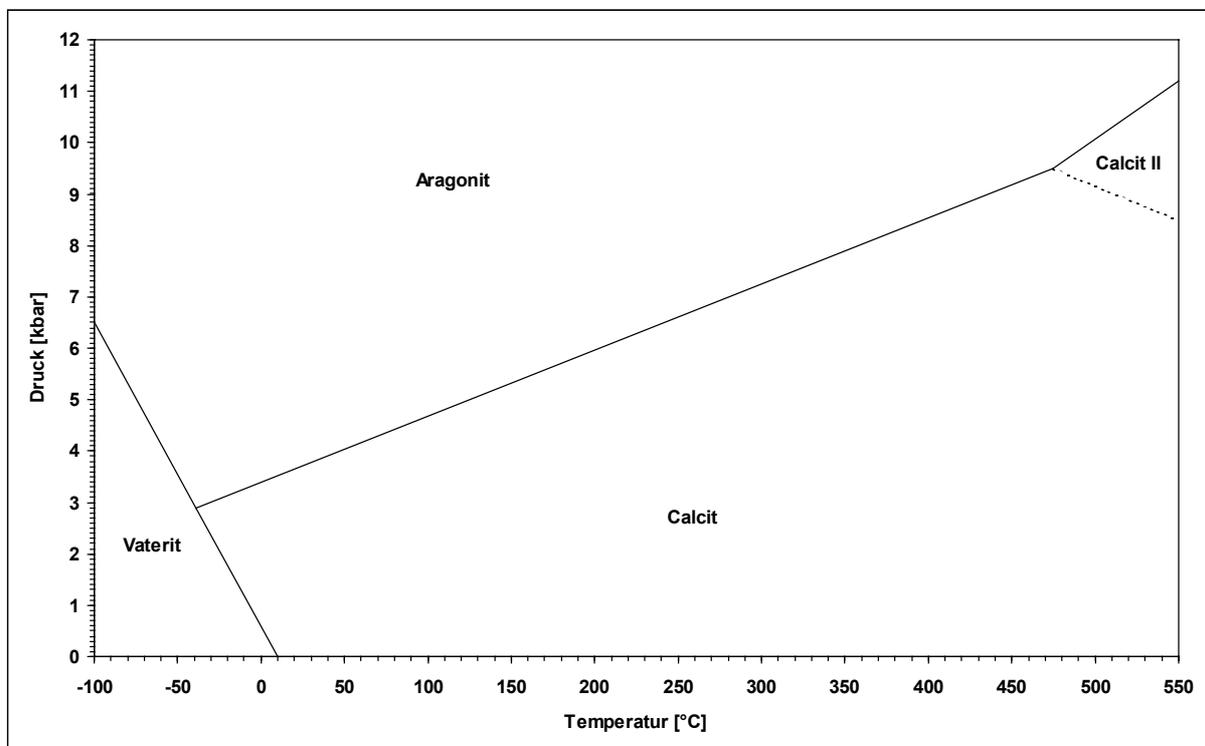


Abb. 2.1: p-T-Diagramm von CaCO_3 nach [Albright, 1971] und [Crawford und Hoersch, 1972]. Die gestrichelte Phasengrenze Calcit-Calcit II und der Tripelpunkt Calcit-Calcit II-Aragonit sind noch nicht gesichert.

2.1.1 Calcit (Kalkspat)

Der Calcit ist die in der Natur am häufigsten auftretende und varietätenreichste Modifikation des Calciumcarbonats. Der Name Calcit stammt ab vom Begriff *calcinieren*, dies ist die Bezeichnung für das Kalkbrennen. Die deutsche Bezeichnung Kalkspat drückt die hervorragende Spaltbarkeit aus. Seine Struktur kann man leicht von der des NaCl ableiten. Die Calcitstruktur läßt sich beschreiben als ein auf die Ecke gestellter NaCl-Würfel, den man sich gestaucht in Richtung der Raumdiagonalen vorstellt. Dabei entspricht die Raumdiagonale des NaCl-Würfels der trigonalen Drehinversionsachse des Calcits. Schließlich ersetzt man Na durch Ca und Cl durch den Mittelpunkt der CO₃-Gruppen. Das Ca ist oktaedrisch von 6 O umgeben, das C trigonal planar von 3 O. Die CO₃-Gruppen sind planar parallel zu (001) ausgerichtet. Die Struktur ist seit 1914 bekannt [Bragg, 1914]. Die vollkommene Spaltbarkeit des Calcits nach dem Spaltrhomboeder {101} entspricht der vollkommenen Spaltbarkeit des Halits nach {100}. Der Grund ist die Tatsache, daß die Bindungen zwischen C und O erheblich stärker sind als die Bindungen zwischen Ca und CO₃. Die Raumgruppe des Calcits ist R3c (167). Es gibt zahlreiche Kristallformen, mehr als tausend Flächenkombinationen sind möglich. Vier wichtige Trachten lassen sich unterscheiden: die *rhomboedrische*, die *prismatische*, die *tafelige* und die *skalenoedrische* Ausbildung (siehe Abb. 2.2).

Calcit gehört zu den verbreitetsten Mineralen, er ist gesteinsbildendes Mineral in Kalksteinen. Außerdem ist Calcit alleiniger Gemengeteil in vielen Kalksintern und thermalen Ablagerungen, soweit sie nicht aus Aragonit bestehen. Außerdem kommt er als Bestandteil von Tropfsteinen, als Gangmineral in Erzgängen und als Kluffüllung vor.

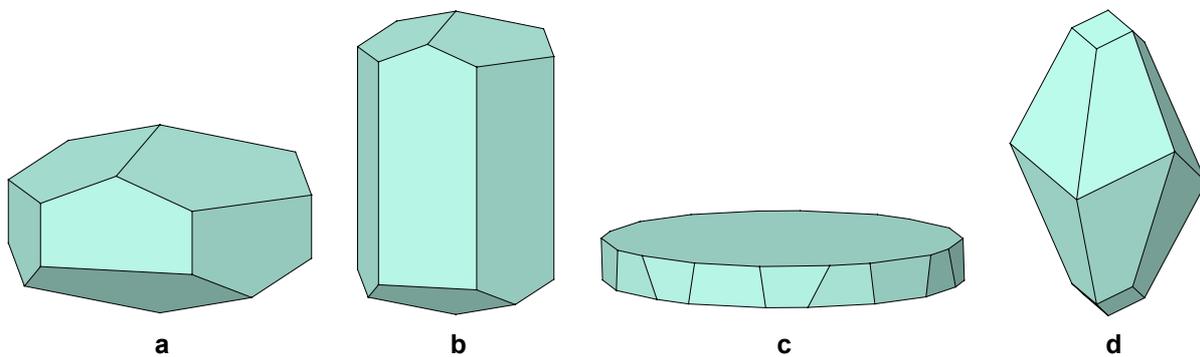


Abb. 2.2: Die wichtigsten Kristallformen des Calcits. Die vorherrschenden Formen sind: a) rhomboedrisch ; b) prismatisch ; c) tafelig ; d) skalenoedrisch.

Abb. 2.3 zeigt anschaulich die Struktur des Calcits. Eingezeichnet sind die Elementarzelle, das Spaltrhomboeder und die kleinste hexagonale Zelle. Tabelle 2.1 enthält neben einigen physikalischen Daten die Metrik des Calcits in diesen drei verschiedenen Aufstellungen.

CALCIT			
Kationenradius [Å]	1,00	Metrik (kleinste Elementarzelle)	
Molgewicht [g/mol]	100,087		
Dichte [g/cm³]	2,711		
Kristallsystem	trigonal		
Raumgruppe (RG)	R$\bar{3}c$		
Härte (Mohs)	3		
		z (Formeleinheiten pro Elementarzelle)	2
		a_{rh} [Å]	6,375
		α_{rh} [°]	46,076
Metrik (Spaltrhomboeder)		Metrik (hexagonale Aufstellung)	
z (Formeleinheiten pro Elementarzelle)	4	z (Formeleinheiten pro Elementarzelle)	6
a_{spr} [Å]	6,420	a_{hex} [Å]	4,990
α_{spr} [°]	101,920	c_{hex} [Å]	17,061

Tab. 2.1: Physikalische Daten und Metrik von Calcit in drei verschiedenen Aufstellungen.

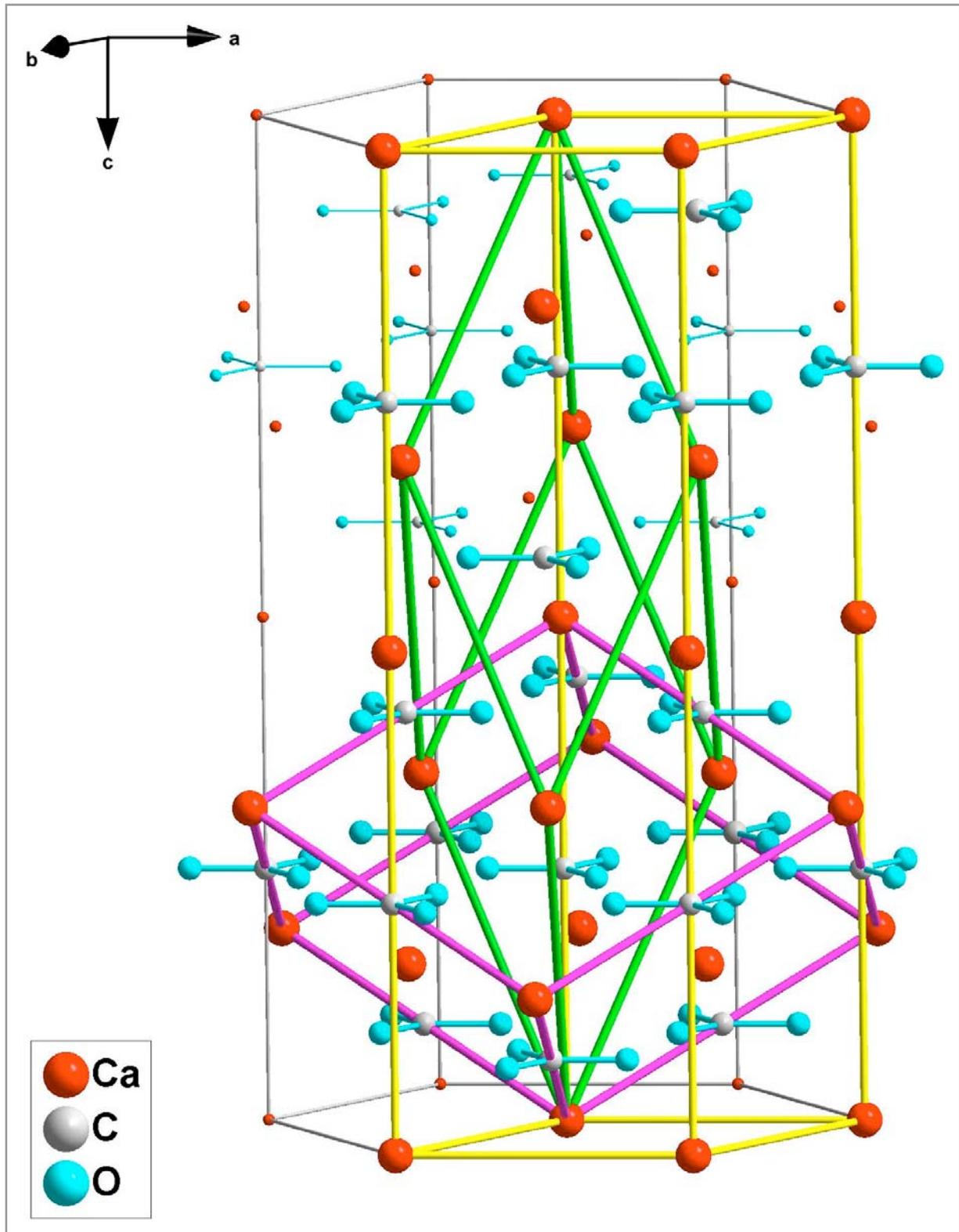


Abb. 2.3: Kristallstruktur des Calcits mit Elementarzelle (grün), Spaltrhomboeder (magenta) und kleinster hexagonaler Zelle (gelb).

2.1.2 Aragonit

Aragonit ist die druckbegünstigte Modifikation des Calciumcarbonats und kristallisiert in der Raumgruppe Pmcn (62). Sie ist benannt nach der spanischen Provinz Aragon, dem ersten Fundort. Die Aragonitstruktur ist orthorhombisch (pseudohexagonal). Sie lässt sich ableiten von der des NiAs. Dazu denkt man sich die As-Atome durch Ca-Atome und die Ni-Atome durch den Mittelpunkt der CO₃-Gruppen ersetzt und nach geringer Deformation erhält man die Aragonit-Struktur (siehe Abb. 2.5). Die Struktur wurde 1924 bestimmt [Bragg, 1924]. Da Aragonit aber im Gegensatz zu NiAs nur pseudohexagonal ist, wird die hexagonal dichteste Packungsfolge ABABAB... nur annähernd erreicht. Die planaren CO₃-Gruppen liegen hier wie bei Calcit parallel zur Basis (001). Aragonit ist dichter gepackt als Calcit. Die Anzahl der Ca-O-Bindungen ist beim Calcit 6, beim Aragonit dagegen 9. Die Kristalle sind gewöhnlich nach der c-Achse gestreckt, die von der Längsfläche (010) sowie einem Längsprisma (011) als auch von einem Vertikalprisma (110) begrenzt werden. Oft treten sie auch als Zwillinge mit einer gemeinsamen Prismenfläche (110) oder als polysynthetische Viellinge auf. Häufig sind auch pseudohexagonale Durchwachsungsdrillinge. Tabelle 2.2 enthält physikalische Daten und die Metrik von Aragonit.

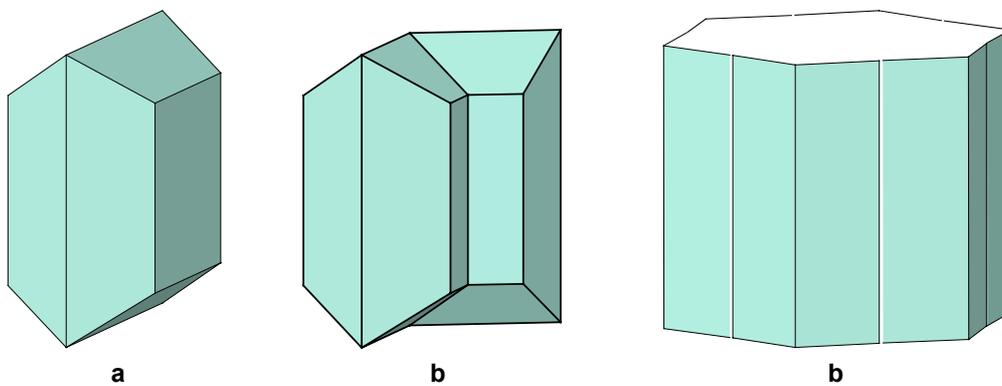


Abb. 2.4: Die wichtigsten Aragonit-Kristallformen: a) einfaches Prisma ; b) nach (110) verzwilligtes Prisma ; c) pseudohexagonaler Durchwachsungsdrilling.

Aragonit ist wesentlich seltener als Calcit und nur begrenzt gesteinsbildend. Er kommt in vulkanischen Hohlräumen vor und ist Bestandteil von Sinterkrusten. Er bildet sich aus heißen Quellen oder Geysiren als Sprudelstein (bei Wassertemperaturen von über 29 °C, sonst bildet sich Calcit). Aragonit kommt außerdem organogen als Perlmutterhaut von Molluskenschalen und natürlichen Perlen vor.

ARAGONIT			
Kationenradius [Å]	1,00	Metrik (kleinste Elementarzelle) z (Formeleinheiten pro Elementarzelle) 4 a [Å] 4,961 b [Å] 7,967 c [Å] 5,740	
Molgewicht [g/mol]	100,087		
Dichte [g/cm ³]	2,930		
Kristallsystem	ortho-rhombisch		
Raumgruppe (RG)	Pmcn		
Härte (Mohs)	3,5 - 4		

Tab. 2.2: Physikalische Daten und Metrik von Aragonit.

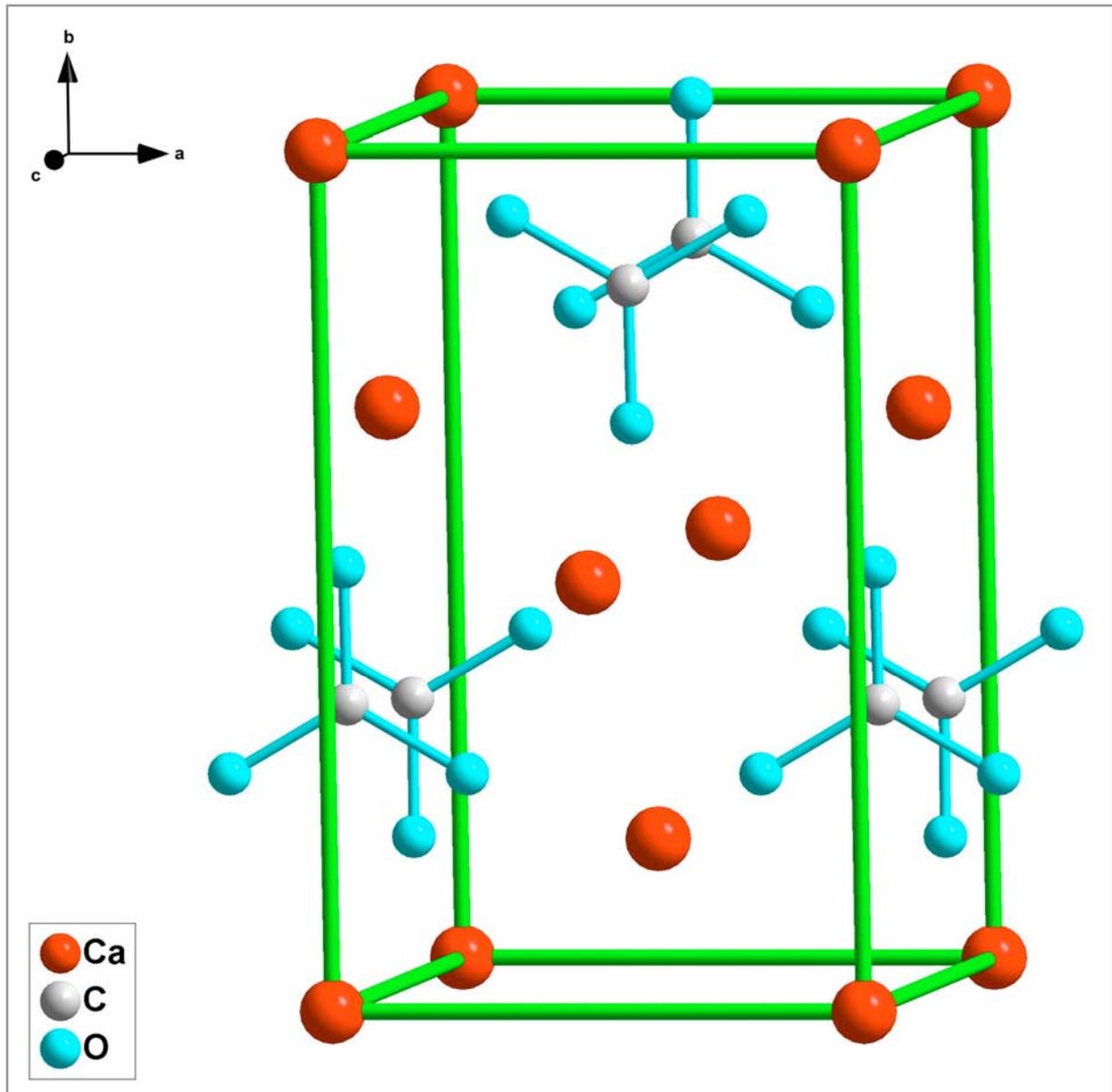


Abb. 2.5: Kristallstruktur des Aragonits (Elementarzelle).

2.1.3 Calcit- und Aragonitgruppe

Das Calciumkation hat bei sechsfacher Koordination einen Ionenradius von 1,00 Å. Carbonate mit kleineren Kationen, wie Magnesit (MgCO_3), Smithsonit (ZnCO_3), Siderit (FeCO_3), Sphärokobaltit (CoCO_3) und Rhodochrosit (MnCO_3) kristallisieren ditrigonal-skalenoedrisch wie Calcit. Carbonate mit größerem Kationenradius, wie Strontianit (SrCO_3), Witherit (BaCO_3) und Cerussit (PbCO_3) kristallisieren dagegen orthorhombisch wie Aragonit. Die Carbonate mit Calcitstruktur bilden die Calcitgruppe, die mit Aragonitstruktur die Aragonitgruppe. Das Calciumkation ist ein Grenzfall, es kann sowohl in der einen als auch in der anderen Struktur kristallisieren.

2.1.4 Vaterit

Vaterit ist eine dritte Calciumcarbonat-Modifikation. Vaterit kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $6_3/mmc$ (194). Die Struktur ist nicht hundertprozentig gesichert. Diese Tatsache kann wahrscheinlich damit begründet werden, daß es bei der Strukturberechnung mehrere mögliche Ergebnisse gibt, die gleich gut passen, weshalb es nicht möglich ist zu bestimmen, welches Ergebnis tatsächlich zutrifft. Der bis heute gebräuchlichste Strukturvorschlag (Metrik: $a = b = 4,13(1) \text{ \AA}$; $c = 8,49(2) \text{ \AA}$) stammt aus den sechziger Jahren [Kamhi, 1963]. Diese Modifikation ist benannt nach ihrem Entdecker Heinrich Vater [Vater, 1893-1895]. Sie ist seit längerem synthetisch bekannt, wurde aber kürzlich auch in Hydratationsprodukten von Larnit aus Nordirland nachgewiesen. Sie bildet Sphärolithe aus winzigen Nadelchen. Bei Normalbedingungen wandelt sich Vaterit nur langsam in Calcit um, oberhalb von 400°C verläuft die Umwandlung jedoch sehr rasch. Vaterit entsteht oft als Primärprodukt bei der CaCO_3 -Fällung und ist dabei ein unerwünschtes Nebenprodukt. Er entsteht aus Lösungen, wenn die Bildung von Calcit und Aragonit verhindert wird. Das kann geschehen durch hohe Übersättigung der Lösungen, durch niedrige Temperaturen oder durch Lösungsgenossen, die Keimbildung und Flächenwachstum von Calcit und Aragonit hemmen.

2.1.5 Weitere Modifikationen

Neben den drei in der Natur vorkommenden Modifikationen sind auch noch zwei künstlich erzeugte Höchstdruckphasen von CaCO_3 bekannt. Bei einem Druck von etwa 1.5 GPa bildet sich Calcit II. Diese Modifikation ist monoklin $P2_1/c$ (14) mit $a = 6.334 \text{ \AA}$; $b = 4.948 \text{ \AA}$; $c = 8.033 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.9^\circ$ [Merrill und Bassett, 1975]. Bei einem Druck von etwa 2.2 GPa wandelt sich Calcit II in Calcit III um. Die Kristallstruktur von Calcit III wurde kürzlich bestimmt als monoklin $C2$ (5) mit $a = 8.746 \text{ \AA}$; $b = 4.685 \text{ \AA}$; $c = 8.275 \text{ \AA}$; $\beta = 94.4^\circ$ und $Z = 6$ [Smyth und Ahrens, 1997]. Calcit II und III sind anscheinend metastabil bezüglich Aragonit, welcher bis zu einem Druck von etwa 8 Gpa eigentlich die stabile Modifikation ist.

2.2 CHEMISCHE GRUNDLAGEN ZU CARBONATEN UND DER CALCIUMCARBONATFÄLLUNG

2.2.1 Kohlendioxid

Kohlendioxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Seine Dichte (1,977 g/l) ist etwa 1,5 höher als die von Luft (1,293 g/l).

Die Struktur des CO_2 ist linear ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$) und sowohl isoster als auch isoelektronisch mit dem Nitryl-kation NO_2^+ ($\text{O} = \text{N}^+ = \text{O}$) und dem Azid-Ion N_3^- ($\text{N}^- = \text{N}^+ = \text{N}^-$). Der Kohlenstoff ist sp hybridisiert und das Molekül besitzt kein permanentes Dipolmoment.

Löslichkeit in Wasser:

Kohlendioxid ist unter Normalbedingungen in Wasser mit 850 ml/l weit besser löslich als Sauerstoff (30 ml/l) und Stickstoff (15 ml/l). Die Wasserlöslichkeit des CO_2 nimmt mit steigender Temperatur ab, mit steigendem Druck läßt sie sich erhöhen. Nur 0,2 % des in Wasser gelösten CO_2 dissoziiert zu Kohlensäure, der Rest (99,75 %) ist physikalisch gelöst (siehe auch Punkt 2.2.2).

Herstellung

a) im Labor: Kippscher Apparat: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 oder Erhitzen von MgCO_3 (400-500°C) bzw NaHCO_3 (100-200°C):
 $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ bzw. $2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

a) technisch: Gewinnung aus Abgasen von Feuerungen oder durch Kalkbrennen
 (900-1200 °C):
 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

2.2.2 Kohlensäure (Reaktion von Kohlendioxid und Wasser)

Kohlensäure existiert nur in wässriger Lösung und ist in reiner Form nicht isolierbar, da sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid CO_2 zerfällt. Sie entsteht durch Lösen von CO_2 in Wasser:

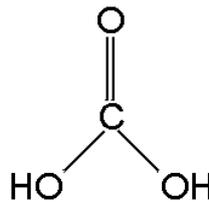


Abb. 2.6: Strukturformel der Kohlensäure

Die Kohlensäure dissoziiert weiter in Hydrogencarbonat:



Dabei tritt folgendes Dissoziationsgleichgewicht auf (alle Zahlenwerte gelten für $T = 20 \text{ °C}$):

$$K_{S1(\text{wahr})} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,75 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_{S1(\text{wahr})} = 3,76$$

Mit einem $\text{p}K_{S1}$ -Wert von 3,76 wäre Kohlensäure eigentlich eine mittelstarke Säure, die sogar Essigsäure ($\text{p}K_S = 4,75$) übertrifft. In der wässrigen Lösung liegt aber ein Großteil des CO_2 (99,75 %) nicht als Kohlensäure, sondern physikalisch gelöst vor. Für die Hydratation gilt folgendes Gleichgewicht:

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]_{\text{gel.}}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]} = 2,52 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{p}K_H = 2,60$$

Um die tatsächlich wirkende (scheinbare) Gleichgewichtskonstante $K_{S1(\text{scheinbar})}$ der Kohlensäure zu erhalten muß man die wahre Gleichgewichtskonstante $K_{S(\text{wahr})}$ und die Hydrolysekonstante K_H miteinander multiplizieren und dabei kommt man zu folgendem Ergebnis:

$$K_{S1(\text{scheinbar})} = K_{S1(\text{wahr})} \cdot K_H = 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot 2,52 \cdot 10^{-3} = 4,41 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{p}K_{S1(\text{scheinbar})} = 6,36$$

Also ist in Wirklichkeit die Kohlensäure eine schwache Säure. Zum Vergleich hier die $\text{p}K_S$ -Werte einiger bekannter Säuren:

$$\text{HCl} = -6 ; \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (1. Stufe)} = -3 ; \text{HNO}_3 = -1,32 ; \text{HAc} = 4,75 ; \text{H}_2\text{O} = 14$$

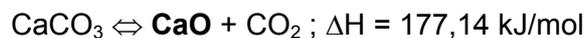
Die zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure läuft nur noch in äußerst geringem Umfang ab:

$$K_{S2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,20 \cdot 10^{-11} \Rightarrow \text{p}K_{S2} = 10,38$$

2.2.3 Branntkalk, Löschkalk und die Reaktion mit Wasser

Calciumoxid (CaO)

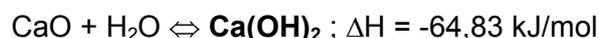
CaO wird als Branntkalk bezeichnet, der Name kommt von der Herstellungsmethode, dem Brennen von Calciumcarbonat. Dieses wird in Drehrohröfen, oder in vertikal arbeitenden Ring- oder Schachtöfen bei 900-1300°C durchgeführt:



Branntkalk ist nach H_2SO_4 die meistproduzierteste Chemikalie der Welt.

Calciumhydroxid (Ca(OH)₂)

Ca(OH)_2 wird durch das Versetzen von Branntkalk (CaO) mit Wasser (sog. Kalklöschen) produziert. Daher wird Ca(OH)_2 auch als Löschkalk bezeichnet:



Rein theoretisch können 1000 g CaO bei Normalbedingungen etwa 320 g H_2O aufnehmen. Da die bei der Reaktion entstehende Hitze jedoch einen Teil des Wassers zum Verdampfen bringt, muß bei der technischen Herstellung von Löschkalk immer ein Wasserüberschuß verwendet werden. Löschkalk ist wichtig für die Zementherstellung und für die Herstellung von Calciumchemikalien (z. B. CaCO_3). Dieses wird durch Einleitung von CO_2 in eine Aufschlammung von Ca(OH)_2 in Wasser gewonnen. Mit den beiden oben angegebenen Reaktionen ergibt sich der unten abgebildete Kalkkreislauf. Dieser Prozeß ist Grundlage für die in dieser Arbeit ablaufenden Reaktionen, insbesondere der Weg vom CaO bis zum CaCO_3 .

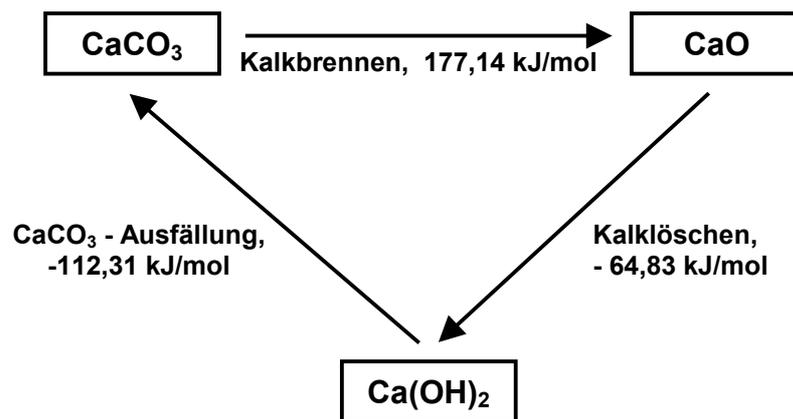


Abb. 2.7: Kalkkreislauf

Bei Normalbedingungen lassen sich etwa 1,3 g Ca(OH)_2 in einem Liter Wasser lösen, das entspricht etwa 0,02 mol/l. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Zum Vergleich: In einem Liter lösen sich nur 13 mg CaCO_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l), also etwa 100 mal weniger als Ca(OH)_2 .

2.3 DIE FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT IN DER LITERATUR

Schon im 19. Jahrhundert beschäftigten sich bereits viele Wissenschaftler mit der Ausscheidung von Calciumcarbonat in Lösungen. Die beiden Modifikationen Calcit und Aragonit waren bekannt. Viele Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluß von Lösungszusätzen auf die Fällung von Calciumcarbonat [Credner, 1870], [Miron et Bruneau, 1882], [Friedel et Sarasin, 1885], [Borgeois, 1886], [Vater, 1893-1895]. Vater war es, der durch seine Versuche auch eine dritte Modifikation des Calciumcarbonats entdeckte, die heute nach ihm als Vaterit bezeichnet wird. Auch die Ausscheidung von Calciumcarbonat durch Reaktion von Calciumhydroxidlösung mit dem Kohlendioxid aus der Luft wurde bereits im 19. Jahrhundert untersucht [Rose, 1837, 1856].

Im 20. Jahrhundert gab es zahlreiche Literaturveröffentlichungen zum Thema Calciumcarbonat. Ein Thema ist die Modifikation Vaterit, dessen Struktur bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden konnte [Meyer, 1965, 1969, 1978], [Kamhi, 1963]. Diese Tatsache kann wahrscheinlich damit begründet werden, daß es bei der Strukturberechnung mehrere mögliche Ergebnisse gibt, die gleich gut passen, weshalb es nicht möglich ist zu bestimmen, welches Ergebnis tatsächlich zutrifft.

Neben dem in 2.1 dargestellten Phasendiagramm [Albright, 1971] und [Crawford, Hoersch, 1972] und den bei der Beschreibung der Modifikationen erwähnten Autoren gibt es zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema Einstoffsystem CaCO_3 und seinen Modifikationen. Einige Autoren beschäftigten sich lediglich mit dem Calci-Aragonit-Gleichgewicht [Simmons, Bell, 1963], [Irving, Wylie, 1975], [Salje, Viswanathan, 1976], [Carlson, 1980], andere mit dem gesamten System CaCO_3 , wobei Vermutungen über die Phasen Calcit II und Calcit III bereits in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts gemacht wurden [Jamieson, 1953], [Boettcher, Wylie, 1968], [Goldsmith, Newton, 1969], also lange, bevor sie als gesichert galten. Es gab sogar Spekulationen über eine

Extremdruckphase Calcit IV, die oberhalb von etwa 28 kbar Druck existieren sollte [Rapoport, 1966], aber es gibt bis heute keine Bestätigung für diese Modifikation.

Mit dem Einfluß von Mg^{2+} auf die Fällung von $CaCO_3$ beschäftigten sich [Reddy und Wang, 1980]. Sie fanden heraus, daß Magnesium-Ionen die Ausscheidung von Calciumcarbonat (durchgeführt durch das Zusammengeben von Ca^{2+} und CO_3^{2-} -haltigen wäßrigen Lösungen) hemmen. Derselbe Effekt ist Grund dafür, daß in den Ozeanen Calciumcarbonat fast nur biogen, also organisch ausgefällt werden kann und anorganische Ausscheidungen von $CaCO_3$ nur in besonderen Regionen auftreten, wo besonders viel Ca^{2+} im Meerwasser gelöst ist [Pytkowicz, 1973]. Dieser Autor fand ebenfalls heraus, daß Phosphate und Citronensäure die Ausscheidung von Calcit hemmen. Stearinsäure bewirkt die Auskristallisation von Vaterit statt Calcit [Mann et al., 1988].

Die Ausscheidung von Calciumcarbonat ohne Fremdionen wurde ebenfalls untersucht. So wurde festgestellt, daß bei Raumtemperatur (20 °C) in wäßrigen Lösungen die Umwandlung von Vaterit in Calcit in wenigen Stunden abläuft, während bei sich Aragonit bei gleichen Bedingungen erst innerhalb einiger Monate in Calcit umwandelt [Ogino et al., 1987].

Weiterhin stellte sich heraus, daß vom Sättigungsgrad S der Lösungen bei der $CaCO_3$ -Fällung einerseits abhängt, welche Modifikation ausgefällt wird (Calcit oder Aragonit). Andererseits wird durch den Sättigungsgrad auch der Habitus der jeweils entstehenden Kristalle bestimmt [Kirov et al., 1970]. Diese Autoren führten $CaCO_3$ -Fällungen mittels Lösungsdiffusion durch und kamen zu folgenden Ergebnissen: *Bis zu einem bestimmten Grenzsättigungsgrad S_1 wird Calcit ausgefällt, bei noch höherer Übersättigung wird Aragonit ausgeschieden. Wenn Calcit ausgefällt wird, so wird bei niedriger Übersättigung das Grundrhomboeder $p\{101\}$ gebildet, wenn die Übersättigung steigt (aber noch unterhalb von S_1 liegt), so bildet sich vorwiegend das Spitzrhomboeder $m\{401\}$. Wird Aragonit ausgefällt, so gibt es noch einen weiteren Grenzsättigungsgrad S_2 , der oberhalb von S_1 liegt. Liegt der Sättigungsgrad zwischen S_1 und S_2 , so fällt der Aragonit in tafeligen, gestreckten Kristallen aus, oberhalb von S_2 kristallisiert er als Sphärolith. S_1 und S_2 sind laut der Autoren temperaturabhängig und auch Beimengungen von Fremdionen (Pb^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+}) haben Einfluß auf die beiden Werte. Zahlenwerte für S_1 und S_2 geben die Autoren nicht an.*

Ebenfalls stellte sich heraus, daß der Habitus der ausgeschiedenen $CaCO_3$ -Kristallite auch vom Überschuß von Ca^{2+} bzw. CO_3^{2-} in der Lösung abhängt [Kirov et al., 1972]. Laut den Autoren bilden sich bei Überschuß von Ca^{2+} in der Lösung vorwiegend Kristalle von länglichem Habitus und bei Überschuß von CO_3^{2-} überwiegend grob- bis dünntafelige Kristalle. Bei gleichen Anteilen von Ca^{2+} und CO_3^{2-} in der Lösung wird der Habitus der Kristalle durch die Übersättigung der Lösung bestimmt (siehe auch Erläuterungen oben zur Arbeit von 1970 von Kirov et al.). Auch hier werden keine konkreten Zahlen genannt. Auch in anderen Veröffentlichungen zu diesem Thema fehlen konkrete Zahlenangaben [Mucci, Morse, 1983], [Meyer, 1984], [Katz et al., 1972], [Katz, 1973].

Auf Untersuchungen zur Fällung von $CaCO_3$ mit Zusatz von Seltenen Erden gibt es in der Literatur keine Hinweise. Es existieren einige Veröffentlichungen zu den orthorhombisch kristallisierenden Seltenerd-Carbonaten [Pecora, Kerr, 1953], [Shinn, Eick, 1968], [Nagashima et al., 1972], [Dal Negro, 1977], [Wakita, 1977], [Bevins et al., 1985], [Liu et al., 1999]. Hinweise auf Calcium-Seltenerd-Carbonate gibt es jedoch nicht.

KAPITEL 3

INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON FEINSTKRISTALLINEM CALCIUMCARBONAT

Feinstkristallines Calciumcarbonat (CaCO_3) wird für zahlreiche Zwecke benötigt, wie bereits im ersten Kapitel beschrieben wurde. Es gibt prinzipiell zwei Wege, um industriell an feinstkristallines CaCO_3 zu gelangen. Die erste Möglichkeit ist es, Kalkstein oder Marmor abzubauen, zu reinigen und zu feinstem Pulver zu zermahlen. Dieses ist das klassische Verfahren, das auch heute noch zum überwiegenden Teil angewendet wird. Eine zweite Möglichkeit ist die Gewinnung durch chemische Fällung (Präzipitation). Das auf klassischem Weg erhaltene CaCO_3 wird als GCC oder NGCC bezeichnet (**(N)GCC = (Natural) Ground Calcium Carbonate**), das durch Fällung gewonnene nennt man PCC (**PCC = Precipitated Calcium Carbonate**). In diesem Kapitel werden die beiden Produktionswege genauer betrachtet und eine vergleichende Bilanz gezogen. Eine ausführliche Beschreibung der technischen Herstellung und Verwendung von PCC und GCC findet man bei W. Tegethoff [Tegethoff, 2001].

Verwendung von GCC und PCC

Der Hauptverwendungszweck des PCC ist der Einsatz als Füllstoff für die Herstellung von Papier. Hierfür werden mehr als 90 % des PCC verwendet. Es wird zur Optimierung der optischen Eigenschaften eingesetzt und ist Ersatzmittel für das sehr teure Titandioxid (TiO_2). Als Streichmittel wird PCC in der Papierindustrie jedoch aufgrund des ungünstigeren Fließverhaltens nur in sehr geringen Mengen verwendet (siehe Nachteile von PCC).

In der Farben-, Lack- und Kunststoffindustrie war PCC in der Vergangenheit ein wichtiges Pigment. Aufgrund der ökologischen und wirtschaftlichen Nachteile wurde es in den letzten Jahren jedoch nahezu vollständig durch GCC ersetzt. Heute wird hier nur ein geringer Anteil an PCC verwendet, in diesem Fall PCC-Pulver. Slurry ist aufgrund des Wassergehaltes ungeeignet für diesen Zweck.

Im Jahr 2000 war in der europäischen Papierindustrie der Verbrauch von Calciumcarbonat als Streichmittel dreimal so hoch wie die Verwendung als Füllstoff. Bei den Streichmitteln betrug der Anteil von GCC 98 % und der von PCC 2 % (bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge des hierfür verwendeten CaCO_3). Dagegen wurde bei den Füllstoffen genausoviel GCC wie PCC eingesetzt.

In geringem Anteil finden GCC und PCC in der Pharmaindustrie (Arznei, Zahnpasta) und in der Lebensmittelindustrie Verwendung.

Vorteile von PCC im Vergleich zu GCC

- Die PCC-Fällung kann in Anlagen direkt beim Verbraucher (z.B. Papier-Industrie) durchgeführt werden (sog. On-Site Anlagen) und sofort in dessen Produktionsprozeß eingespeist werden. Dadurch werden große Transportwege gespart.
- Die Slurry ist stets frisch und kann bereits kurz nach der Produktion zum Einsatz kommen. Die Verwendung von Bakteriziden und Dispergiermitteln ist daher nicht nötig.

- Viele Verunreinigungen (z. B. Graphit und organische Substanzen) werden durch den Brennprozeß bereits vernichtet.

Nachteile von PCC im Vergleich zu GCC

- Die Feststoffgehalte sind deutlich niedriger als bei GCC.
- Das Rheologieverhalten (Fließverhalten) von PCC ist ungünstiger.
- Die Produktion ist wesentlich energieintensiver (und damit auch teurer) als die von GCC (siehe auch 3.1.3).
- Die Produktion von PCC ist ökologisch wesentlich nachteiliger als die von GCC (siehe auch 3.1.3).

3.1 GCC UND PCC – VOM ROHSTOFF ZUM FERTIGPRODUKT

3.1.1 Ground Calcium Carbonate (GCC)

Die Aufbereitung des im Steinbruch gewonnenen Kalksteins bzw. Marmors beginnt mit einer Siebung auf einfachen Rosten, wodurch unerwünschte Nebenbestandteile, wie Lehm, abgetrennt werden. Danach folgt in sogenannten Brechern die Grobzerkleinerung, auch Brechen genannt. Dabei wird das Material durch Aufprall oder Druck (je nach Brechertyp, Abb. 3.1) zerkleinert.

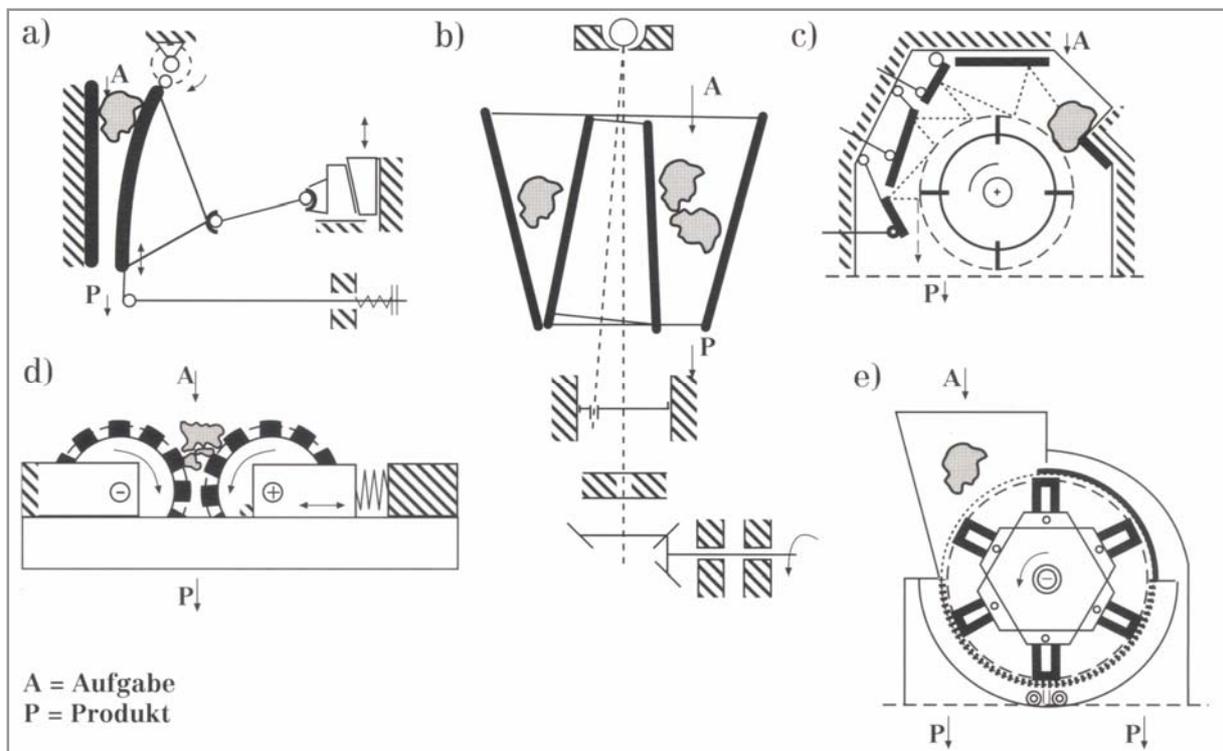


Abb. 3.1: Verschiedene Typen von Brechern: a) Backenbrecher; b) Kegelbrecher; c) Prallbrecher; d) Walzenbrecher; e) Hammerbrecher [Tegethoff, 2001].

Das Brechen findet in mehreren Schritten statt, anschließend beginnt das Mahlen. Die Grenze zwischen Brechen und Mahlen ist nicht an eine bestimmte Korngröße gebunden, sie richtet sich nach dem eingesetzten Brechertyp. Nach dem Brechen wird das Gestein gewaschen und je nach gewünschtem Endprodukt entweder trocken oder naß weiter aufbereitet. Das grob zerkleinerte, gewaschene Material wird auch als Reinstein bezeichnet. Die nächsten Schritte sind das Mahlen, Sortieren und Klassieren. Bei der Naßaufbereitung findet das Mahlen in riesigen Hydrofallmühlen (Abb. 3.2) und Naßkugelmühlen statt, bei der Trockenaufbereitung benutzt man Prallmühlen und Kugelmühlen.



Abb. 3.2: Hydrofallmühle bei OMYA GmbH [Tegethoff, 2001].

Der Mahlprozeß findet in jedem Fall in mehreren Schritten statt und führt bis zum Endprodukt. Zwischen den Mahlschritten finden Klassierung und Sortierung statt.

Unter Klassierung versteht man die Aufteilung in verschiedene Korngrößenklassen, ohne die chemische oder mineralogische Zusammensetzung zu ändern. Bei der Naßaufbereitung wird mit einem Hydrozyklon oder einer Zentrifuge klassiert, bei der Trockenaufbereitung mit einem Sieb oder einem Sichter.

Mit Sortierung meint man die Trennung nach unterschiedlicher chemischer oder mineralogischer Zusammensetzung. Damit sollen aus einem Gemisch Fraktionen von Mineralarten in möglichst reiner Form gewonnen werden. Das wichtigste Verfahren ist die Flotation, auch Schaumswimmaufbereitung genannt. Dabei wird eine Mineralphase dadurch von den anderen abgetrennt, daß sie zur Oberfläche einer Trübe aufschwimmt, während die anderen Anteile in der Trübe bleiben. Da alle Mineralphasen eine höhere Dichte als Wasser besitzen, benutzt man als Flotationsmedium fein dispergierte Luft (Schaum). Die Schaumswimmflotation wird in riesigen Hallen durchgeführt (Abb. 3.3).

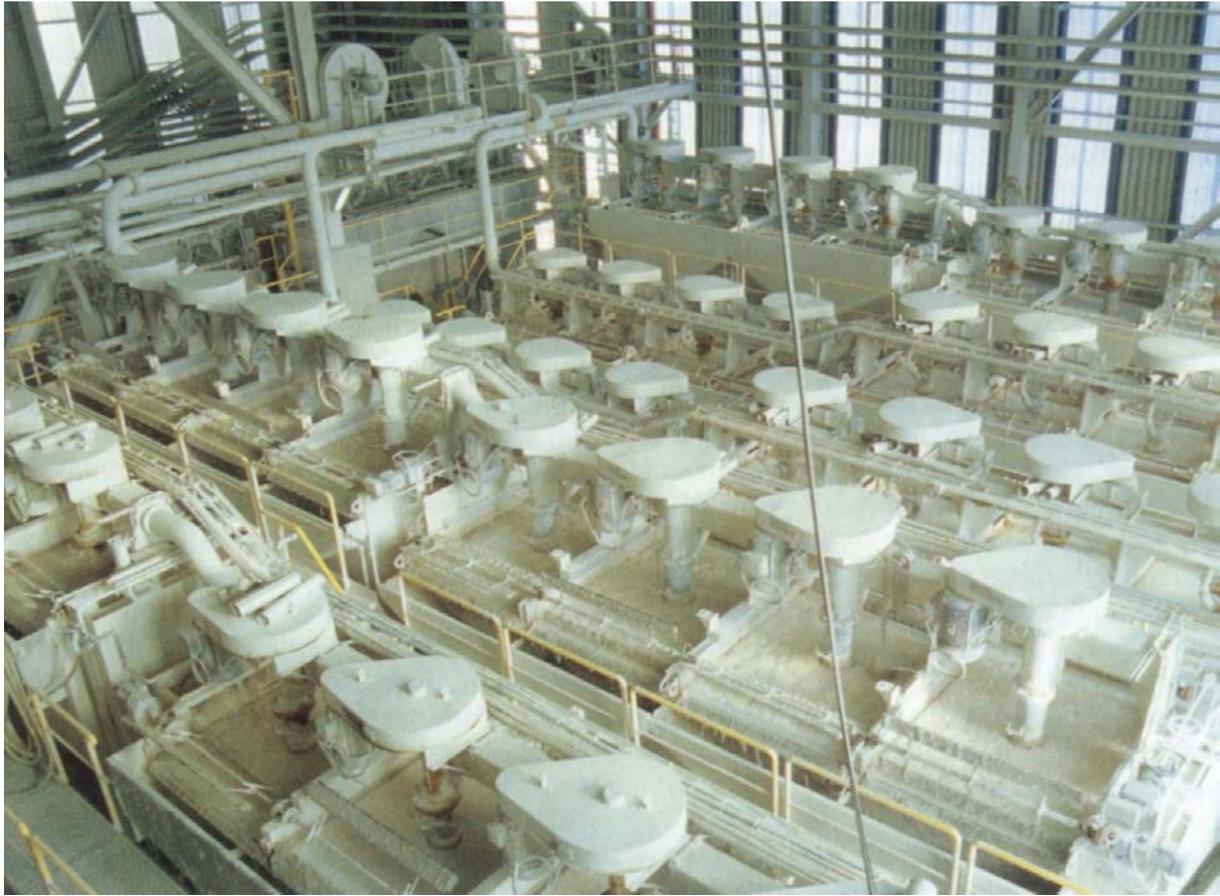


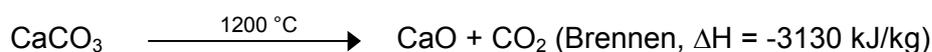
Abb. 3.3 Schaumswimmflotation bei OMYA GmbH [Tegethoff, 2001].

Durch Magnetabscheidung werden eisenhaltige Verunreinigungen abgetrennt, dabei wird heute mit Hochleistungsmagneten gearbeitet (Feldstärken bis zu 5 Tesla) erreicht. Damit kann man auch feinste Teilchen abtrennen, z B. auch aus Slurrys. Mit sogenannten HGMS-Scheidern kann man auch einige paramagnetische Minerale abtrennen (HGMS = High Gradient Magnetic Separator). Die Reihenfolge und die Häufigkeit der Mahl-, Sortierungs- und Klassierungsvorgänge können variieren.

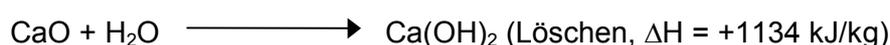
Nach Mahlen, Klassieren und Sortieren erhält man entweder Slurry mit einem Feststoffgehalt von bis zu 80 Gewichtsprozent oder trockenes Pulver. Heute erreicht man Korngrößen $\leq 1 \mu\text{m}$.

3.1.2 Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Rohstoff für die Herstellung von PCC ist Kalkstein oder Marmor, der zunächst zu Reinstein aufbereitet wird (wie bei GCC, siehe Punkt 3.1.1). Durch Brennen und anschließendes Löschen wird er in Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) überführt, die Reaktion läuft wie folgt ab:



Der Kalkstein wird bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ gebrannt (statt der eigentlich für den Ablauf der Reaktion benötigten gut $900 \text{ }^\circ\text{C}$), weil bei dieser Temperatur die Verbrennung von sich im Kalkstein befindlichen organischen Verunreinigungen und Graphit wesentlich besser abläuft.



Aus der Kalkmilch wird nun das CaCO_3 wieder ausgefällt und entweder als pulverförmiges Trocken-PCC oder als Slurry (Naß-PCC, max. 72 % Feststoffgehalt) verkauft. Dabei ist zu beachten, daß sowohl das Fertigprodukt als auch die Kalkmilch klassiert wird (siehe auch 3.1.1), um Agglomerate und unlösliche Bestandteile aus dem PCC zu entfernen.

Es gibt drei Möglichkeiten, das PCC aus der Kalkmilch auszufällen:

- a) durch direkte Fällung mit CO_2 (wichtigstes Verfahren)
- b) durch Fällung mit Soda (Kalk-Soda-Verfahren)
- c) durch Fällung mit Soda und Ammoniumchlorid (Solvay-Verfahren)

zu a):

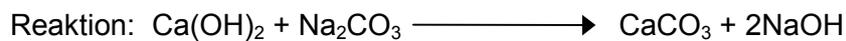
Es wird Kohlendioxid in die Kalkmilch eingeleitet (das beim Kalkbrennen entstandene CO_2 wird damit verwertet!).



Dieses Verfahren ist das bedeutendste und wird industriell meist angewendet, wie auch bei der OMYA GmbH.

zu b):

In die Kalkmilch wird Soda gegeben, es entstehen Natronlauge und PCC.

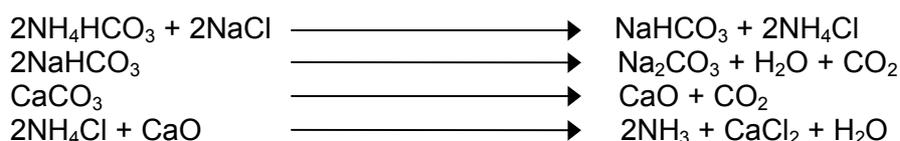


zu c):

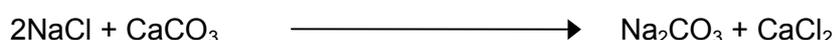
In die Kalkmilch werden Soda und Ammoniumchlorid gegeben (sog. Solvay-Verfahren, s.u.). Neben PCC bilden sich Ammoniak und NaCl -Lösung. Nach dem Entweichen des Ammoniaks (durch Erwärmen!) erhält man im Gegensatz zu b) keine Lauge, sondern eine neutrale Sole.



Unter dem Solvay-Verfahren versteht man eigentlich eine bis heute verwendete Methode zur Gewinnung von Natriumcarbonat (Soda). Dabei werden im Prinzip NaCl und NH_4HCO_3 in wäßriger Lösung umgesetzt. Dabei bilden sich das schwerlösliche NaHCO_3 und NH_4Cl . Das NaHCO_3 fällt aus und wird durch Glühen in Soda überführt. Der Ammoniak wird durch die Umsetzung des NH_4Cl mit CaO zurückgewonnen, so daß CaCl_2 als einziges Abfallprodukt übrigbleibt. Das Verfahren wurde entwickelt und patentiert von dem Belgier Ernest Solvay. Die genauen Reaktionsgleichungen lauten:



ergibt eigentlich folgende Umsetzung:



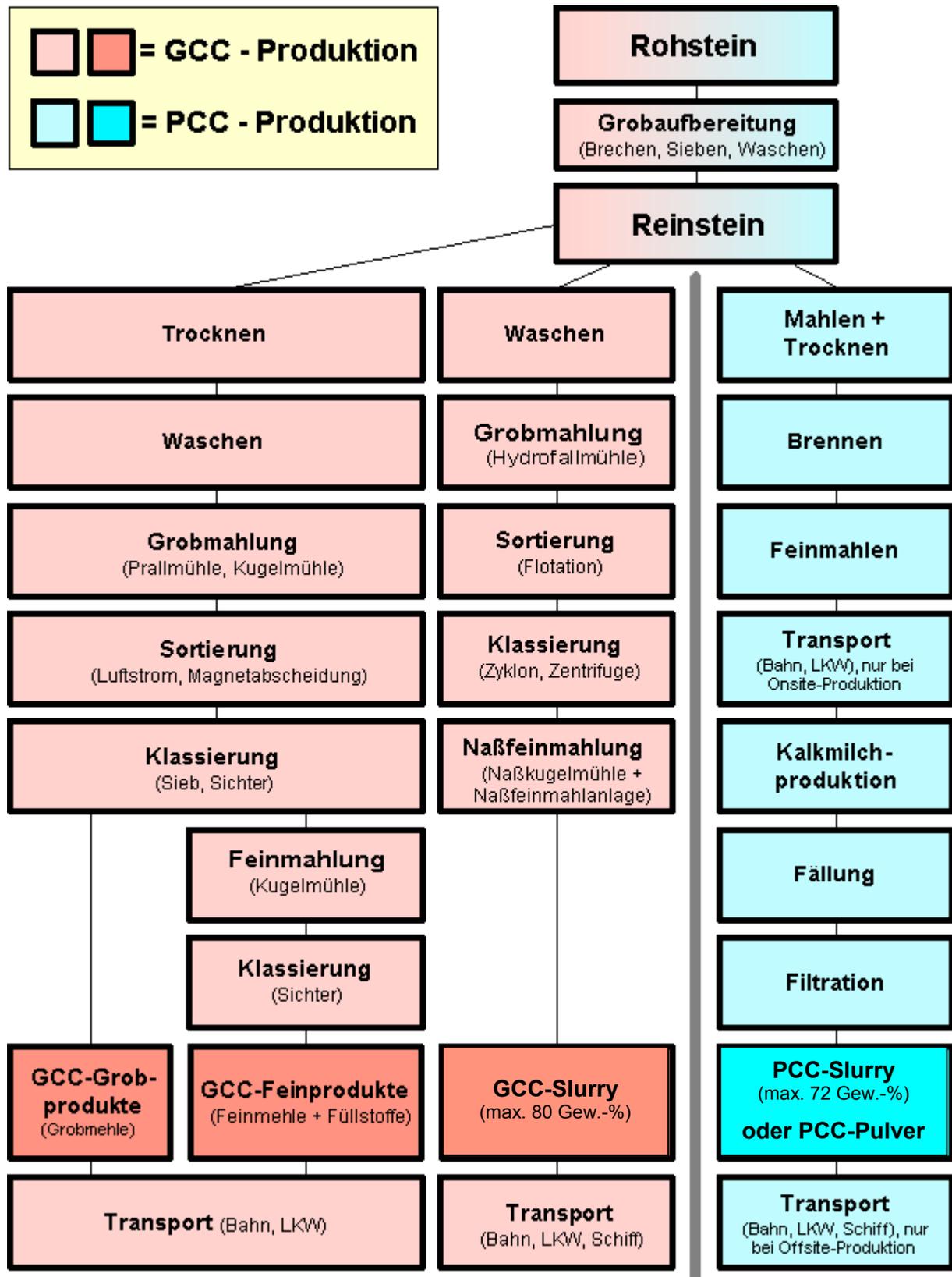


Abb. 3.4: Produktionswege von GCC und PCC im Vergleich.

3.1.3 Energie- und Umweltbilanz von PCC im Vergleich zu GCC

Bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel wurde angedeutet, daß für die Herstellung von PCC wesentlich mehr Energie verbraucht wird als bei der Produktion von GCC. Grund hierfür ist die zum Kalkbrennen nötige Hitze. Man benötigt eine Brenntemperatur von etwa 1200 °C um einen Branntkalk guter Qualität zu erhalten. Der der PCC-Produktion zugrunde liegende Kalkkreislauf wurde bereits in Punkt 2.2 vorgestellt.

Die Energiebilanz des Kalkkreislaufs ist zwar ausgeglichen (muß in einem Kreisprozeß ja auch so sein), aber in der Praxis ist es bei weitem nicht möglich, die beim Löschen und Fällen freiwerdende Energie zu nutzen. Deshalb benötigt man für die Herstellung einer bestimmten Menge an trockenem PCC etwa 3,5 mal mehr Energie als für die Produktion derselben Menge GCC. Rechnet man den Transport mit ein, so ist der Energieverbrauch immer noch um Faktor 2,5 größer.

Ein weiterer nachteiliger Faktor ist das bei der PCC-Produktion freiwerdende CO₂, welches eine erhebliche Umweltbelastung darstellt. So werden bei der Produktion von einer 1 t PCC über 140 kg CO₂ freigesetzt.

Der energetische und ökologische Vergleich von GCC und PCC fällt damit deutlich zugunsten des GCC aus. Der Hauptgrund, daß PCC trotz dieser Nachteile verwendet wird liegt, wie bereits erwähnt, vor allem an den wegfallenden langen Transportwegen. PCC hat keine höhere Weiße als GCC aus hochwertigen Marmoren oder Kalksteinen. Rohstoffe für hochwertiges GCC sind aber nicht überall zu finden, sondern nur in bestimmten Regionen, wie z. B. in Carrara (Italien). PCC kann dagegen an jedem beliebigen Ort produziert werden. Ausführliches zur Ökobilanz von PCC siehe [Kautz, 1999].

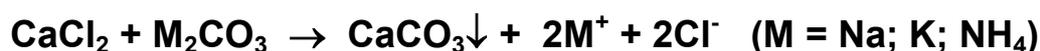
KAPITEL 4

FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT (PCC) OHNE DOTIERUNG

In den folgenden Versuchen soll die Fällung (Präzipitation) von Calciumcarbonat ohne Dotierungen untersucht werden. Dabei wurden zwei Wege gewählt. Zum einen wird die direkte (spontane) Fällung aus Alkalimetallcarbonat und Calciumchlorid betrachtet. Anschließend wird die Präzipitation von Calciumcarbonat durch Einleitung von CO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Labormaßstab untersucht, also genau der Prozeß, der im großen Maßstab bei der Firma OMYA durchgeführt wird (siehe Kapitel 3). Dabei wurde untersucht, ob und wie die Art und Einwaage des verwendeten Rohstoffes die Präzipitation beeinflusst. Als Rohstoffe wurden zwei verschiedene Sorten Branntkalk verwendet (Tagger und Labatlan). Darüberhinaus wurde die Auswirkung der CO_2 -Zuführungsrate auf die Präzipitation getestet. Alle Versuche wurden ohne Dotierung durchgeführt, d. h. mit den reinen Rohstoffen. Der Grund, weshalb nicht nur die Präzipitation von Calciumcarbonat durch Einleitung von CO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersucht wurde, sondern auch die spontane Fällung, war der Vergleich der entstehenden Kristallite hinsichtlich Größe und Habitus.

4.1 FÄLLUNG VON CaCO_3 AUS CaCl_2 UND CARBONATEN MIT EINWERTIGEN KATIONEN

Es wurden je 250 ml wäßrige Lösungen (0,5 mol/l) von CaCl_2 und M_2CO_3 in einem Becherglas zusammengegeben (das Molverhältnis ist also 1:1) und mit einem Magnetrührer durchgerührt. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Der entstehende weiße Niederschlag von CaCO_3 besteht je nach Fällungstemperatur aus Calcit oder Aragonit (siehe Tab. 4.1 und Abb. 4.1). Die auftretenden Niederschläge wurden abfiltriert, getrocknet und mit dem Röntgendiffraktometer (Philips PW 1800) analysiert.

Versuchsreihe	Lösung 1	Lösung 2	Lösungstemperatur	ausgefällte Substanzen	Habitus und Größe der Kristallite	Abbildung
CARB 1	CaCl_2	K_2CO_3	20°C	Calcit	rhomboedrisch, Kantenlänge 5-10 μm	Abb. 4.1 (A)
CARB 2	CaCl_2	Na_2CO_3	20°C	Calcit	rhomboedrisch, Kantenlänge 5-10 μm	Abb. 4.1 (B)
CARB 3	CaCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20°C	Calcit	rhomboedrisch, Kantenlänge 5-10 μm	Abb. 4.1 (C)
CARB 4	CaCl_2	K_2CO_3	90°C	Aragonit	nadelig-stengelig, Länge bis 10 μm , Breite 0,5-1 μm	Abb. 4.1 (D)

Tab. 4.1: Durchgeführte Fällungsversuche (siehe auch Abb. 4.1).

Wie erwartet bildet sich bei Raumtemperatur ausschließlich Calcit, der in sehr gut ausgebildeten Rhomboedern von 5–10 µm Kantenlänge auftritt. Bei 90 °C bildet sich Aragonit in nadelig-langstengeliger Ausbildung (Länge bis 10 µm, Breite 0,5-1 µm). Die folgenden REM-Bilder (aufgenommen im Geologischen Institut der Universität zu Köln mit einem Raster-elektronenmikroskop CamScan 44) zeigen dies. Welches Carbonat als Lösung 2 gewählt wurde, machte dabei keinen Unterschied.

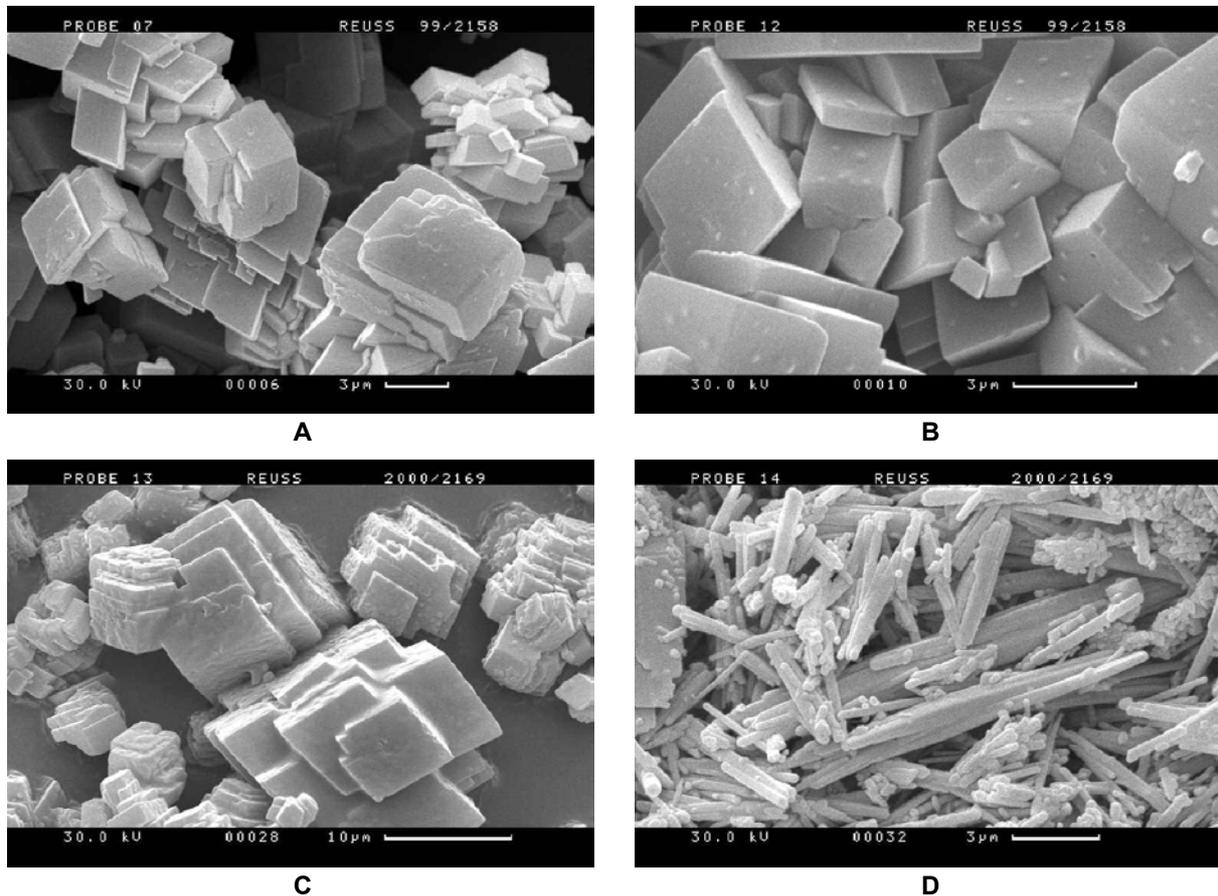


Abb. 4.1: Ergebnisse der Versuchsreihen mit dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet:
 A = Calcit, 4320x (Versuchsreihe CARB1) ; B = Calcit, 8500x (Versuchsreihe CARB2) ;
 C = Calcit, 2600x (Versuchsreihe CARB3) ; D = Aragonit, 6000x (Versuchsreihe CARB4)

4.2 PRÄZIPITATION VON CaCO_3 DURCH EINLEITUNG VON CO_2 IN Ca(OH)_2

Das Thema der im folgenden beschriebenen Versuche ist die Präzipitation von Calciumcarbonat (CaCO_3), durchgeführt durch Einleiten von CO_2 in Kalkmilch (Ca(OH)_2). Die genauen chemischen Reaktionen sind in Kapitel 3, Abschnitt 3.1.2 Punkt a) genau beschrieben. Mit diesen Versuchen wurde untersucht, welche Auswirkungen eine Veränderung der Zuführungsmenge des CO_2 in die Mutterlauge auf Korngröße und Morphologie des Präzipitates hat. Desweiteren wurde untersucht, ob und wie die Art und die Einwaage des verwendeten Rohstoffes die Fällungen beeinflusst. Es wurden zwei verschiedene Sorten Rohstoff (CaO) verwendet: Branntkalk Labatlan aus Tirol und

Brantkalk Tagger aus Golling bei Salzburg (beides Österreich). Von den Versuchen wurden auch pH- und Temperaturkurven aufgenommen.

4.2.1 Aufbau der Versuchsanlage

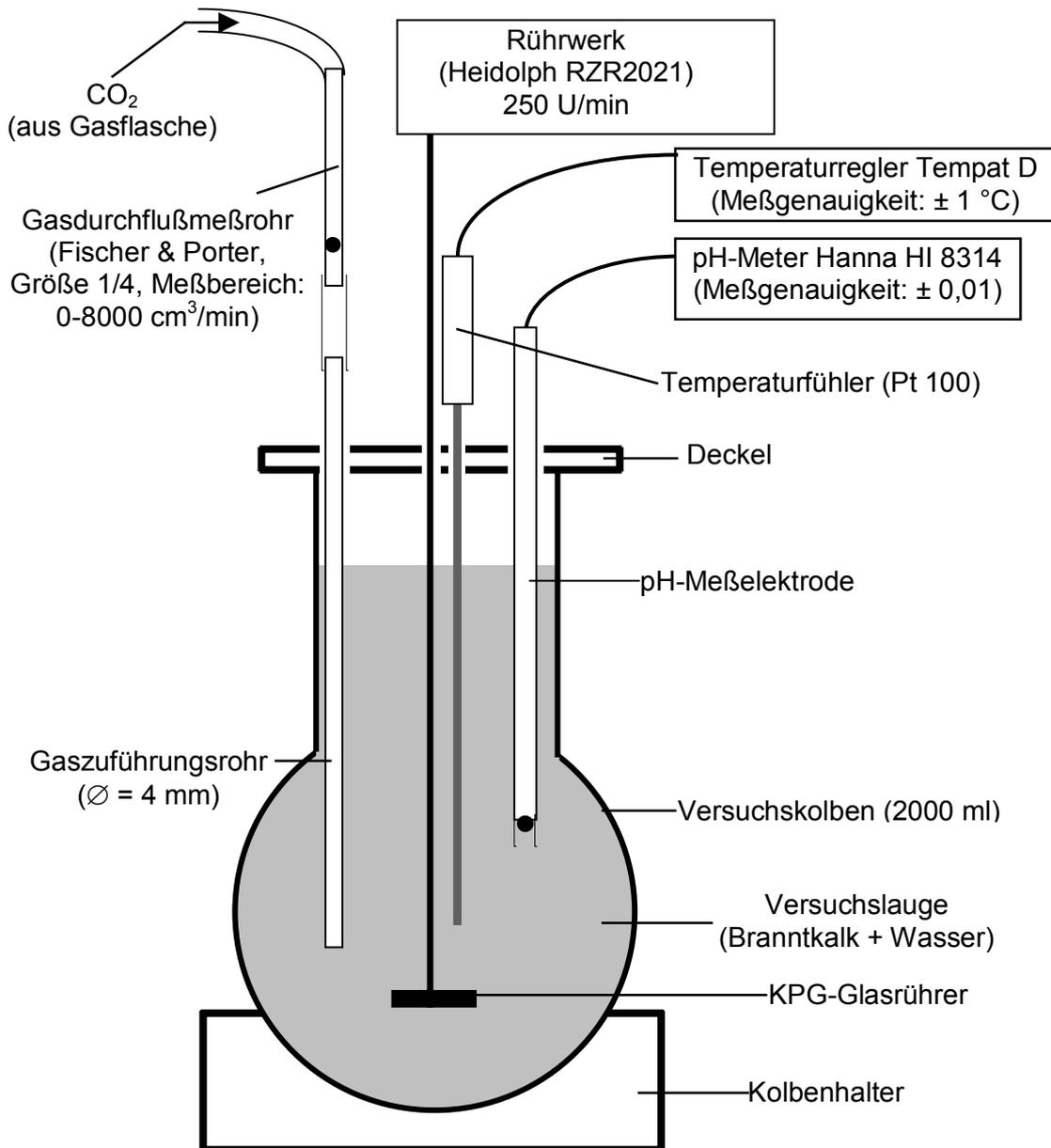


Abb. 4.2: Aufbau der für die Präzipitationen benutzten Versuchsanlage.

4.2.2 Präzipitation von CaCO_3 unter Laborbedingungen

Für jeden Versuch wurde zunächst durch Versetzen des jeweiligen Rohstoffes mit 1 Liter Wasser die Versuchslauge hergestellt. Bei den Versuchen mit variabler Gaszufuhr (990-4982 ml/min) wurden 100 g Rohstoff je Liter Wasser benutzt (Versuchsreihen LA und TA). Die gewählten CO_2 -Zuführungsraten waren für die Apparatur am besten geeignet. Bei niedrigeren Raten als 990 ml/min war die Konstanz der Rate sehr schlecht, bei höheren Raten als 4982 ml/min war der Gasdruck zu hoch für die Apparatur. Die Werte in Skalenteilen (Skt) bzw ml/min wurden abgelesen, bzw. aus einer Eichgeraden entnommen, die von der Herstellerfirma (Fischer & Porter) des Gasdurchflußmeßrohres mitgeliefert wurde. Bei den Versuchen mit variabler Rohstoffeinwaage (25-100 g) wurde eine konstante Gaszufuhr von 1711 ml/min eingestellt (Versuchsreihen LB bzw. TB). Die angegebenen Rohstoffeinwaagen wurden gewählt, da diese Mengen in der Versuchsapparatur gut handhabbar waren. Alle Versuche wurden bei 20 °C (Raumtemperatur) durchgeführt, die Rührgeschwindigkeit betrug 250 U/min. Alle 10 Minuten wurde eine Probe entnommen. Die Proben wurden anschließend bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und danach der Gehalt an CaCO_3 durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt (siehe auch Anhang, Kap. 8). Bei jeder Probenentnahme wurden die Temperatur und der pH-Wert abgelesen. Die nach dem Versuch entstandene Lösung (Slurry) wurde für die REM-Aufnahmen verwendet. Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die Parameter der durchgeführten Versuchsreihen:

Versuchsreihe	Rohstoffsorte	CO ₂ - Zuführung		Rohstoffeinwaage [g]
		[Skt]	[ml/min]	
LA bzw TA	Labatlan bzw. Tagger	4	990	100
	Labatlan bzw. Tagger	6	1711	100
	Labatlan bzw. Tagger	10	3331	100
	Labatlan bzw. Tagger	14	4982	100
LB bzw TB	Labatlan bzw. Tagger	6	1711	25
	Labatlan bzw. Tagger	6	1711	50
	Labatlan bzw. Tagger	6	1711	75
	Labatlan bzw. Tagger	6	1711	100

Tab. 4.2: Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Auf den nun folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Präzipitationsversuche zusammengestellt. Alle Versuche wurden mit beiden Rohstoffen durchgeführt und somit für alle untersuchten Parameter miteinander verglichen. Im einzelnen wird dargestellt:

- CaCO_3 -Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der CO_2 -Zuführungsrates (Abb. 4.3a und b) bzw. in Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Abb. 4.4a und b). Die Meßpunkte wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt (siehe Anhang, Kap. 8).
- Verlauf des pH-Wertes der Versuchslösung in Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Abb. 4.5a und b).
- Verlauf der Temperatur der Versuchslösung in Abhängigkeit von der CO_2 -Zuführungsrates (Abb. 4.6a und b) bzw. in Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Abb. 4.7a und b).

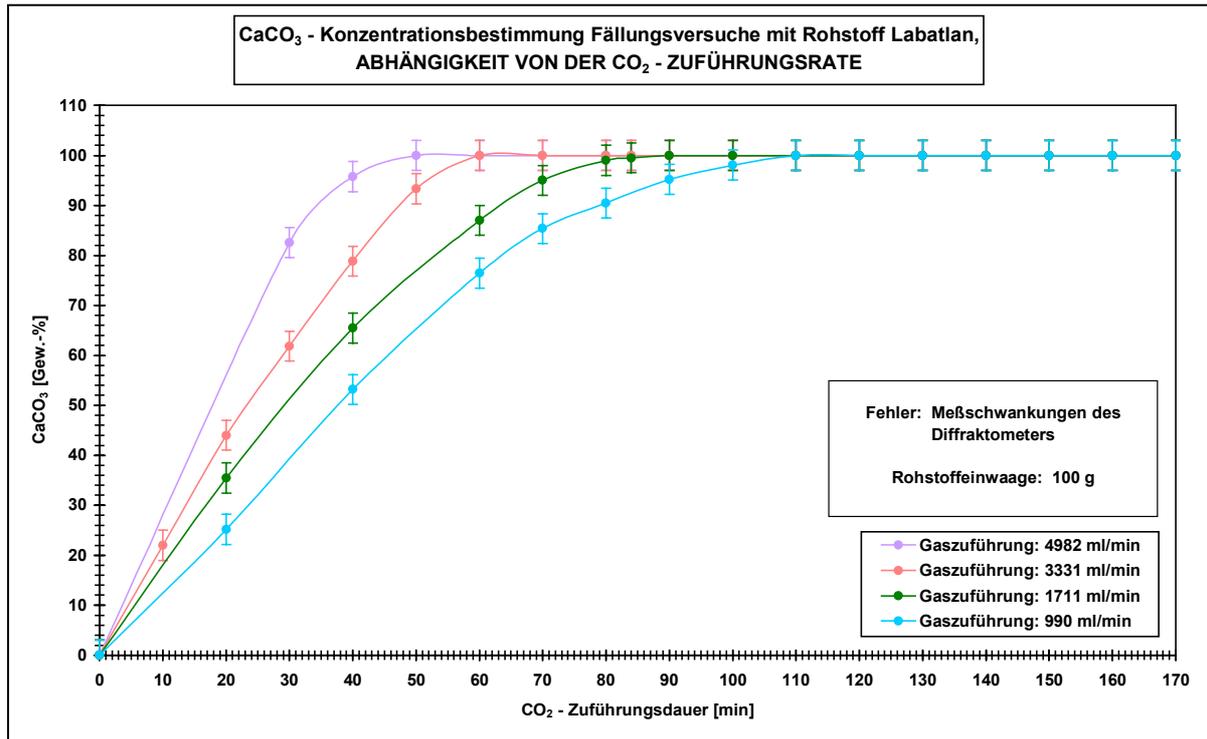


Abb. 4.3a: CaCO₃-Konzentrationsverlauf, Rohstoff Labatlan, Abhängigkeit von der Kohlendioxidzufuhr (Versuchsreihe LA).

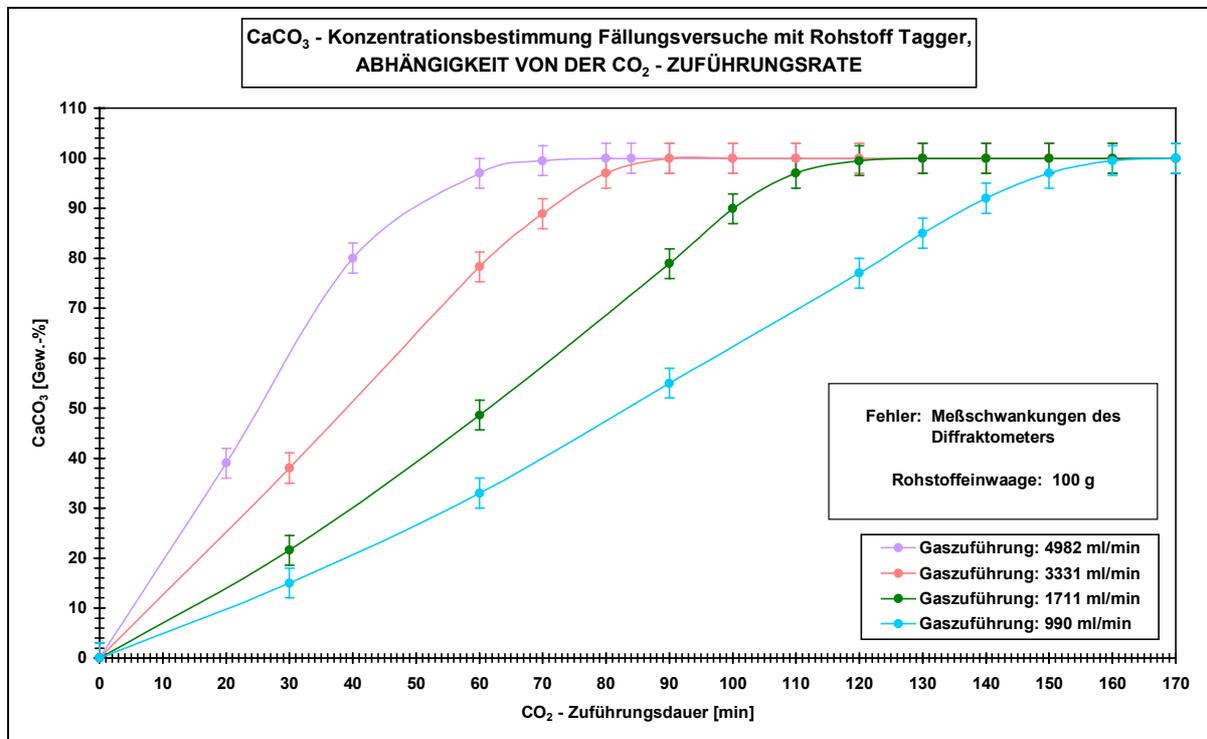


Abb. 4.3b: CaCO₃-Konzentrationsverlauf, Rohstoff Tagger, Abhängigkeit von der Kohlendioxidzufuhr (Versuchsreihe TA).

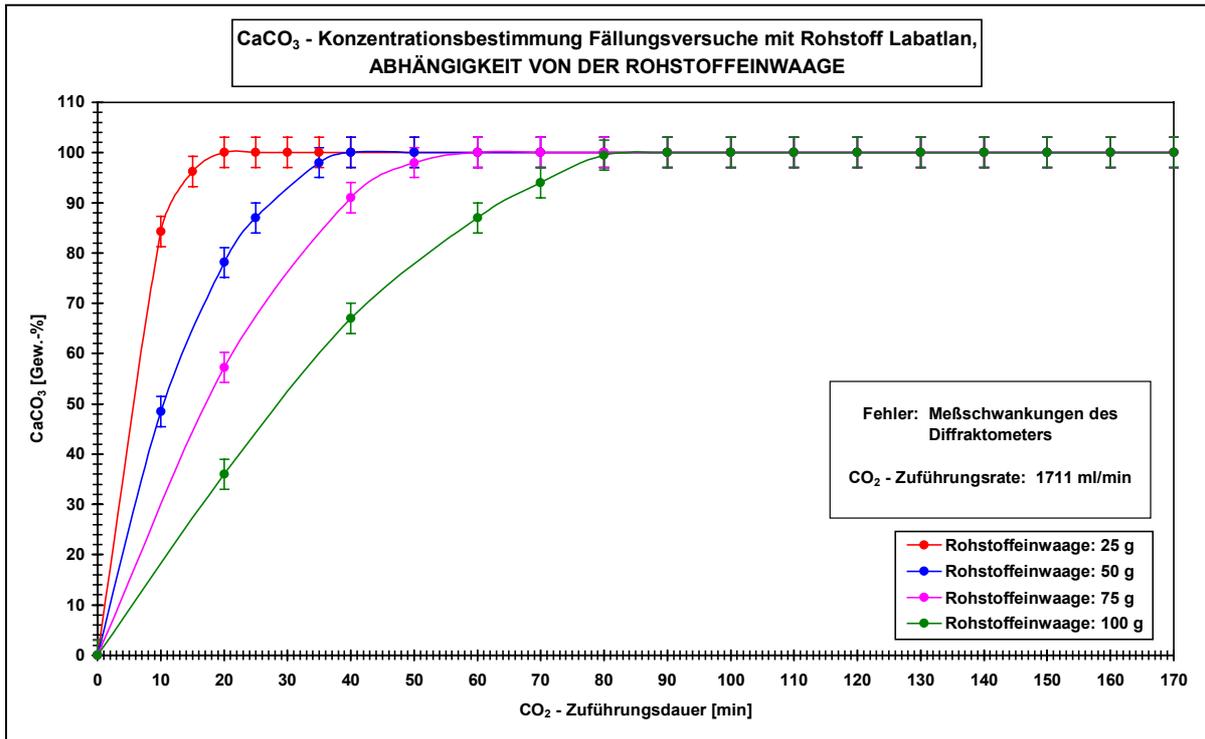


Abb. 4.4a: CaCO₃-Konzentrationsverlauf, Rohstoff Labatlan, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe LB).

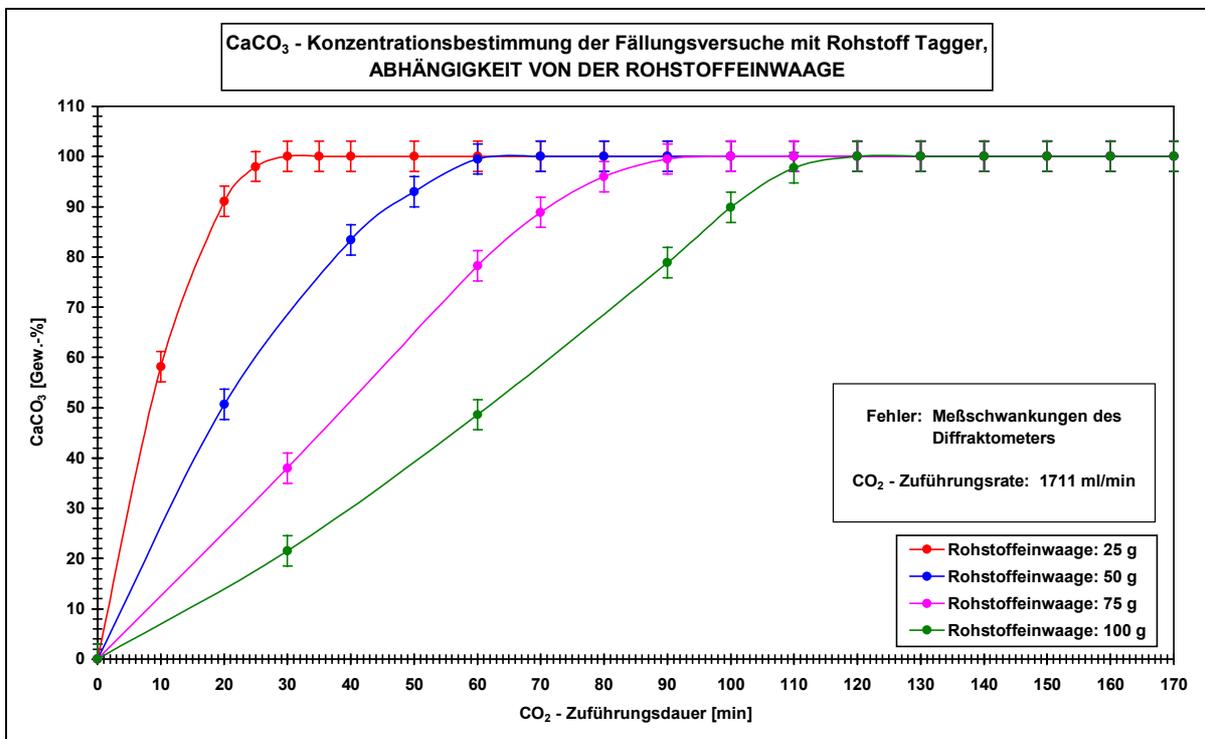


Abb. 4.4b: CaCO₃-Konzentrationsverlauf, Rohstoff Tagger, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe TB).

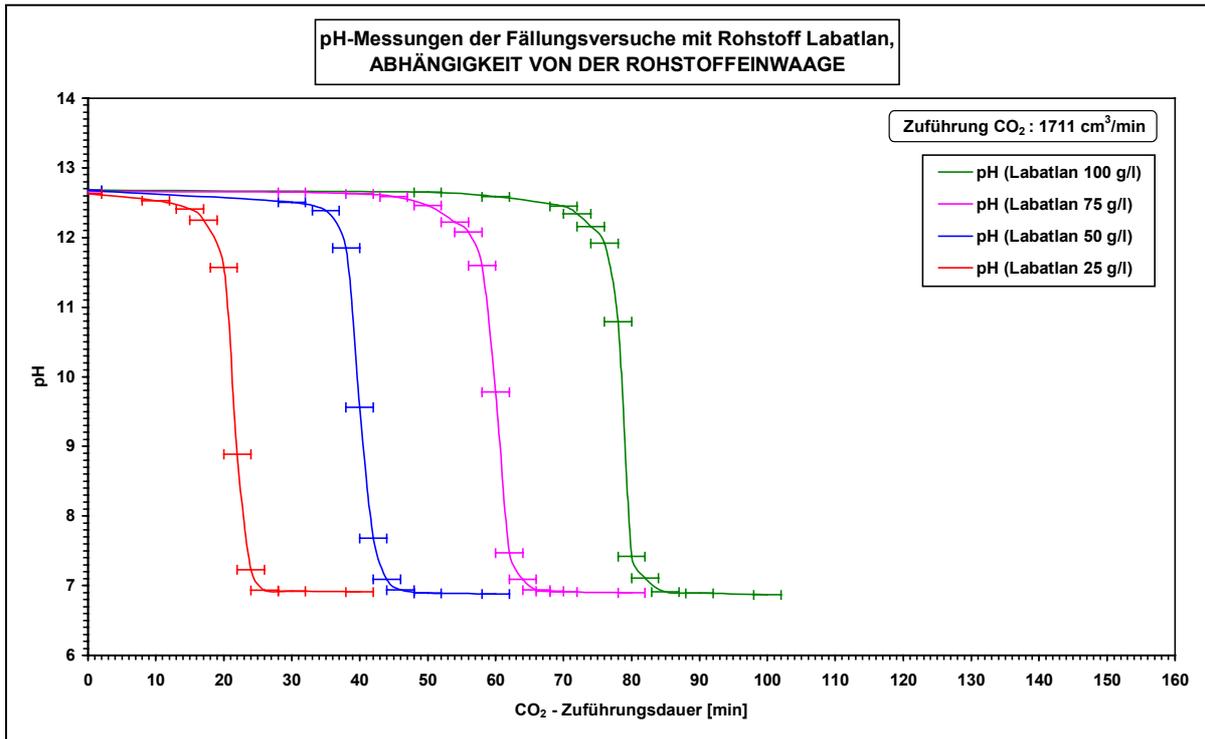


Abb. 4.5a: pH-Kurven der Fällungsversuche mit Rohstoff Labatlan, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe LB).

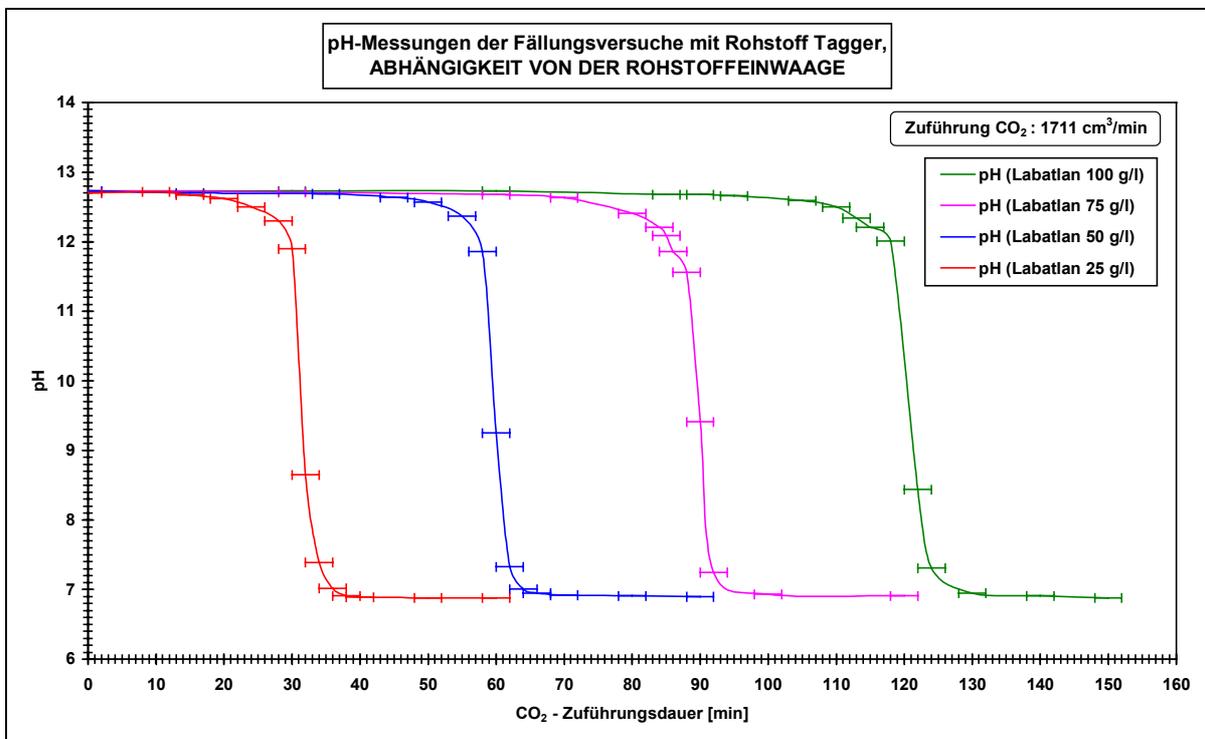


Abb. 4.5b: pH-Kurven der Fällungsversuche mit Rohstoff Tagger, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe TB).

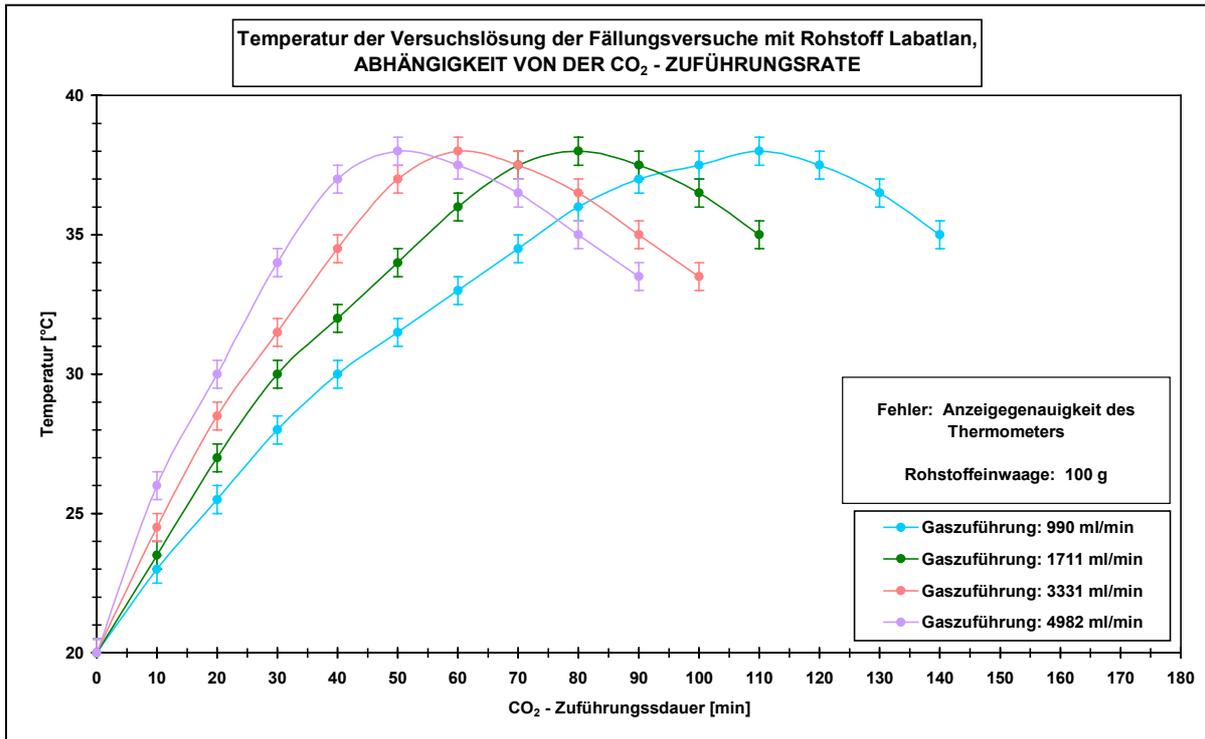


Abb. 4.6a: Temperaturkurven der Versuche mit Rohstoff Labatlan, Abhängigkeit von der Kohlendioxidzufuhr (Versuchsreihe LA).

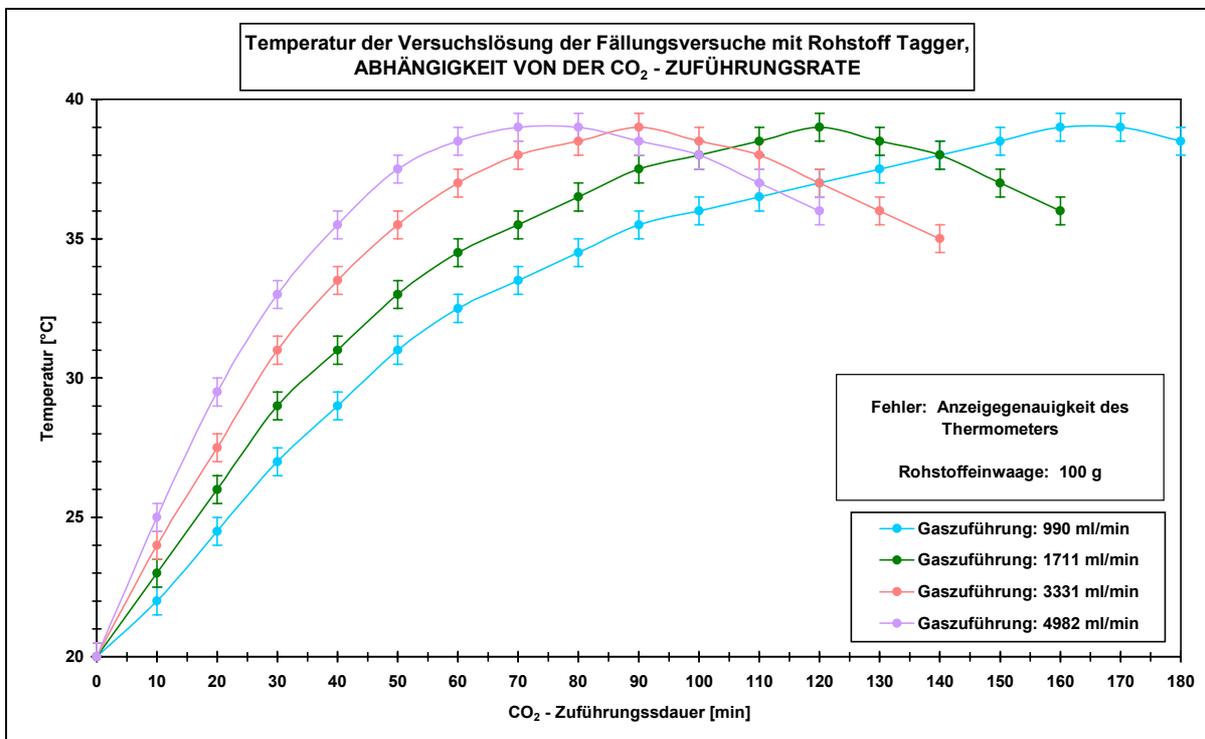


Abb. 4.6b: Temperaturkurven der Versuche mit Rohstoff Tagger, Abhängigkeit von der Kohlendioxidzufuhr (Versuchsreihe TA).

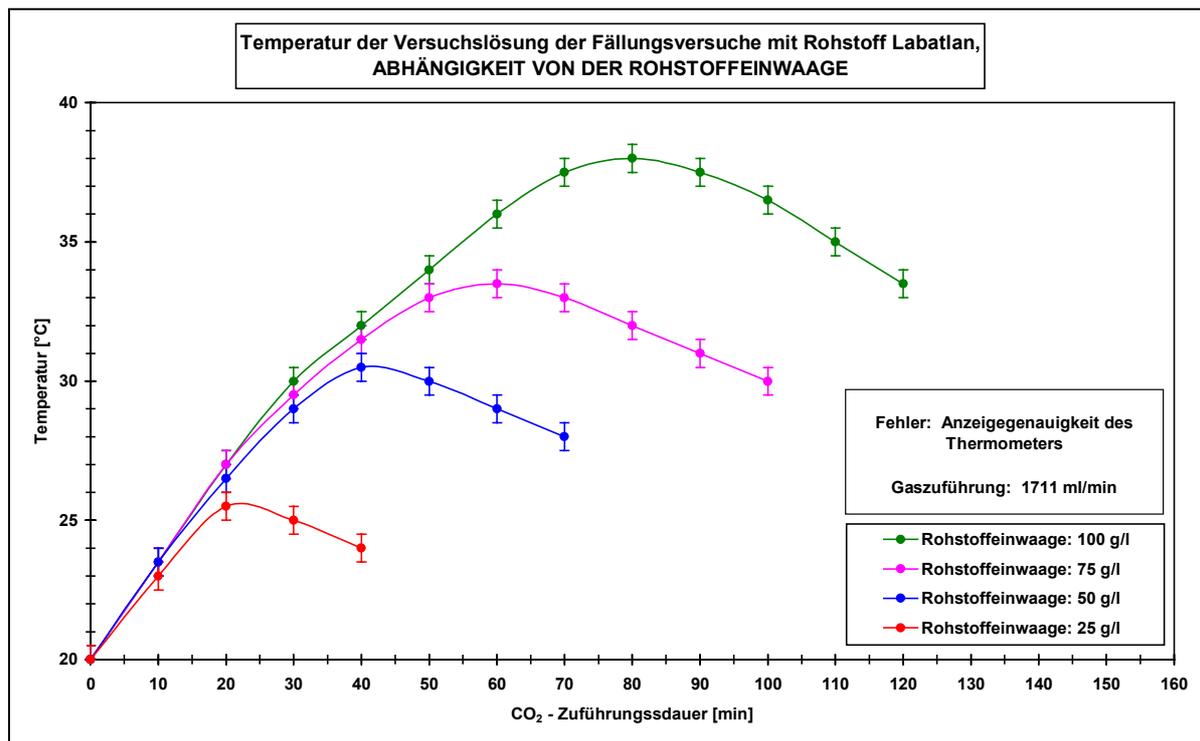


Abb. 4.7a: Temperaturkurven der Versuche mit Rohstoff Labatlan, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe LB).

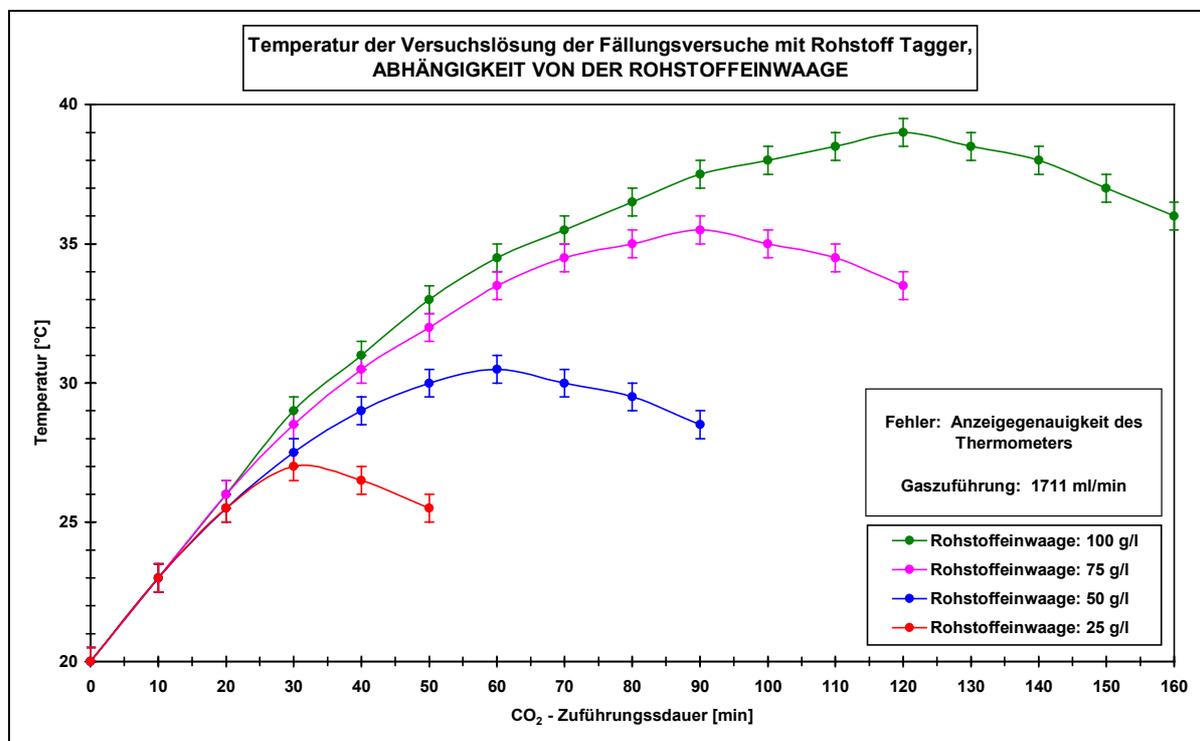


Abb. 4.7b: Temperaturkurven der Versuche mit Rohstoff Tagger, Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage (Versuchsreihe TB).

Die Abbildungen 4.3a und 4.3b zeigen, daß die Reaktion $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ um so schneller abläuft, je größer die CO_2 -Zuführungsrate ist. Bereits bei den während der Reaktion entnommenen Proben fiel auf, daß die nach dem Absetzen des Niederschlags überstehende Lösung bei den ersten Proben milchig-trüb und bei späteren Proben klar war. Die Trübung der Lösung wird durch Ca(OH)_2 hervorgerufen, welches sich in winzigen Partikeln in der Lösung befindet. Wenn nur noch CaCO_3 in der Lösung ist, d. h. wenn sämtliches Ca(OH)_2 durch die Reaktion aufgebraucht ist, ist die Lösung daher klar. In den Röntgen-Diffraktogrammen wird diese Tatsache dadurch belegt, daß der Zeitpunkt, ab dem die Lösung klar ist, mit dem Erreichen von 98-100 % CaCO_3 zusammenfällt, also mit dem Reaktionsende.

Die Abbildungen 4.4a und 4.4b belegen, daß die Reaktionsdauer mit steigender Rohstoffeinwaage zunimmt. Diese Tatsache wird durch die Abbildungen 4.5a, 4.5b, 4.6a, 4.6b, 4.7a und 4.7b mit den pH- und Temperaturkurven bestätigt. Genaueres zur Definition und Bestimmung der Reaktionsdauer siehe Anhang, Kapitel 8.

Aus den pH- bzw. Temperaturdiagrammen ergibt sich desweiteren folgendes:

- Das Ende der jeweiligen Fällungsreaktion (CaCO_3 -Konzentration erreicht 98-100 % im Röntgen-Diffraktogramm bzw. Wendepunkt der pH-Kurve) fällt mit dem Maximum der Lösungstemperatur zusammen.
- Die Höhe des Temperaturmaximums steigt proportional zur Rohstoffeinwaage.
- Bei steigender Gaszufuhr verschiebt sich das Temperaturmaximum nur zeitlich, die Höhe bleibt jedoch gleich.

Die nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten Reaktionsdauern und Temperaturmaxima:

Abhängigkeit von der Rohstoffeinwaage	25 g/l	50 g/l	75 g/l	100 g/l
Labatlan, Reaktionsdauer [min]	20	40	60	80
Tagger, Reaktionsdauer [min]	30	60	90	120
Labatlan, Temperaturmaximum [°C]	25,5	30,5	33,5	38
Tagger, Temperaturmaximum [°C]	27,5	30,5	35,5	39

Abhängigkeit von der Kohlendioxidzufuhr	990 ml/min	1711 ml/min	3331 ml/min	4982 ml/min
Labatlan, Reaktionsdauer [min]	110	84	60	50
Tagger, Reaktionsdauer [min]	165	125	90	75
Labatlan, Temperaturmaximum [°C]	38	38	38	38
Tagger, Temperaturmaximum [°C]	39	39	39	39

Tab. 4.3: Temperaturmaxima und Reaktionsdauer der Fällungen.

Aus den in Tabelle 4.3 aufgelisteten Versuchsdaten ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- Die Dauer der Präzipitationsreaktion steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage (siehe auch Abb. 4.8).
- Die Maximaltemperatur der Versuchslauge während der Präzipitationsreaktion steigt linear proportional zur Einwaage des Rohstoffes (siehe auch Abb. 4.9).
- Die Dauer der Präzipitationsreaktion sinkt proportional zur Zuführungsrate des Kohlendioxids (siehe auch Abb. 4.10).

Die folgenden Diagramme (Abbildung 4.8-4.10) stellen diese Versuchsergebnisse mit den Näherungsfunktionen anschaulich dar:

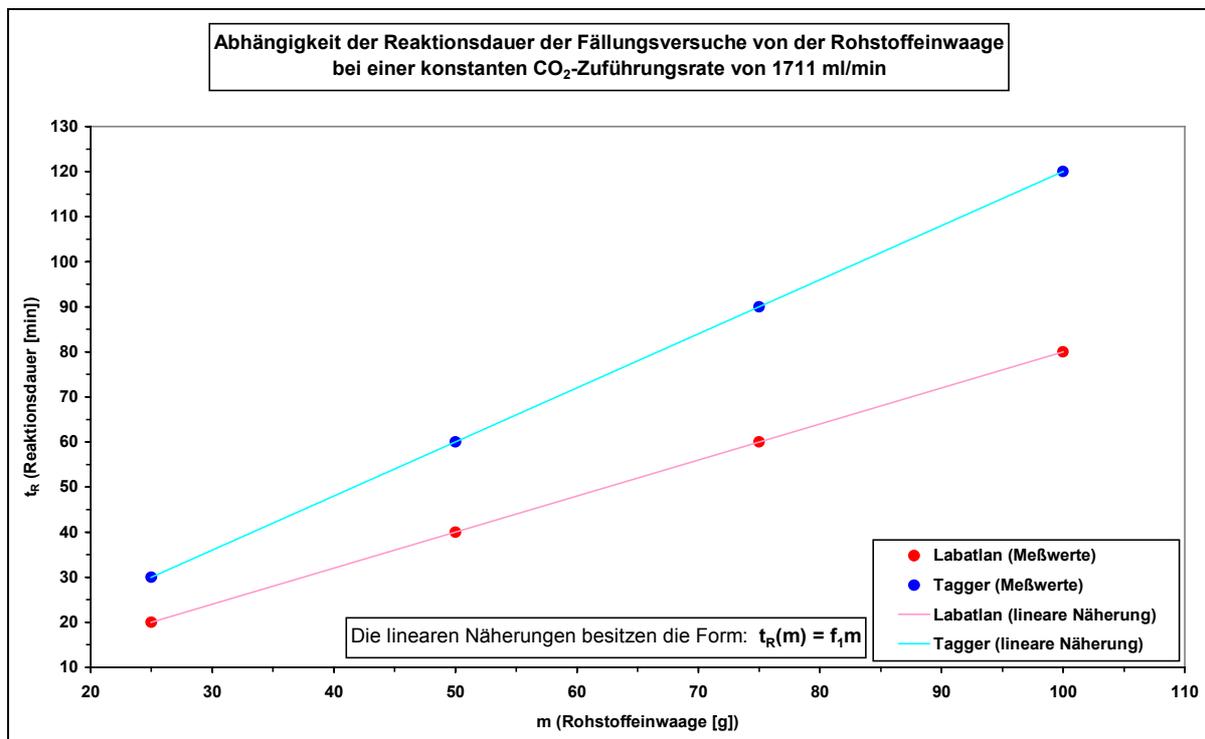


Abb. 4.8: Zusammenhang von Reaktionsdauer und Rohstoffeinwaage.

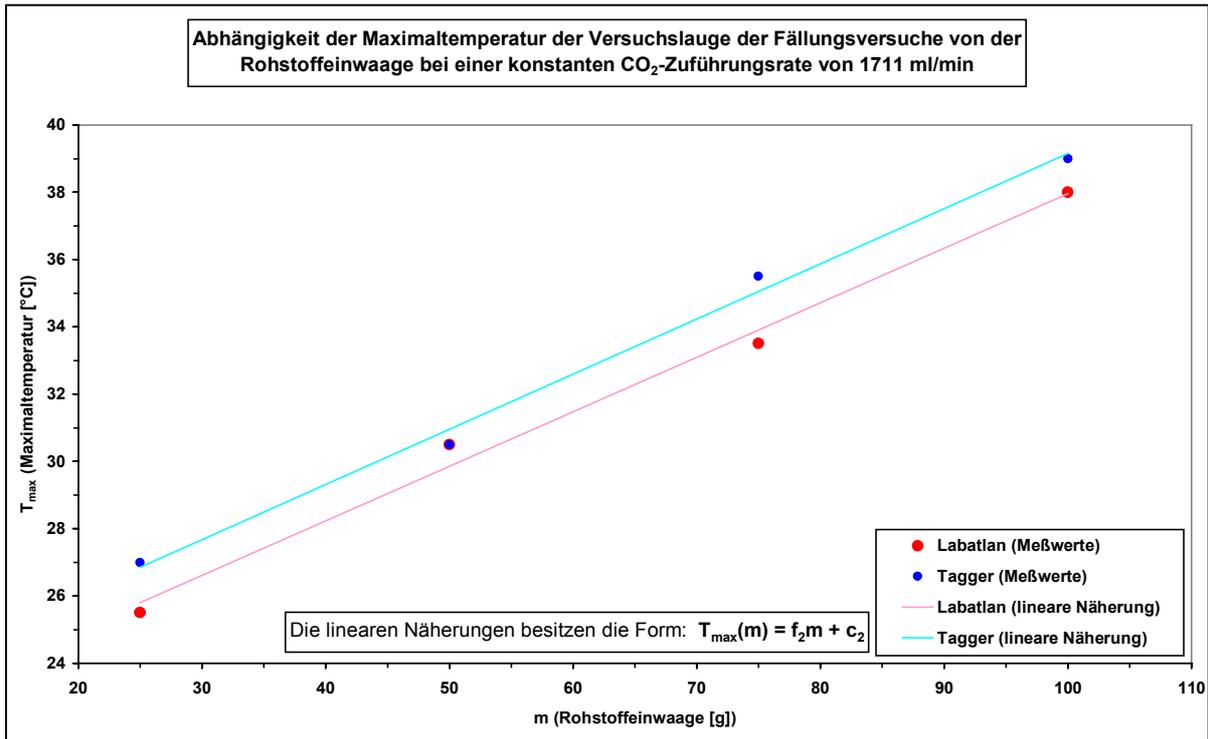


Abb. 4.9: Zusammenhang von maximaler Temperatur der Versuchslauge und der Rohstoffeinwaage.

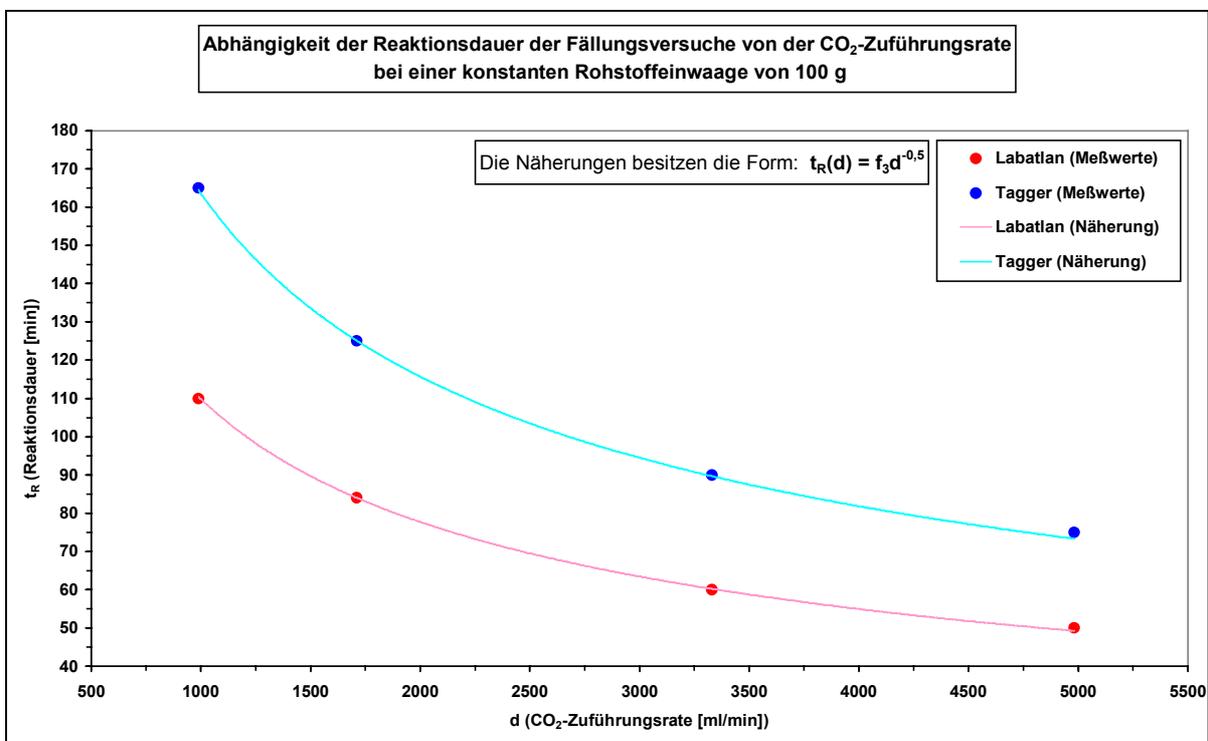


Abb. 4.10: Zusammenhang von Reaktionsdauer und Gaszufuhr.

Die Näherungsfunktionen (Abb 4.8-4.10) lauten wie folgt:

Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Rohstoffeinwaage (Abb. 4.8)

$$t_R(m) \text{ [min]} = f_1 \text{ [min/g]} \cdot m \text{ [g]}$$

Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Gaszufuhr (Abb. 4.10)

$$t_R(d) \text{ [min]} = f_2 \text{ [(min·ml)^{0,5}]} \cdot d^{-0,5} \text{ [(min/ml)^{0,5}]}$$

(Anmerkung: Dieser nichtlineare Zusammenhang erwies sich nach dem Testen mit mehreren Funktionen als die beste Näherung.)

Abhängigkeit der Maximaltemperatur der Versuchslauge von der Rohstoffeinwaage (Abb. 4.9)

$$T_{max}(m) \text{ [°C]} = f_3 \text{ [°C/g]} \cdot m \text{ [g]} + c_3 \text{ [°C]}$$

mit

- t_R = Reaktionsdauer
- m = Rohstoffeinwaage
- T_{max} = Maximaltemperatur der Versuchslauge
- d = Gaszuführungsrate
- $f_1; f_2; c_2; f_3$ = Konstanten (siehe unten)

Die Konstanten sind bestimmt durch verschiedene Faktoren. Zum einen spielt der Versuchsaufbau eine Rolle (*Geräteparameter*), zum anderen die Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien (*Stoffparameter*). Außerdem sind auch die äußeren Bedingungen im Versuchslabor von Bedeutung, wie Luftdruck, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit (*äußere Parameter*). Für die durchgeführten Versuchsreihen wurden diese Konstanten wie folgt bestimmt:

Rohstoff	f_1 [min/g]	f_2 [(min·g) ^{0,5}]	f_3 [°C/g]	c_3 [°C]
Labatlan	0,800	3475	0,162	21,750
Tagger	1,200	5175	0,164	22,750

Tab. 4.4: Aus den Präzipitationsversuchen bestimmte Konstanten.

Aus den Daten ergibt sich, daß die Präzipitationsreaktion mit Rohstoff Tagger etwa 1,5 mal länger dauert als mit derselben Menge Rohstoff Labatlan. Dieses deutet auf einen höheren Gehalt an Calcium des Branntkalkes Tagger hin. Mit Hilfe der Röntgen-Diffraktometrie wurde festgestellt, daß Branntkalk Labatlan neben CaO auch bis zu 5 % CaCO₃ enthält, während im Branntkalk Tagger kein CaCO₃ gefunden wurde. Damit ist in einer bestimmten Menge des Branntkalkes Tagger mehr CaO enthalten und damit mehr Ausgangssubstanz für die Präzipitationsreaktion als in derselben Menge des Branntkalkes Labatlan. Außerdem enthält der Branntkalk Labatlan mehr Verunreinigungen (Magnesium-, Eisen- und Manganverbindungen) als Branntkalk Tagger, wie die unter Punkt 4.3 beschriebenen Untersuchungen zeigen.

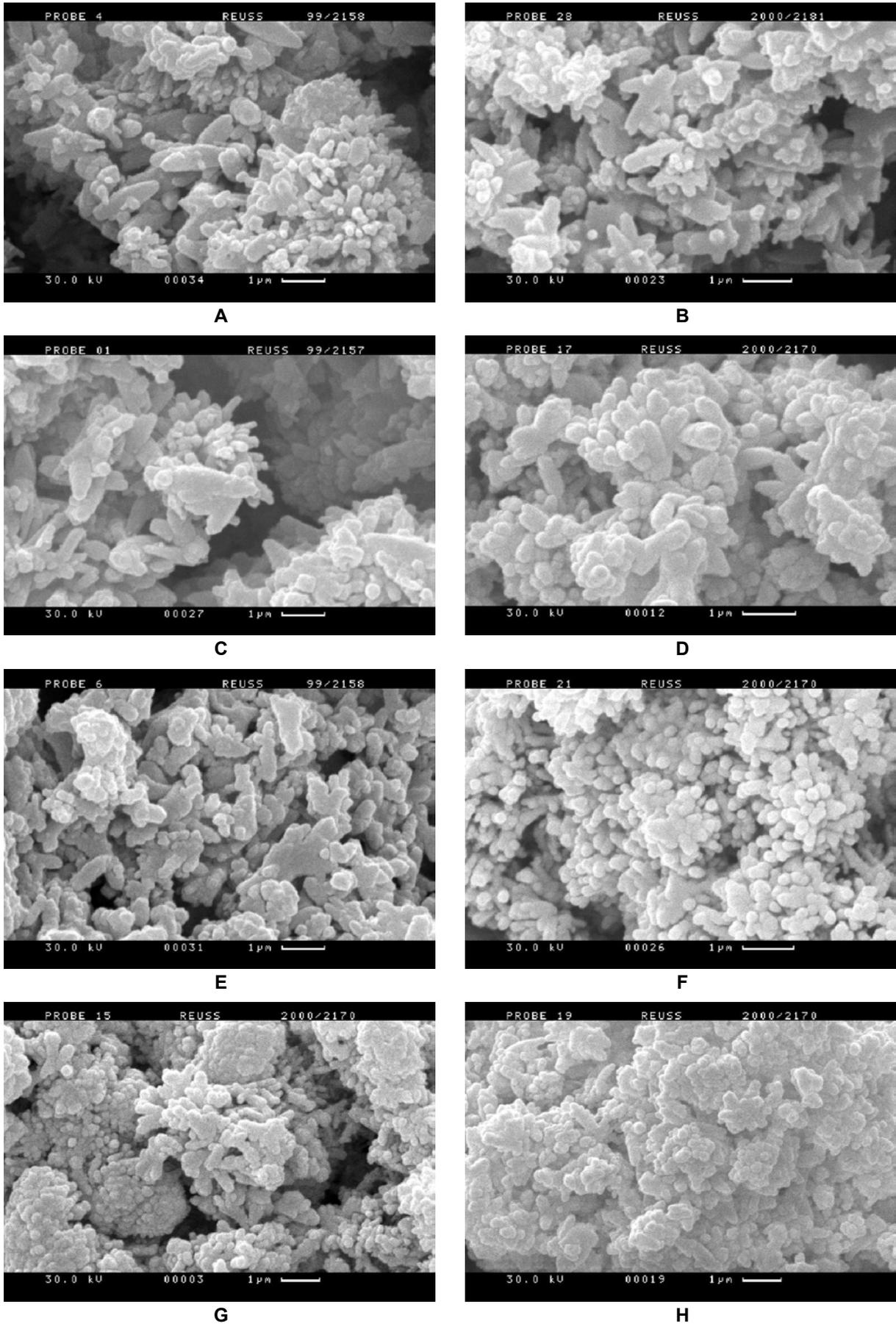


Abb. 4.11: REM-Bilder der Präzipitationsversuche mit variabler Gaszufuhr.

Zu Abb 4.11:

(A) Labatlan, Gaszufuhr 990 ml/min, 12500x ; (B) Tagger, Gaszufuhr 990 ml/min, 13000x ;
(C) Labatlan, Gaszufuhr 1711 ml/min, 12500x ; (D) Tagger, Gaszufuhr 1711 ml/min, 15000x ;
(E) Labatlan, Gaszufuhr 3331 ml/min, 12500x ; (F) Tagger, Gaszufuhr 3331 ml/min, 12500x ;
(G) Labatlan, Gaszufuhr 4982 ml/min, 10000x ; (H) Tagger, Gaszufuhr 4982 ml/min, 10000x

Die Abbildungen zeigen etwa 1 µm große, skalenoedrische Calcit-Kristallite. Es zeigt sich eine Tendenz dahingehend, daß die Kristallite um so stärker komprimierte Aggregate bilden, je höher die Gaszufuhr bei der Fällungsreaktion ist. Diese Tendenz ist feststellbar, unabhängig davon, welcher der beiden Rohstoffe verwendet wurde.

4.3 ICP-ANALYSE DER BRANNTKALK-ROHSTOFFE

Die ICP-Analyse (**ICP** = Inductively Coupled Plasma) dient zur Bestimmung des Gehaltes an Elementen in einer Versuchsprobe. Die Messungen wurden im Institut für Mineralogie und Geochemie mit einem Spectroflame ICP-Gerät durchgeführt. Die Meßgenauigkeit ist je nach Element verschieden (Mg: +/-300 ppm ; Fe: +/-40 ppm ; Mn: +/-10 ppm). In dieser Arbeit diente die Methode zur Bestimmung der Verunreinigungen der beiden Branntkalksorten Labatlan und Tagger. Gemessen wurden drei sehr bedeutende Verunreinigungen, nämlich Magnesium, Eisen und Mangan.

4.3.1 Prinzip der ICP

Die ICP-Spektroskopie zählt zu den modernsten Verfahren der instrumentellen Analytik und zeichnet sich durch Nachweisstärke und Schnelligkeit aus. Dabei wird in einem von Argon durchströmten Kieselglasrohr, welches sich in einem starken elektrischen Wechselfeld befindet, ein stationäres Plasma entfacht. Ein solches Plasma ist ein nach außen elektrisch neutrales, bis über 7000 °C heißes Gas, in dem nebeneinander Moleküle, Atome, Ionen und Elektronen existieren. Die wäßrige Lösung der zu untersuchenden Probe wird mit Argon in einer Sprühkammer zerstäubt. Durch die hohen Temperaturen des Plasmas werden praktisch alle Elemente angeregt.

4.3.2 Messungen

Es wurden 20 Branntkalkproben gemessen, wie aus Tab. 4.5 ersichtlich ist (Nr. 1-10 Branntkalk Labatlan ; Nr. 11-20 Branntkalk Tagger). In den Abbildungen 4.12-4.14 werden die Ergebnisse anschaulich dargestellt. Die in den Abbildungen angegebenen Meßfehler markieren die oben angegebene Meßgenauigkeit des Gerätes für das jeweilige Element.

Labatlan				Tagger			
Nr.	Fe ₂ O ₃ [ppm]	MgO [ppm]	MnO [ppm]	Nr.	Fe ₂ O ₃ [ppm]	MgO [ppm]	MnO [ppm]
1	1133	6950	81	11	198	5625	22
2	1107	6563	73	12	150	5714	24
3	1283	6687	103	13	220	5389	35
4	1116	7151	88	14	190	5267	35
5	1202	6913	91	15	201	5112	27
6	1254	6656	101	16	186	5423	23
7	1147	6812	83	17	167	5235	41
8	1132	7213	90	18	211	5601	30
9	1199	6699	77	19	153	5589	38
10	1178	6902	92	20	189	5324	26

Tab. 4.5: Übersichtstabelle der ICP-Messungen der beiden Branntkalksorten.

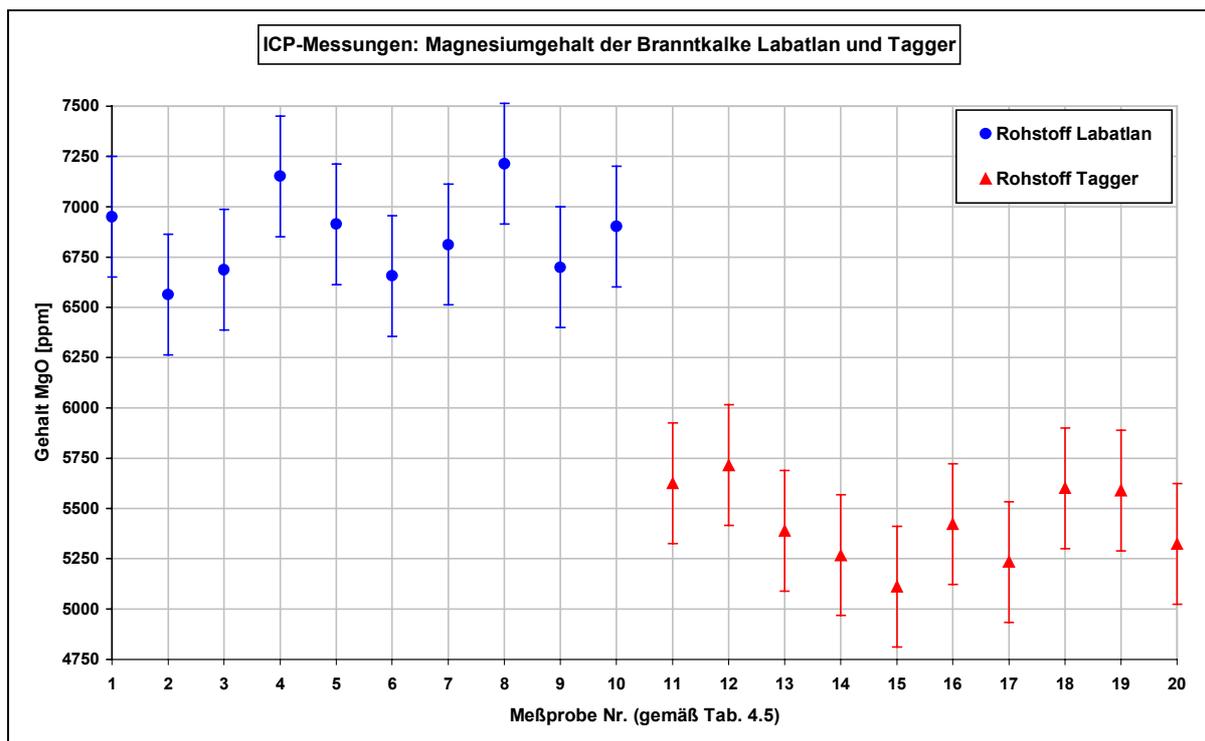


Abb. 4.12: Mit der ICP gemessener MgO-Gehalt der Rohstoffe Labatlan und Tagger.

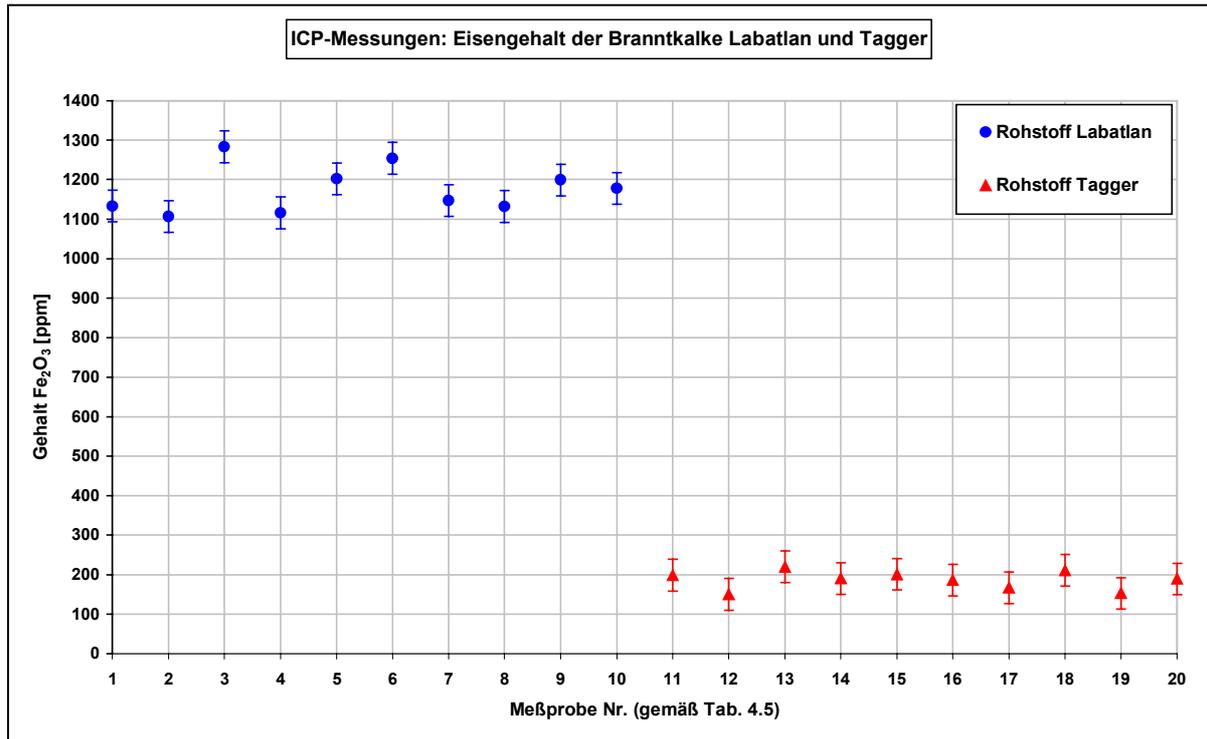


Abb. 4.13: Mit der ICP gemessener Fe_2O_3 -Gehalt der Rohstoffe Labatlan und Tagger.

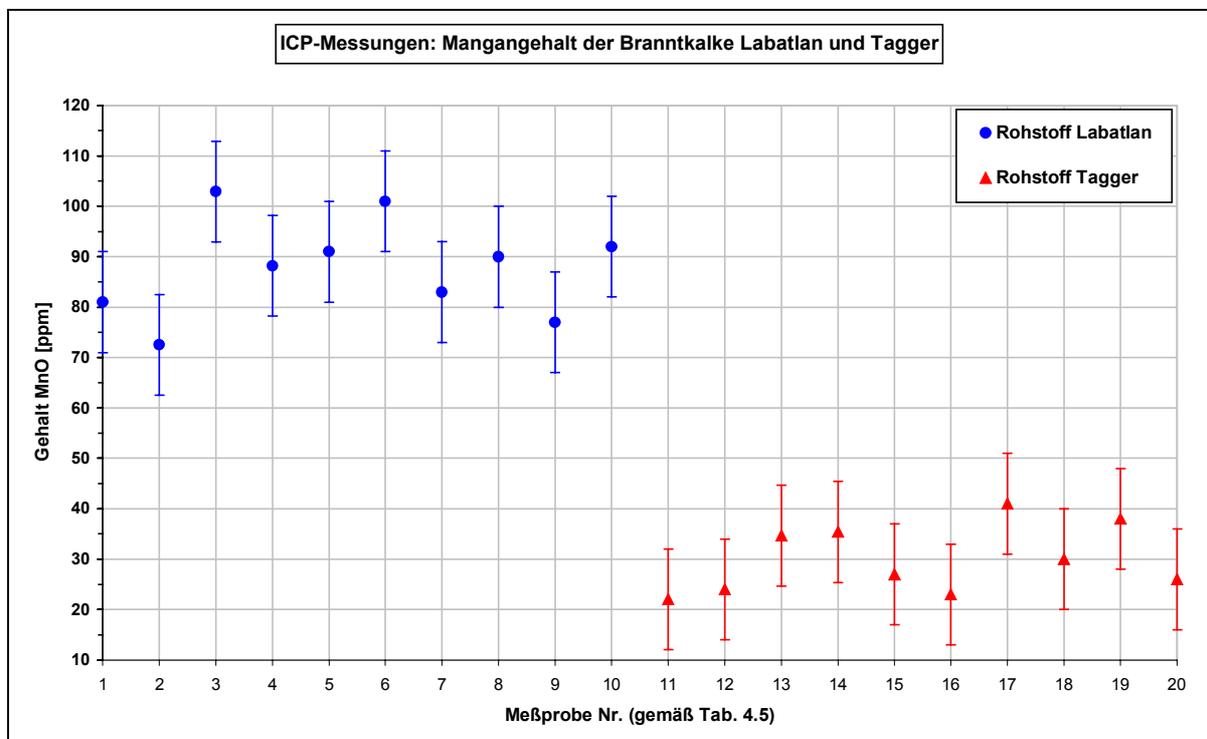


Abb. 4.14: Mit der ICP gemessener MnO-Gehalt der Rohstoffe Labatlan und Tagger.

Die Meßergebnisse zeigen, daß der Branntkalk Tagger deutlich weniger Verunreinigungen in Form von Magnesium-, Eisen- und Manganverbindungen enthält. Damit ist neben dem bereits in 4.2.2 erwähnten deutlichen Gehalt an CaCO_3 des Branntkalkes Labatlan eine weitere Bestätigung erbracht, daß Branntkalk Tagger mehr CaO enthält, als Branntkalk Labatlan. Für CaCO_3 -Fällungen ist Branntkalk Tagger damit ergiebiger als Branntkalk Labatlan.

4.4 ZUSAMMENFASSUNG

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die Ausfällung von CaCO_3 durch direktes Zusammengeben von Calciumchlorid- und verschiedenen Carbonatlösungen ergibt bei Lösungstemperaturen von 20 °C rhomboederförmige Calcit-Kristallite von ca. 5 µm Größe, bei Lösungstemperaturen von 90 °C bilden sich nadelig-langprismatische Kristallite von Aragonit.
- Die Präzipitation von CaCO_3 durch Einleiten von CO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lauge (hergestellt durch Aufschlännen von den Branntkalk-Rohstoffen Labatlan bzw. Tagger mit Wasser) führt zu Aggregaten aus skalenoeidrischen Calcit-Kristalliten, die um so komprimierter sind, je höher die Gaszuführungsrate ist. Dabei wurden folgende Zusammenhänge festgestellt:
 - Die Reaktionsdauer t_R steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:
$$t_R(m) \text{ [min]} = 0,8 \text{ min/g} \cdot m \text{ [g]} \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$
$$t_R(m) \text{ [min]} = 1,2 \text{ min/g} \cdot m \text{ [g]} \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
 - Die Reaktionsdauer t_R sinkt proportional zur Gaszuführungsrate d mit den folgenden Näherungsfunktionen:
$$t_R(d) \text{ [min]} = 3475 (\text{min} \cdot \text{ml})^{0,5} \cdot d^{-0,5} \text{ [(min/ml)^{0,5}}] \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$
$$t_R(d) \text{ [min]} = 5175 (\text{min} \cdot \text{ml})^{0,5} \cdot d^{-0,5} \text{ [(min/ml)^{0,5}}] \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
 - Das Temperaturmaximum T_{max} der Versuchslauge steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:
$$T_{\text{max}}(m) \text{ [}^\circ\text{C]} = 0,162 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m \text{ [g]} + 21,75 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$
$$T_{\text{max}}(m) \text{ [}^\circ\text{C]} = 0,164 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m \text{ [g]} + 22,75 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
- Die Präzipitationsreaktionen dauern mit Rohstoff Tagger etwa 50 % länger als mit Rohstoff Labatlan, weil dieser deutlich weniger verunreinigt ist an Magnesium-, Eisen- und Manganverbindungen als Rohstoff Labatlan. Außerdem enthält Rohstoff Labatlan auch noch CaCO_3 , welches beim Branntkalk-Brennen nicht in CaO umgesetzt wurde. Somit enthält Rohstoff Tagger mehr CaO als Rohstoff Labatlan und ist klar ergiebiger für CaCO_3 -Fällungen als dieser.

KAPITEL 5**FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT (PCC) MIT DOTIERUNG VON SELTENEN ERDEN****5.1 EINFÜHRUNG**

In diesem Kapitel soll der Einfluß der Seltenen Erden (Lanthan, Cer, Praseodym) auf die Fällung von CaCO_3 betrachtet werden. Diese Elemente wurden aufgrund ihres zu Calcium ähnlichen Ionendurchmessers gewählt (siehe Tab. 5.1). Die Idee, Seltene Erden zu verwenden, stammt von der Firma OMYA. Ziel war es, festzustellen, ob dadurch die Farbeigenschaften des PCC verbessert werden können.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurden in Analogie zu denen ohne Dotierung durchgeführt, d. h. es wurden wieder sowohl spontane Fällungen aus Salzlösungen als auch Präzipitationen durch CO_2 -Einleitung in Aufschlämmungen der beiden Branntkalk durchgeföhrt. Dabei wurden dieselben Parameter wie bei den Versuchen ohne Dotierung verwendet. Untersucht wurde die Auswirkung der Seltenen Erden auf die Kristallitbildung hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer chemischen Zusammensetzung. Darüberhinaus wurden die Farbeigenschaften (Weißgrad und Gelbwert) der Versuchsprodukte untersucht, wobei die entsprechenden Messungen im Laboratorium der Firma OMYA GmbH in Gummern/Österreich durchgeföhrt wurden und in Kapitel 6 ausführlich beschrieben werden. Als Ergänzung wurden als Vergleich auch noch Gelzüchtungsversuche durchgeföhrt, mit und ohne SE-Dotierung. Zunächst werden die chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden kurz erläutert.

5.1.1 Chemie der Seltenerdelemente (SEE)

Unter der Bezeichnung Seltenerdelemente (SEE) faßt man die drei Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan (3. Nebengruppe des Periodensystems) und die sich an das Lanthan anschließenden 14 Lanthanoide (Cer bis Lutetium) zusammen. Bei sämtlichen dieser Elemente handelt es sich um im elementaren Zustand unedle (elektropositive) Metalle, welche oberflächlich betrachtet Ähnlichkeit mit den Erdalkalimetallen aufweisen. Die SEE haben eine große Affinität zu Sauerstoff und kommen daher in der Natur ausschließlich oxidisch gebunden vor (sog. „Erden“). Alle Seltenerdmetalle reagieren bei Raumtemperatur oder in der Wärme schnell mit Sauerstoff und anderen Nichtmetallen. Sie sind in verdünnten Säuren leicht unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Die Lanthanoide

Die Lanthanoide (auch „innere Übergangsmetalle“) sind gekennzeichnet durch die Auffüllung der tief in die Elektronenhülle eingebetteten 4f-Elektronenschale von 18 auf 32 Elektronen. Da sich die Elemente untereinander nur durch die Anzahl der f-Elektronen unterscheiden, sind sie sich chemisch außerordentlich ähnlich. Die bevorzugten Oxidationsstufen der Lanthanoide sind 2, 3 und 4, wobei Gadolinium, Holmium, Erbium und Lutetium nur in der dreiwertigen Form bekannt sind. In wäßriger Lösung existieren nur von Cer (vierwertig) und Europium (zweiwertig) von der dreiwertigen Form abweichende Wertigkeiten. Der Radius der Lanthanoidionen nimmt von Cer zu Lutetium wegen der mangelhaften Abschirmung der Kernladung ab (sog. Lanthanoidenkontraktion). Die Ionenradien nehmen dabei von 1,01 Å

(Ce³⁺ in sechsfacher Koordination) bis 0,86 Å (Lu³⁺ in sechsfacher Koordination) ab. In gleicher Richtung sinkt die Basizität der Hydroxide. Die f-Orbitale überlappen in Verbindungen nur sehr wenig mit Ligandenorbitalen, so daß hier quasi freie Lanthanoidionen vorliegen. Optische Spektren von Lanthanoidverbindungen zeigen daher scharfe Spektrallinien.

Das Lanthan

Lanthan ist das reaktionsfähigste Metall der 3. Nebengruppe (Normalpotential $E_0(\text{La}/\text{La}^{3+}) = -2,38 \text{ V}$). Es kommt in seinen zahlreichen Verbindungen (Oxid, Hydroxid, Halogenide, Oxosalze etc.) ausschließlich dreiwertig vor. Das diamagnetische und farblose La³⁺-Ion hat Edelgaskonfiguration [Xe]. Das Hydroxid La(OH)₃ ist eine starke Base, welche an der Luft CO₂ absorbiert (Carbonatbildung). Oxosalze des Lanthans lassen sich durch Auflösen des Hydroxids in den entsprechenden Säuren gewinnen.

Das Cer

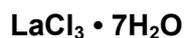
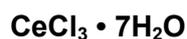
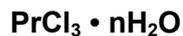
Von Cer existiert neben der dreiwertigen Form (Elektronenkonfiguration des farblosen Ce³⁺-Ions: 4f¹) das Ce⁴⁺-Ion (relativ stabil wegen [Xe]-Konfiguration). Die durch Charge-Transfer-Übergänge intensiv gelb oder rot gefärbten Cer(IV)-Verbindungen sind kräftige Oxidationsmittel (Normalpotential $E_0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = +1,72 \text{ V}$).

Das Praseodym

Das in wäßriger Lösung ausschließlich vorkommende Pr³⁺-Ion (Konfiguration 4f²) besitzt zwei ungepaarte Elektronen und ist deshalb intensiv grün gefärbt.

5.1.2 Auswahl geeigneter Seltenerdelemente

Die drei zur Dotierung verwendeten SE-Elemente Praseodym, Cer und Lanthan lagen in folgender Form vor:



Die drei Elemente Praseodym, Cer und Lanthan wurden ausgewählt, weil sie im Gegensatz zu anderen SE-Elementen relativ preiswert sind. ungefähr dem von Calcium entspricht, wie folgende Tabelle verdeutlicht. Es wurden Chloride ausgewählt, da sie gut wasserlöslich sind und sie mit Cl⁻ dasselbe Anion besitzen wie CaCl₂.

Zunächst mußte der Kristallwassergehalt des Praseodym(III)-chlorids mittels Thermogravimetrie (TGA) bestimmt werden. Dieses wird im nächsten Punkt erläutert.

5.2 BESTIMMUNG DES KRISTALLWASSERGEHALTES DES PrCl_3 DURCH THERMOGRAVIMETRIE (TGA)

Der Kristallwassergehalt des PrCl_3 wurde durch Thermogravimetrie ermittelt. Das Prinzip ist einfach: Eine bestimmte Menge Probensubstanz wird erhitzt und dabei der Massenverlust bestimmt. Aus diesem läßt sich der Gehalt an Kristallwasser berechnen. Die benutzte Meßapparatur ist eine TGA Series 7 der Firma Perkin-Elmer. Es wurden 16,384 mg $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit einer Aufheizrate von 5 °C/min bis auf 500 °C aufgeheizt. Dabei ergab sich die in Abbildung 5.1 dargestellte Meßkurve. Aus dieser wurde ein Wassergehalt von 7 H_2O je mol PrCl_3 bestimmt (Tab. 5.2), die korrekte Formel lautet also $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

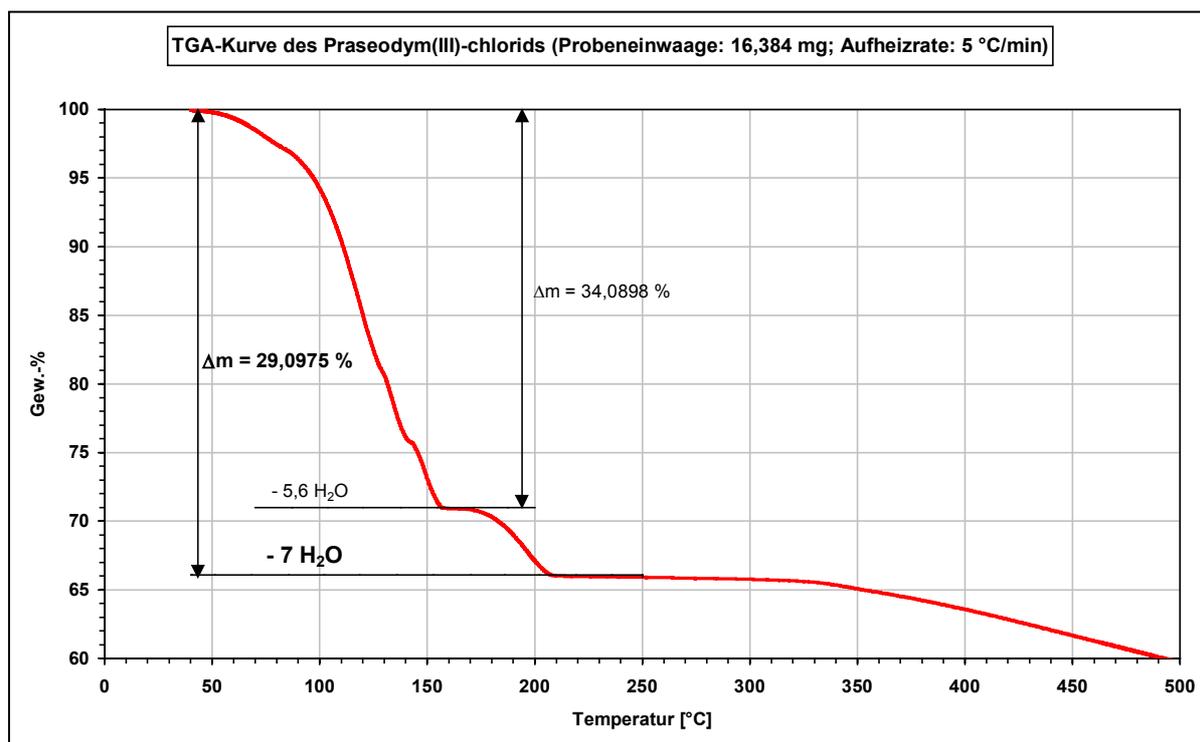


Abb. 5.1: TGA-Meßkurve des Praseodymtrichlorids.

Massenverlust Δm [Gew.-%]	Massenverlust Δm [mg]	g H_2O je mol Substanz	mol H_2O je mol Substanz	Abschnitt der Dehydratation
29,0975	4,7673	101,4749	5,63	1. Schritt
34,0898	5,5853	127,8899	7,09	völlige Dehydratation

Einwaage PrCl_3 aq [mg]:	16,384
MG PrCl_3 wasserfrei [g/mol]:	247,266
MG H_2O [g/mol]:	18,015

Tab. 5.2: Berechnung des Gehaltes an Kristallwasser des Praseodymchlorids.

5.3 FÄLLUNG VON CaCO_3 AUS CaCl_2 / SECl_3 UND Na_2CO_3

Es wurden wässrige Lösungen (0,5 mol/l) von SECl_3 , CaCl_2 und Na_2CO_3 in verschiedenen Anteilen zusammengegeben (alle Lösungen hatten Raumtemperatur (20 °C)):

Versuchsreihe A: $2 \text{SECl}_3 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3$ (mit SE = La, Ce bzw. Pr)

Versuchsreihe B: $x \text{SECl}_3 + (1-x) \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
($0 \leq x \leq 1$; mit SE = La, Ce bzw. Pr)

Die folgende Tabelle zeigt die bei den Versuchsreihen A und B eingesetzten Molanteile:

Versuchsreihe	Molanteil SECl_3 [x]	Molanteil CaCl_2	Molanteil Na_2CO_3
A	0,667	0,000	1,000
B	1,000	0,000	1,000
B	0,500	0,500	1,000
B	0,100	0,900	1,000
B	0,080	0,920	1,000
B	0,060	0,940	1,000
B	0,040	0,960	1,000
B	0,020	0,980	1,000
B	0,010	0,990	1,000
B	0,001	0,999	1,000

Tab. 5.3: In den Versuchsreihen A und B eingesetzte Molanteile.

Die auftretenden Niederschläge wurden abfiltriert und getrocknet. Die Analyse mit dem Röntgendiffraktometer ergab folgende Ergebnisse:

zu Versuchsreihe A: es kristallisiert $\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (RG Pccn) aus

zu Versuchsreihe B: es kristallisiert folgendes aus:

Molanteil SECl_3 [x]	ausgefällte Substanzen
$x > 0,5$	$\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$0,5 > x > 0,1$	$\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ (Calcit)
$x = 0,1$	CaCO_3 (Calcit)
$0,1 > x > 0,001$	CaCO_3 (Calcit + Vaterit, Vateritmaximum bei $x = 0,01$)
$0,001 > x > 0$	CaCO_3 (Calcit)

Tab. 5.4: Ergebnisse der Versuchsreihe B.

Interessant ist die Bildung von Vaterit. Der maximale Vateritanteil liegt bei etwa 1 mol% Zugabe von SECl_3 (bei Cer etwas niedriger). Es bilden sich bei $\text{SE} = \text{Pr}$ bis zu 50 mol% , bei $\text{SE} = \text{Ce}$ bis zu 30 mol% und bei $\text{SE} = \text{La}$ bis zu 20 mol% Vaterit (Rest Calcit).

Als weitere Untersuchung wurde nun bei $x = 0,01$ der Gehalt an Natriumcarbonat variiert:

Versuchsreihe C: $0,01 \text{ SECl}_3 + 0,99 \text{ CaCl}_2 + y \text{ Na}_2\text{CO}_3$
 ($0,25 \leq y \leq 4$; mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$ bzw. Pr)

Die folgende Tabelle zeigt, welche Molanteile in Versuchsreihe C eingesetzt wurden:

Versuchsreihe	Molanteil SECl_3	Molanteil CaCl_2	Molanteil Na_2CO_3 [y]
C	0,01	0,99	0,25
C	0,01	0,99	0,50
C	0,01	0,99	1,00
C	0,01	0,99	2,00
C	0,01	0,99	4,00

Tab. 5.5: In der Versuchsreihe C eingesetzte Molanteile.

Es stellte sich heraus, daß bei gleichem Chlorid- und Carbonatanteil ($y = 1$) der Vateritanteil am größten ist (Abb. 5.3).

Die folgenden Grafiken verdeutlichen die Ergebnisse der Versuchsreihen A, B und C:

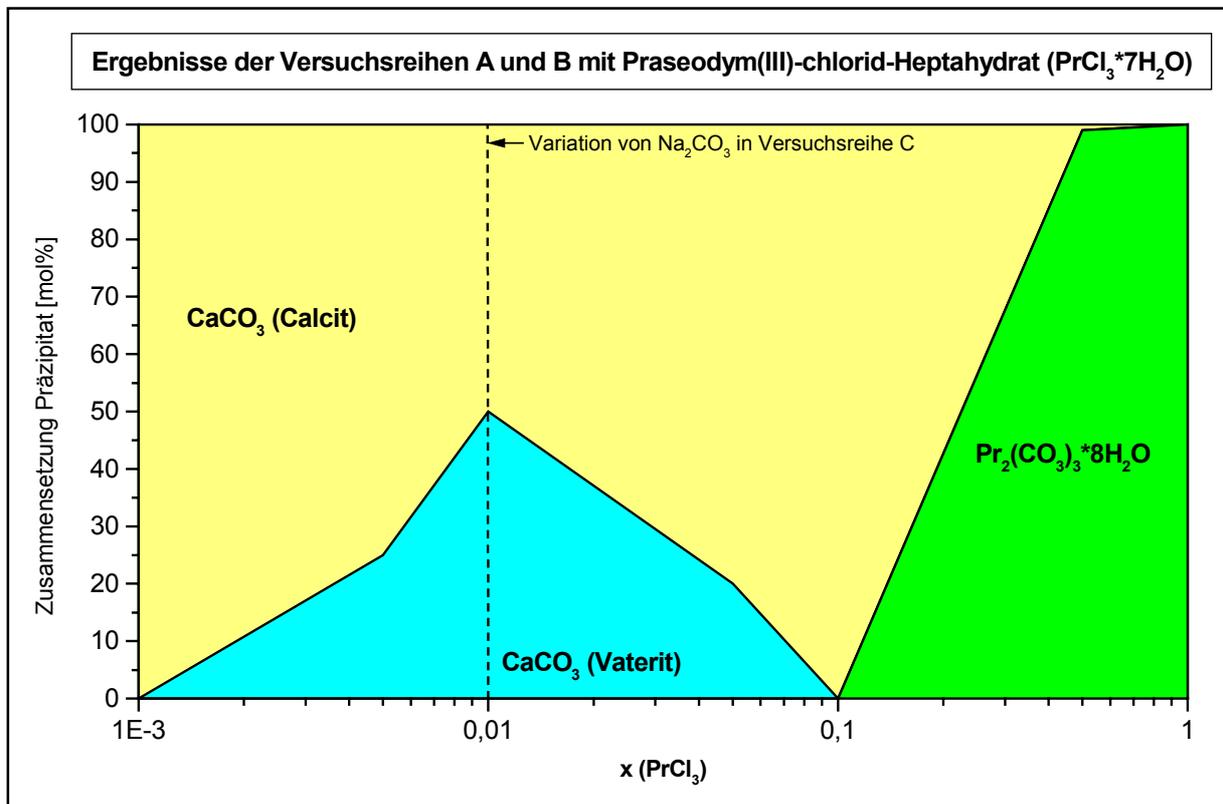


Abb. 5.2a: Vateritgehalt des Präzipitates in Abhängigkeit der Zugabe von $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

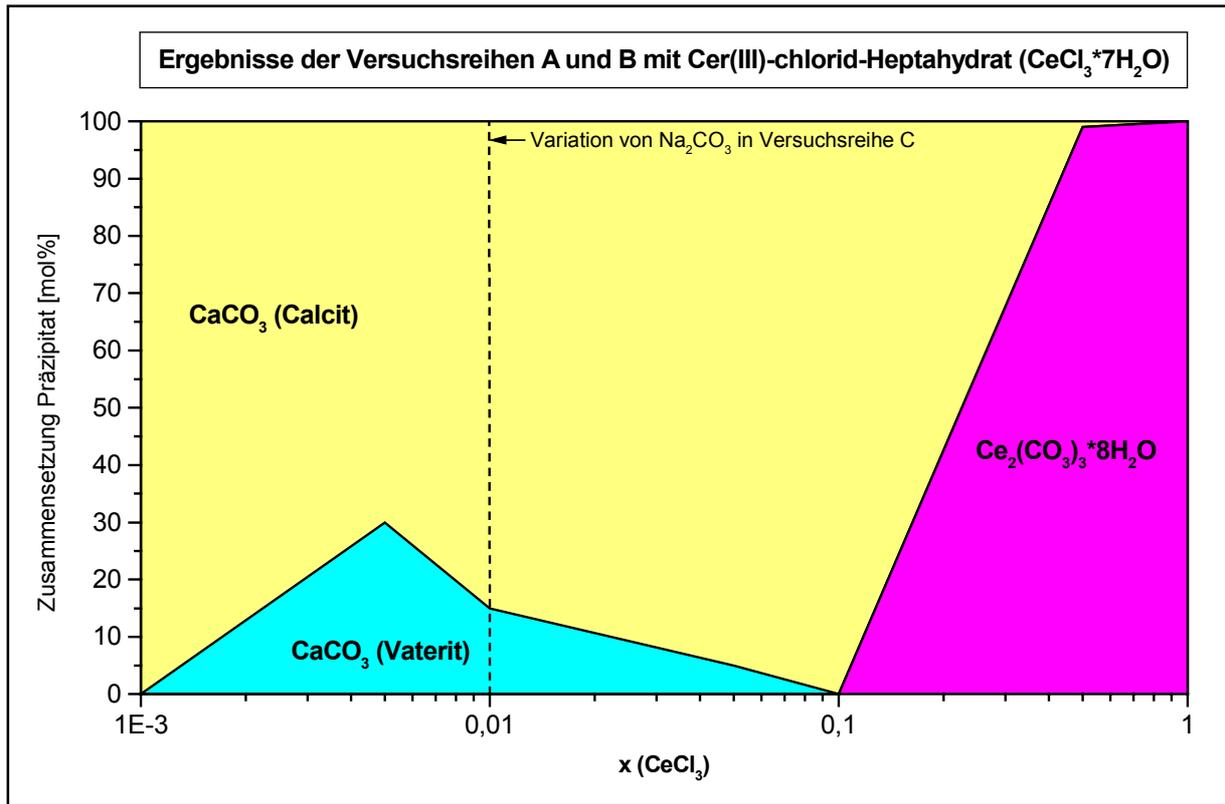


Abb. 5.2b: Vateritgehalt des Präzipitates in Abhängigkeit der Zugabe von $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

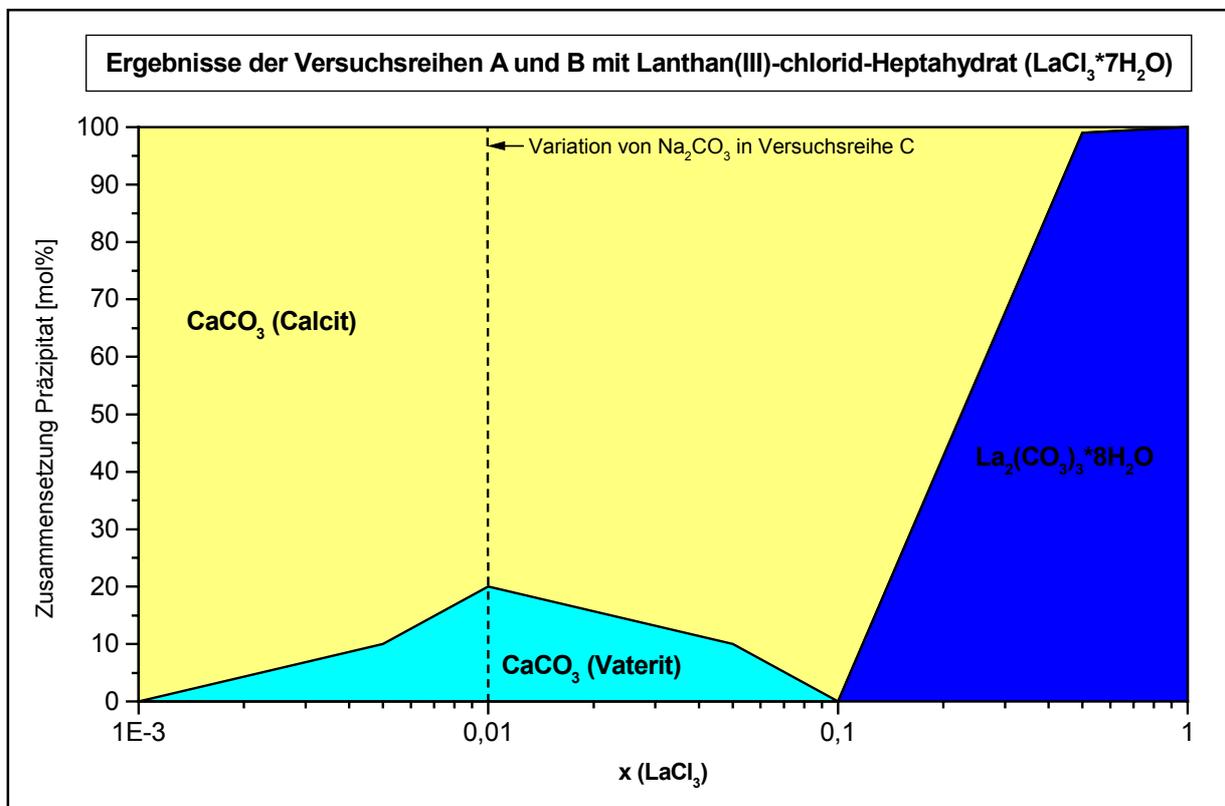


Abb. 5.2c: Vateritgehalt des Präzipitates in Abhängigkeit der Zugabe von $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

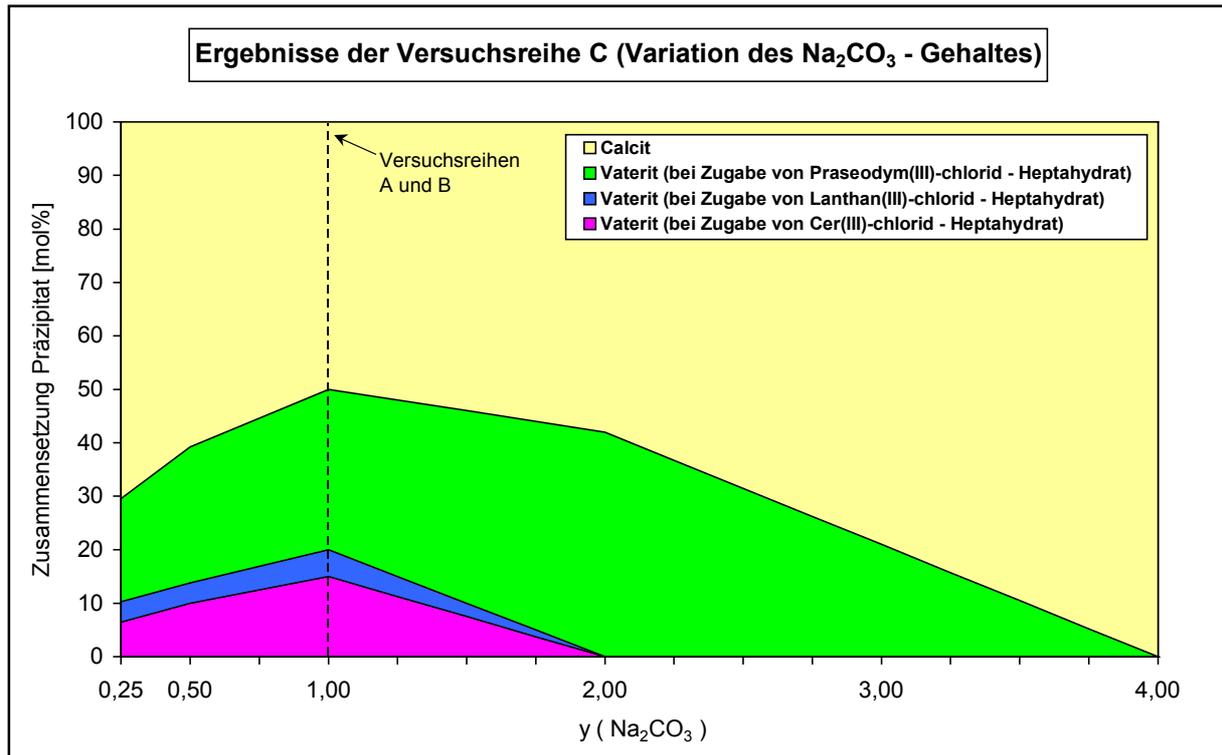


Abb. 5.3: Vateritgehalt des Präzipitates in Abhängigkeit der Zugabe von Na_2CO_3 .

Praseodym unterstützt die Bildung von Vaterit am stärksten (Abb 5.2a-5.2c). Die REM-Aufnahmen auf den nächsten beiden Seiten zeigen die Seltenerdcarbonate und die weiteren Ergebnisse der spontanen Fällungen aus Salzlösungen.

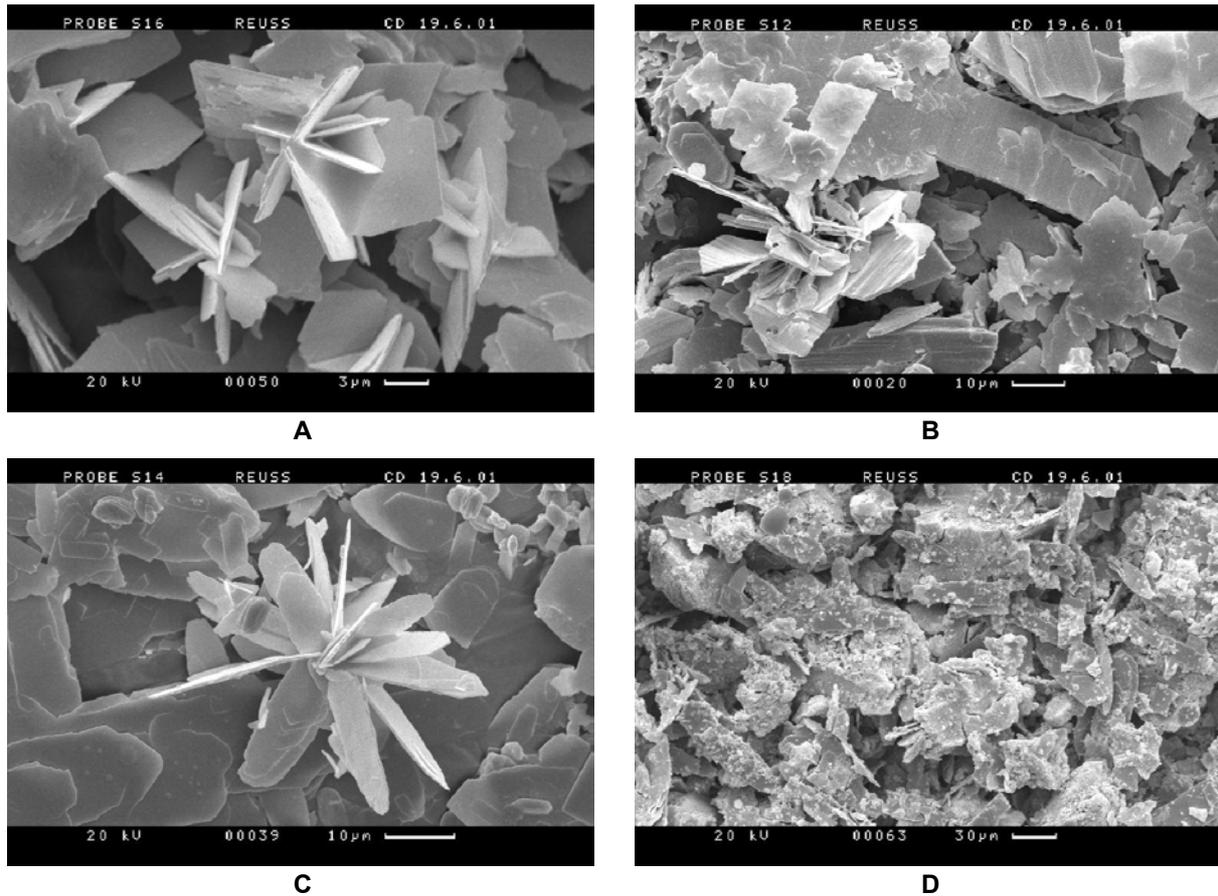


Abb. 5.4: REM-Aufnahmen der Ergebnisse der Fällungen mit Seltenen Erden. Die Bilder (A), (B) und (C) zeigen die blättrigen Carbonate der Seltenen Erden, nämlich (A) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 3000x ; (B) $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 1000x ; (C) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 1400x, die durch Zusammengeben von SECl_3 - und Na_2CO_3 -Lösungen ausgefällt wurden. Gibt man Na_2CO_3 -Lösung mit einer Lösung aus 50 mol% CaCl_2 und 50 mol% CeCl_3 zusammen, so erhält man Kristallite von $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und kristalline Aggregate von Calcit (D) 300x. Analoge Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle von CeCl_3 LaCl_3 oder PrCl_3 benutzt. Diese REM-Aufnahmen gehören zu den Versuchsreihen A und B.

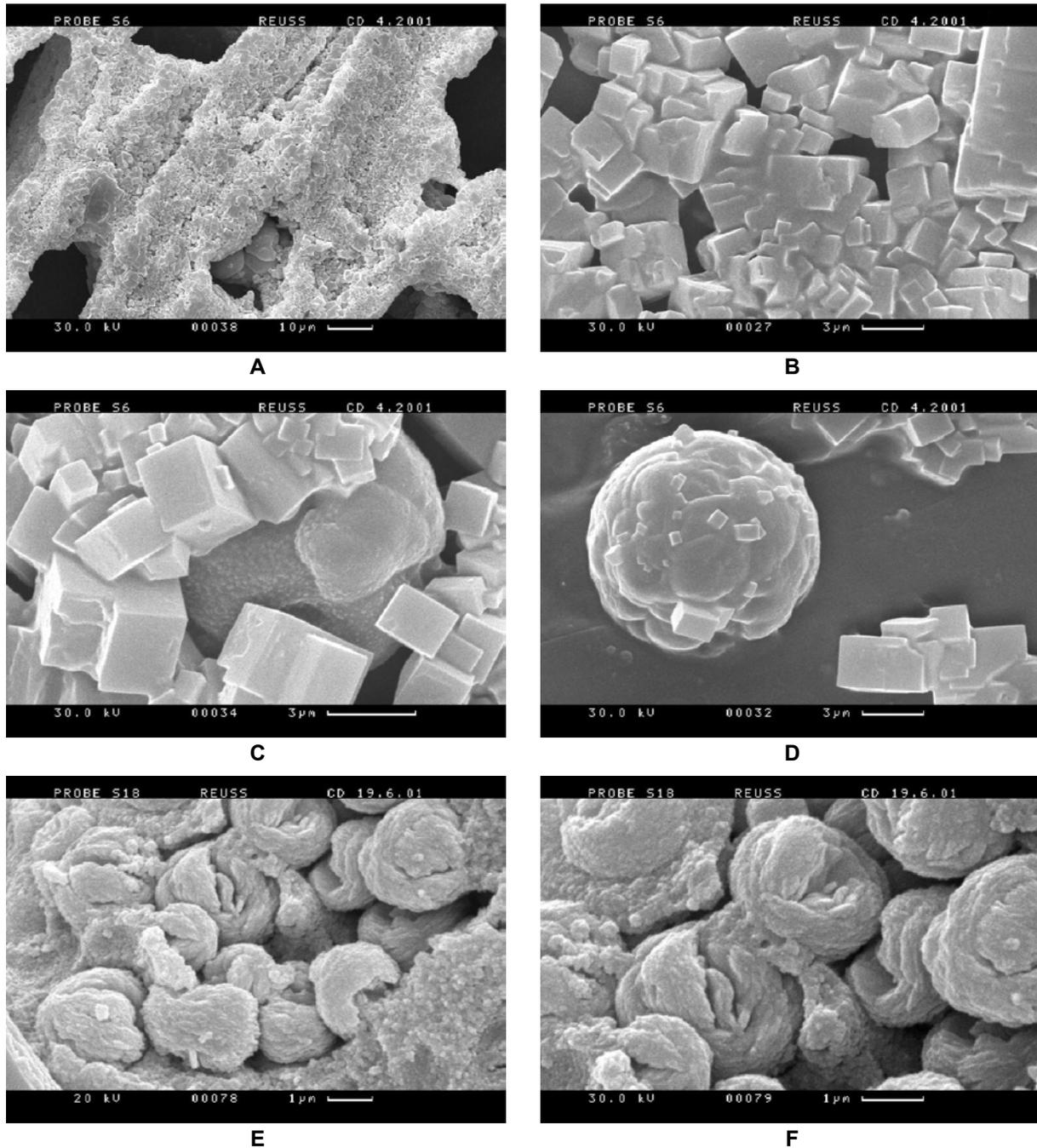


Abb. 5.5: REM-Aufnahmen der Ergebnisse der Fällungen mit 99 mol%CaCl₂ und 1 mol% PrCl₃, ausgefällt mit Na₂CO₃ (Versuchsreihe B). Hierbei bildeten sich Calcit und Vaterit. Im einzelnen ist folgendes zu sehen: (A) kristalline Aggregate aus Calcit-Rhomboedern, 1000x ; (B) Ausschnitt von demselben Aggregat, 5000x ; (C) Calcit-Rhomboeder und kugelförmige Vaterit-Kristallite, 7200x ; (D) kugelförmiges Vaterit-Aggregat mit winzigen Calcit-Kristalliten, 5000x ; (E) kristalline Aggregate von Vaterit, 10000x ; (F) dieselben Aggregate, 15000x.

5.4 PRÄZIPITATION VON CaCO_3 DURCH EINLEITUNG VON CO_2 IN $\text{Ca(OH)}_2 / \text{SECl}_3$

5.4.1 Versuche

Es wurden Versuchsreihen analog zu denen ohne SE-Zusatz in der unter Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Es wurden erneut die Branntkalke Labatlan und Tagger benutzt, die genauen Versuchsparameter enthält die folgende Tabelle:

Versuchsreihe	Rohstoff (CaO)		CO_2 -Zufuhr		Dotierung (SE = La, Ce bzw. Pr)		
	Sorte	Einwaage [g]	[cm^3/min]	[Skt]	Substanz	Konzentration [mol%]	Konzentration CaO [mol%]
LSE1	Labatlan	50	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	75	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	3331	10	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	4982	14	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
TSE1	Tagger	50	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Tagger	75	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	3331	10	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	4982	14	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
L	Labatlan	25	1711	6	ohne Dotierung		
LSE2	Labatlan	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	SECl_3 (aq)	1	99
T	Tagger	25	1711	6	ohne Dotierung		
TSE2	Tagger	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,0001	99,9999
	Tagger	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,001	99,999
	Tagger	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,01	99,99
	Tagger	25	1711	6	SECl_3 (aq)	0,1	99,9
	Tagger	25	1711	6	SECl_3 (aq)	1	99

Tab. 5.6: Molanteile bei den durchgeführten Präzipitationen.

SE-Konzentrationen von mehr als einem mol% wurden nicht eingesetzt, da in diesen Bereichen jeglicher wirtschaftliche Nutzen auszuschließen ist. Bei den Präzipitationsversuchsreihen LSE1 und TSE1 bestätigten sich die in Kapitel 4 für Präzipitationen ohne SE-Zusatz festgestellten Abhängigkeiten, die SE-Dotierungen zeigten keinen Einfluß auf die dort untersuchten Parameter. Es bildeten sich ebenfalls skalenoedrische Calcit-Kristallite von ca. 1 μm Größe. Bei einer SE-Konzentration von 1 mol% bildeten sich auch vereinzelt Kristallite der Carbonate der Seltenen Erden (Abb. 5.6). Vaterit bildete sich hier nicht.

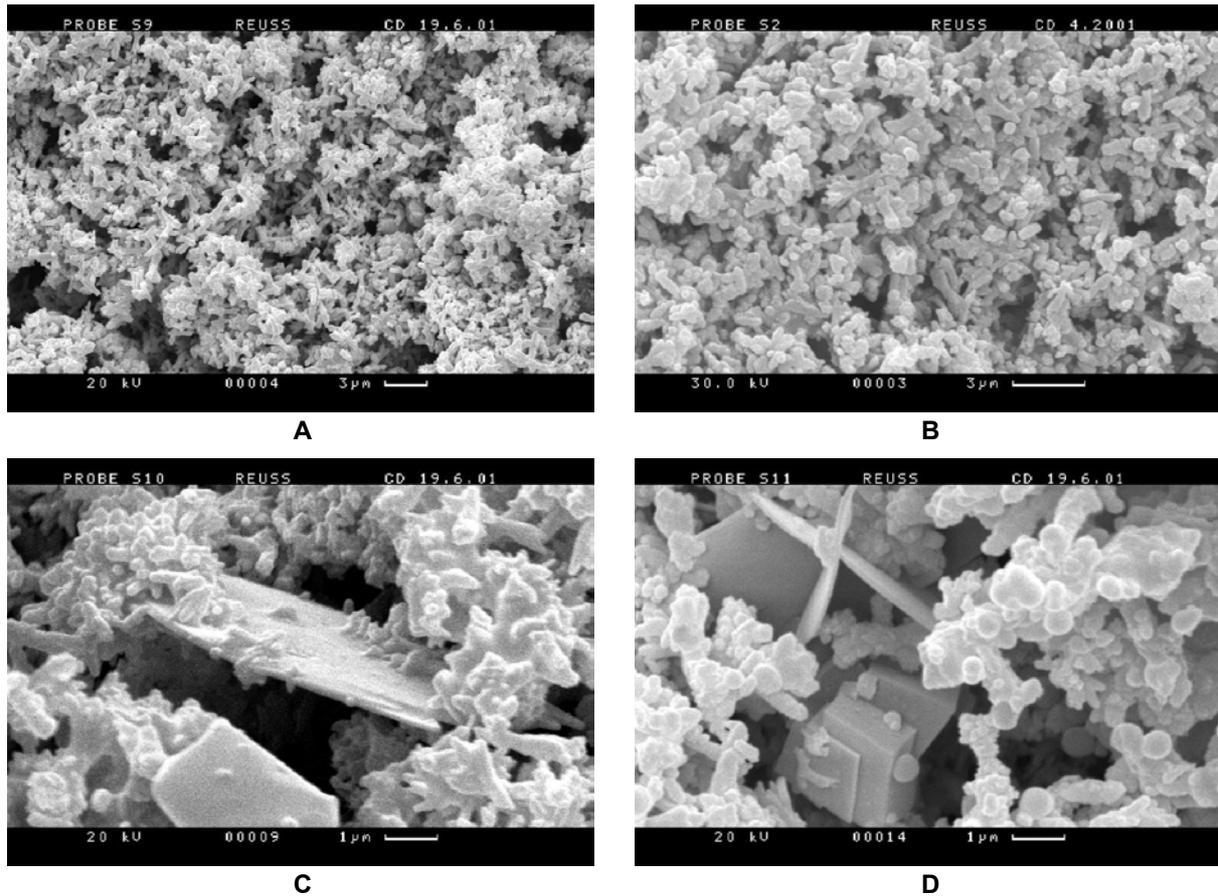


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen der Ergebnisse der Präzipitationsversuchsreihen LSE2 und TSE2 mit 1 mol% Zusatz von SECl_3 . Es bilden sich hauptsächlich sklenoedrische Calcit-Kristallite (A) 3000x ; (B) 5000x , aber vereinzelt sind auch Carbonate der Seltenen Erden zu sehen, z. B. (C) sklenoedrische Calcit-Kristallite mit $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 10000x ; (D) vereinzelt treten auch rhomboederförmige Calcit-Kristallite auf, hier mit $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und den sklenoedrischen Calciten.

Die Versuchsreihen L, LSE2, T und TSE2 wurden durchgeführt, um den Einfluß der Konzentration der SE-Dotierung auf das Versuchsprodukt zu untersuchen, vor allem die Auswirkung auf die Farbeigenschaften wie Weißgrad und Gelbwert. Die entsprechenden Messungen wurden im Laboratorium der Firma OMYA in Gummern (Österreich) durchgeführt (siehe dazu auch Kapitel 6).

5.5 RFA-ANALYSEN

Die RFA-Analyse (**RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse**) dient zur Bestimmung des Gehaltes an Elementen in einer Versuchsprobe. Die Messungen wurden im Institut für Mineralogie und Geochemie mit einem Philips PW 2400 Röntgenfluoreszenzspektrometer durchgeführt. Dieses Gerät hat eine Genauigkeit von +/-10 ppm. In dieser Arbeit diente die Methode zur Bestimmung des Gehaltes der Seltenen Erden (Lanthan, Cer, Praseodym) im jeweiligen Fällungsprodukt. Damit sollte gezeigt werden, ob sich die Seltenen Erden nach dem jeweiligen Versuch im Fällungsniederschlag befinden oder nicht.

5.5.1 Prinzip der RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse beruht auf folgendem Prinzip: In einer Probe befindet sich eine bestimmte Menge einer Atomsorte. Durch die Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlen werden innere Elektronen der Atome herausgeschlagen (Ionisierung). Die entstandene Lücke in den inneren Elektronenschalen der Atome wird durch Übergang äußerer Elektronen wieder aufgefüllt. Dabei wird eine für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, welche eine niedrigere Energie als die anregende Strahlung besitzt (Röntgenfluoreszenz). Die emittierten Röntgenphotonen werden mit geeigneten Messeinrichtungen gezählt. Ein Photon entspricht dabei einem sogenannten „Count“. Je mehr Counts gezählt werden, desto größer ist der Anteil der Atomsorte in der Probe.

5.5.2 Messungen

Durch die Röntgenfluoreszenzanalyse sollten die Gehalte an Praseodym, Lanthan bzw. Cer in den jeweiligen Versuchsproben bestimmt werden. Zunächst wurden 250 mg von jeder Probe mit derselben Menge Ammoniumnitrat versetzt. Anschließend wurden noch 3,5 g Spectromelt (LiB_4O_7) als Flußmittel hinzugegeben. Das Ganze wurde nun homogenisiert, aufgeschmolzen und in Tablettenform gegossen. Das Ergebnis war eine klare, glasartige Tablette.

Bei der Präparation der Schmelztabletten stellte sich heraus, daß Cer nicht gemessen werden konnte, da es unmöglich war, glasartige Schmelztabletten von den cerhaltigen Proben zu bekommen. Diese kristallisierten stets aus. Wahrscheinlich wurden diese Probleme durch Oxidation des Ce^{3+} zu Ce^{4+} beim Aufschmelzen hervorgerufen. Bei den praseodym- und lanthanhaltigen Proben gab es diese Probleme jedoch nicht.

Nach der Herstellung der Schmelztabletten begannen die eigentlichen RFA-Messungen. Zuerst wurden für Praseodym und Lanthan Eichgeraden aufgenommen, die in Abbildung 5.7 dargestellt sind.

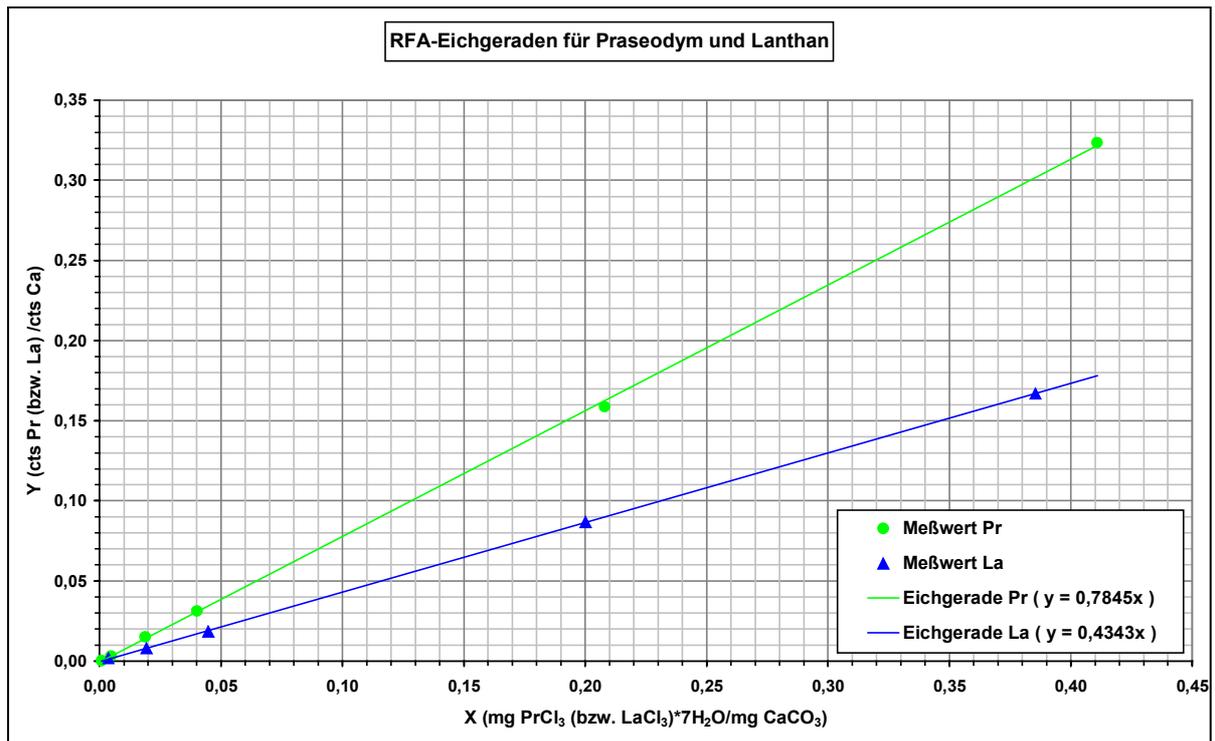


Abb. 5.7: RFA-Eichgeraden für Praseodym und Lanthan.

Die Abbildungen zeigen eine fast perfekte Lage der Meßwerte auf der jeweiligen Geraden. Anhand dieser Eichgeraden wurden nun verschiedene Proben gemessen, die entweder von den direkten (spontanen) Fällungen aus Salzlösungen oder von Präzipitationen stammen. Der SE-Gehalt der gemessenen Proben lag zwischen 0,01 und 5 mol% Pr bzw La. Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen der eingewogenen Menge $SECl_3$ in der Lösung und der im Fällungsprodukt enthaltenen SE-Menge.

RFA-Messungen Praseodym			RFA-Messungen Lanthan		
Probe (Fällungsart)	Pr [mol%] gemessen	Pr [mol%] Einwaage	Probe (Fällungsart)	La [mol%] gemessen	La [mol%] Einwaage
Direktfällung	5,10	5,00	Direktfällung	4,19	4,00
Direktfällung	0,92	1,00	Direktfällung	2,10	2,00
Direktfällung	0,49	0,50	Direktfällung	0,13	0,10
Direktfällung	0,09	0,10	Präzipitation mit Tagger	1,40	1,00
Präzipitation mit Tagger	1,11	1,00	Präzipitation mit Tagger	0,15	0,10
Präzipitation mit Tagger	0,11	0,10	Präzipitation mit Tagger	0,02	0,01
Präzipitation mit Tagger	0,02	0,01	Präzipitation mit Labatlan	1,19	1,00
Präzipitation mit Labatlan	1,10	1,00	Präzipitation mit Labatlan	0,12	0,10
Präzipitation mit Labatlan	0,13	0,10	Präzipitation mit Labatlan	0,01	0,01
Präzipitation mit Labatlan	0,01	0,01			

Tab. 5.7: Übersichtstabelle der RFA-Messungen der Proben mit Seltenerd-Dotierung.

Die Tabellen zeigen eine sehr genaue Übereinstimmung zwischen Einwaage und gemessenem Wert. Folglich befinden sich die Seltenen Erden nach den Fällungen komplett im Niederschlag, d. h. im ausgefällten Produkt und nicht in der neutralisierten Lösung. Die beiden folgenden Abbildungen stellen das Ganze graphisch dar.

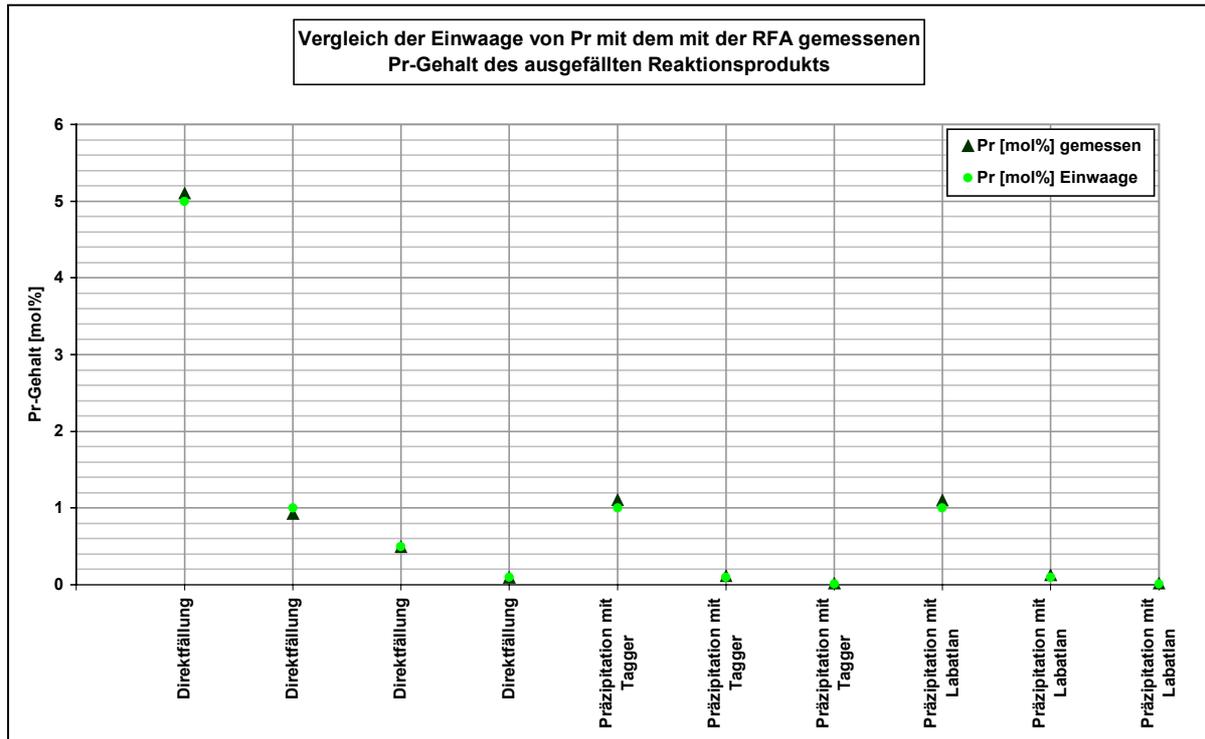


Abb. 5.8a: RFA-Messergebnisse und Einwaagen für Praseodym im Vergleich.

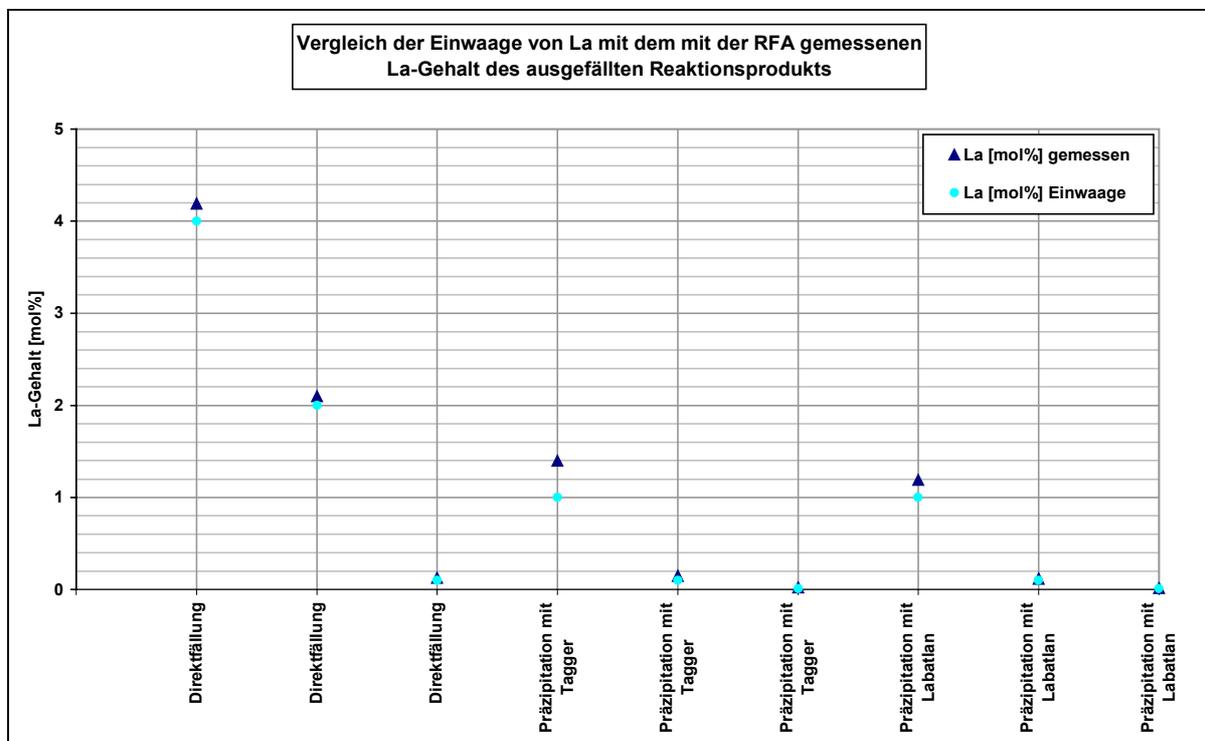


Abb. 5.8b: RFA-Messergebnisse und Einwaagen für Lanthan im Vergleich.

5.6 GELZÜCHTUNG

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden als Vergleich zu den beiden anderen verwendeten, relativ schnell ablaufenden Verfahren durchgeführt.

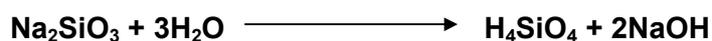
Allgemeines

Wenn man Kristalle schwer löslicher Verbindungen erhalten will, ist die Züchtung im Gel eine sehr geeignete Methode. Sie wurde erstmals von Liesegang im Jahr 1896 durchgeführt. Bei dieser Technik der Kristallzüchtung laufen Diffusion, chemische Reaktionen und damit das Kristallwachstum in einem durchweg wässrigen Gel ab, durch dessen Konsistenz jede Art von Strömungen in den Lösungen verhindert werden. Durch das Gel wird die Wachstumsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt, die Züchtung dauert 6-10 Wochen. Die Kristalle werden zwar nicht sehr groß (bis ca. 3 mm Größe), dafür wachsen sie aber sehr gleichmäßig, und man erhält Individuen von sehr konstanter Größe. Die Züchtung von Kristallen in Gelen wird sehr anschaulich und ausführlich erläutert in dem Buch *crystal growth in gels* [Henisch, 1970], in dem auch die in Abb. 5.9 und 5.10 gezeigten Vorrichtungen beschrieben werden.

Herstellung eines Silikatgels

Als sehr geeignet haben sich Gele aus Wasserglas (Na_2SiO_3) erwiesen. Um ein Gel zu erhalten, mischt man Wasserglas (handelsübliche Lösung mit einer Dichte von $1,37 \text{ g/cm}^3$) im Verhältnis 1 : 20 mit Wasser. Dabei erhält man eine Lösung mit einer Dichte von etwa $1,015 \text{ g/cm}^3$ und einem pH-Wert von 12. Diese säuert man durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure (am Anfang mit Eisessig, ab ca. pH 9 mit verdünnter Essigsäure) bis zu einem pH-Wert von 7 an. Nun gibt man die Lösung in die Züchtungsapparatur, wo man sie unter Luftabschluß etwa einen Tag lang stehen läßt, bis sie sich in eine gelartige Masse umgewandelt hat. Nun ist die Apparatur bereit für die Kristallzüchtung. Bei der Gelbildung laufen folgende chemische Reaktionen ab:

Zunächst bildet sich Kieselsäure nach folgender Reaktion:



Unter Wasserabgabe polymerisiert die Kieselsäure:



Weitere Polymerisation unter erneuter Wasserabgabe führt zur Bildung von dreidimensional netzförmig verknüpften Silikatgelen. Diese stellen ein sehr gutes Medium für die Züchtung von Kristallen dar.

Methoden der Einkristallzüchtung einer Substanz A_xB_y in Gelen

Möglichkeit 1

Beide Komponenten A und B der zu züchtenden Substanz befinden sich in wässriger Lösung, die in Kontakt mit dem Gel steht, das in diesem Fall neutral ist. Das sogenannte U-Rohr ist die einfachste Vorrichtung zu Durchführung dieser Variante. Es gibt aber auch andere Möglichkeiten, z. B. mit Fritte (siehe Abb. 5.9).

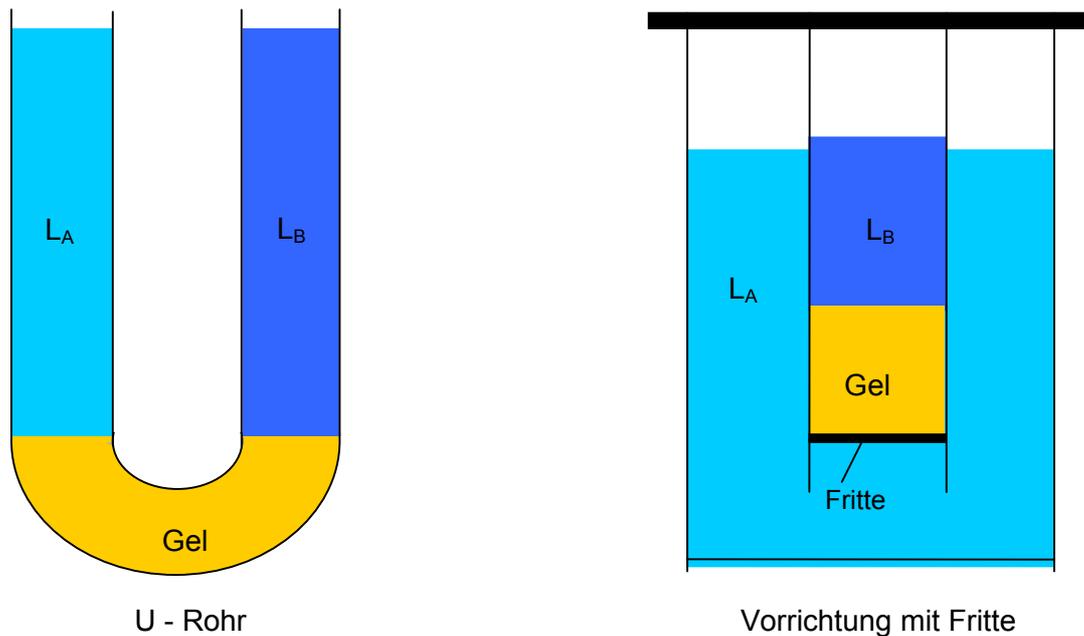


Abb. 5.9: Vorrichtungen zur Gelzüchtung mit neutralem Gel (L_A = Lösung mit Komponente A ; L_B = Lösung mit Komponente B).

Möglichkeit 2

Die zweite Möglichkeit der Gelzüchtung besteht darin, daß sich die eine Komponente der zu züchtenden Substanz bereits im Gel befindet. Dieses steht dann mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt, die die andere Komponente enthält. Den Aufbau einer entsprechenden Züchtungsvorrichtung zeigt die folgende Abbildung:

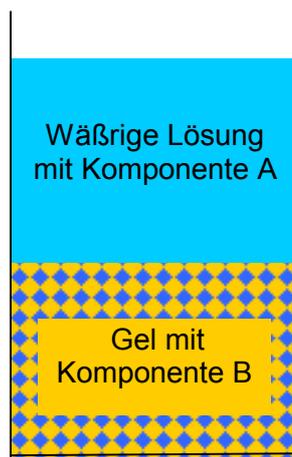


Abb. 5.10: Einfache Gelzüchtungsvorrichtung zur Züchtung mit Gel, das eine der beiden Komponenten enthält.

Neben diesen beiden Möglichkeiten existieren noch weitere, aufwendigere Gelzüchtungsvarianten, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Züchtung von Calciumcarbonat in Gel

Für die Züchtung von Calciumcarbonat eignet sich die erste der unter 4. beschriebenen Züchtungsmethoden besonders gut, am besten ist die Züchtung im U-Rohr. Diese Methode liefert bei einer Züchtungsdauer von 6-8 Wochen Calcit-Rhomboeder von bis zu 3 mm Größe. Dabei ist eine Temperatur von 20-25 °C optimal. Eine Komponente in das Gel zu geben ist bei Calcit nicht empfehlenswert, da sich an der Grenzschicht von Lösung und Gel innerhalb weniger Minuten ein feiner Niederschlag von Calcit bildet und keine Kristalle wachsen.

Durchführung

Zunächst wurden gleichmolare wäßrige Lösungen von Na₂CO₃, CaCl₂ und von den zur Dotierung verwendeten Chloriden der Seltenen Erden hergestellt. In mit je 100 ml Silikatgel gefüllte U-Rohre wurden in einen Schenkel 50 ml Natriumcarbonatlösung gegeben, in den anderen 50 ml Calciumchloridlösung (bzw. Lösung mit Calciumchlorid und dem dotierten Seltenerdchlorid). Es wurden Versuche mit und ohne Seltenerd-Dotierung durchgeführt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die angesetzten Gelzüchtungsversuche:

Versuchsreihe	Lösungen		gelöste Stoffe		Dotierungsanteile		
	Konz. [mol/l]	Temp. [°C]	Lösung 1	Lösung 2	Molananteil SECl ₃	Molanteil CaCl ₂	Molanteil Na ₂ CO ₃
G	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	0,5	0,5
	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	1	1
	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	2	2
GPr	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1
GCe	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1
GLa	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1

Tab. 5.8: Überblick über die durchgeführten Gelzüchtungsversuche.

Nach dem Aufschieben der Lösungen auf das Gel wurden die U-Rohre mit Folie luftdicht verschlossen und 6–8 Wochen stengelassen. Das Ergebnis der Versuche ohne Seltenerd-Dotierung waren ca. 1-2 mm große, rhomboederförmige, gut ausgebildete Calcit-Kristalle, wobei bei Lösungskonzentrationen von 1 mol/l die besten Ergebnisse erzielt wurden (Abb. 5.11). Bei den Gelzüchtungsversuchen mit Dotierung wurden daher stets Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/l verwendet.

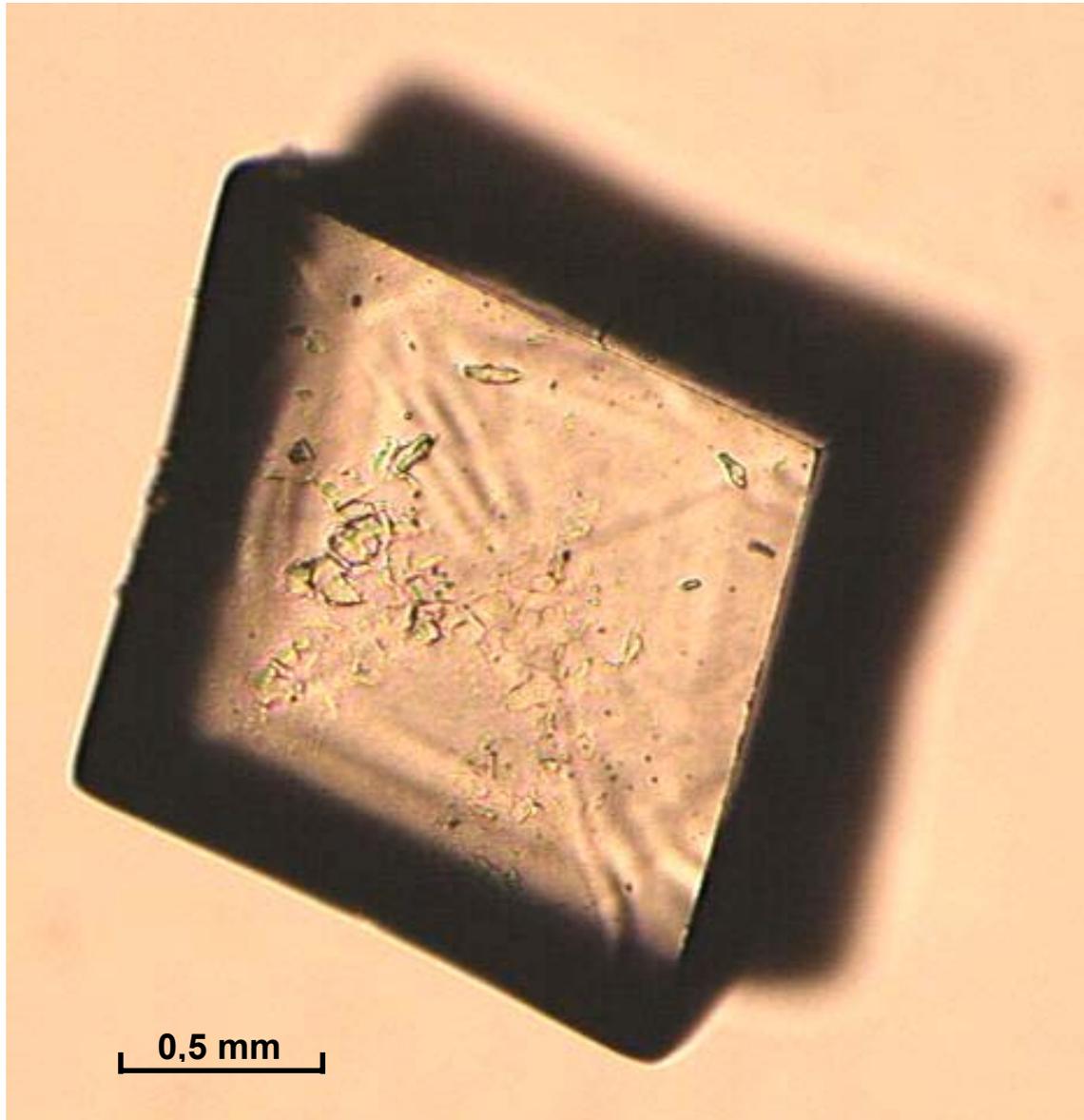


Abb. 5.11: Im Gel gezüchteter rhomboederförmiger Calcit-Kristall mit einer Kantenlänge von ca. 1,5 mm, betrachtet mit einem Lichtmikroskop des Typs Zeiss Axioplan 2.

Die Zugabe der Seltenen Erden stört die Gelzüchtung erheblich. Schon nach wenigen Stunden bildeten sich bei den entsprechenden Versuchen im Gel feinste Schleier von Seltenerdcarbonaten. Je höher die SECl_3 -Konzentration war, um so stärker wurde die Bildung von Calcit-Kristallen gehemmt. Die gebildeten Kristalle waren schlecht ausgebildet bzw. deformiert. Laut Literaturangaben ist es möglich, bis zu 2 mm große Kristalle von Seltenerdcarbonaten ($\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3$) durch Züchtung im Gel zu erhalten [Wakita, 1977]. Dazu benötigt man jedoch ein Silikatgel von anderer Zusammensetzung und abweichende Lösungskonzentrationen.

5.7 ZUSAMMENFASSUNG

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

- Bei direktem Zusammengeben von Natriumcarbonat- und SECl_3 -Lösung wird das entsprechende Seltenerdcarbonat ($\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ausgefällt (SE = La, Pr, Ce). Die Seltenerdcarbonate treten als blättrige Kristallite von mehreren μm Größe auf.
- Gibt man Natriumcarbonatlösung direkt mit einer Lösung von Calcium- und Seltenerdchlorid zusammen, so entstehen bei SE-Konzentrationen von mehr als 10 mol% auch die blättrigen Seltenerdcarbonate und rhomboedrische Kristallite von Calcit. Bei SE-Konzentrationen von 10 mol% oder weniger bildet sich nur noch sehr wenig Seltenerdcarbonat, sondern fast ausschließlich CaCO_3 . Neben Calcit bilden sich zunehmend kugelige oder komprimierte Kristallite von Vaterit, wobei das Maximum an Vaterit bei einer SE-Konzentration von 1 mol% erreicht wird. Bei niedrigeren SE-Konzentrationen steigt der Anteil an Calcit wieder stark an.
- Bei der Präzipitationszüchtung hat die Dotierung mit Seltenen Erden keinen Einfluß auf die in Kapitel 4 ermittelten Zusammenhänge. Es bilden sich auch hier skalenoedrische Calcit-Kristallite und vereinzelt blättrige Seltenerdcarbonate.
- Die RFA-Messungen zeigen, daß sich bei allen Versuchen mit Seltenerd-Dotierung die gesamte Menge an Seltenen Erden nach der Reaktion im Niederschlag befindet.
- Die Züchtung von CaCO_3 im Gel wird durch Seltenerdzusatz empfindlich gestört. Es bilden sich nach wenigen Stunden Schleier von feinstem Seltenerdcarbonat im Gel, und die wenigen gebildeten Calcit-Kristalle sind stark gestört und deformiert. Diese Störungen und Deformationen nehmen mit steigender SECl_3 -Konzentration zu. Ohne Seltenerdzusatz bilden sich im Gel gut ausgebildete Calcit-Rhomboeder mit einer Kantenlänge von 1-2 mm. Die besten Ergebnisse wurden mit Lösungskonzentrationen von 1 mol/l erzielt.

KAPITEL 6

FARBMESSUNGEN

Bereits in Abschnitt 5.4 wurde erwähnt, daß der Einfluß der Dotierung mit den Seltenen Erden Lanthan, Cer und Praseodym auf die Farbeigenschaften untersucht werden sollte. Diese Untersuchungen sind von besonderem Interesse für die OMYA GmbH, da ein hoher Weißgrad der Produkte gewünscht wird (Näheres zu den Begriffen Weißgrad und Gelbwert siehe unter Abschnitt 6.2.1).

6.1 ALLGEMEINES ZUR FARBTHEORIE

In der Netzhaut des Auges befinden sich lichtempfindliche Rezeptoren für das Sehen. Man unterscheidet zwei Arten, nämlich Stäbchen und Zapfen:

- a) **Stäbchen**: Sie ermöglichen das Nachtsehen (skoptisches Sehen) und sind ausschließlich heildunkelempfindlich. In der Netzhaut befinden sich ca. 120 Millionen Stäbchen.
- b) **Zapfen**: Sie sind für das Tagessehen (photoptisches Sehen) verantwortlich und sind hauptsächlich für die Farbwahrnehmung zuständig. In der Netzhaut befinden sich ca. 7 Millionen Zapfen, wobei es drei Zapfenarten gibt (blau, grün und rot), deren Empfindlichkeitsmaxima entsprechen bei 477, 540 und 577 nm liegen.

Das Sehen von Farben basiert auf der Erregung der Rezeptoren im Auge. Durch die Reduktion des Spektrums auf drei Einzelfarben (Primärfarben) können Farben als dreidimensionaler Vektorraum betrachtet werden. Die wichtigsten Systeme zur Farbbestimmung und –messung werden später beschrieben.

Alle Farbabstufungen werden durch das Mischen von Primärfarben erzeugt. Dabei unterscheidet man zwischen der Farbmischung von **Lichtfarben (additive Farbmischung)** und der Mischung von **Körperfarben (subtraktive Farbmischung)**.

additive Farbmischung

Unter additiver Farbmischung versteht man die Überlagerung selbstleuchtender Lichtquellen verschiedener Farben. Beleuchtet man beispielsweise eine weiße Fläche mit Licht der drei Grundfarben (**Rot, Grün, Blau**) der additiven Farbmischung, so mischen sie sich auf der Überlagerungsfläche der drei Lichtkegel zu weißem Licht (s. Abb. 6.1). Auf der additiven Farbmischung basiert das **RGB-Farbsystem**, welches später genauer beschrieben wird. Die drei Grundfarben dieses Systems werden auch als **Primärfarben** bezeichnet.

subtraktive Farbmischung

Unter subtraktiver Farbmischung versteht man das Übereinanderlagern von nichtselbstleuchtenden Körperfarben. Im Gegensatz zu der additiven Farbmischung geht man von folgendem aus: Die aufgetragene Farbe schluckt den komplementären Farbanteil im Licht und reflektiert ausschließlich ihren Farbton. Die drei Grundfarben dieses Systems sind **Cyanblau, Magentarot** und **Optimalgelb**. Wenn man sie alle drei übereinanderlagert, so erhält man Schwarz (siehe Abb. 6.2). Überlagert man je zwei der drei Grundfarben dieser

Mischung, so erhält man Rot, Grün oder Blau, also die Grundfarben der additiven Farbmischung. Analoges gilt umgekehrt für die Farben der additiven Mischung. Subtraktive und additive Farbmischung sind also einander komplementär. Die Grundfarben dieses Systems werden deshalb auch als die **Sekundärfarben** der additiven Farbmischung bezeichnet. Die Primärfarben, die Sekundärfarben sowie Weiß und Schwarz bezeichnet man zusammengefaßt als **die acht Grundfarben**.

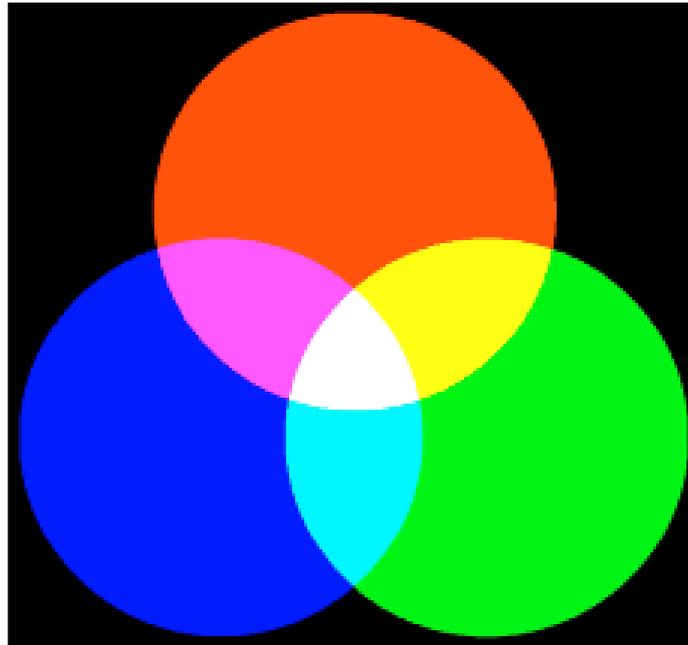


Abb. 6.1: Additive Farbmischung.

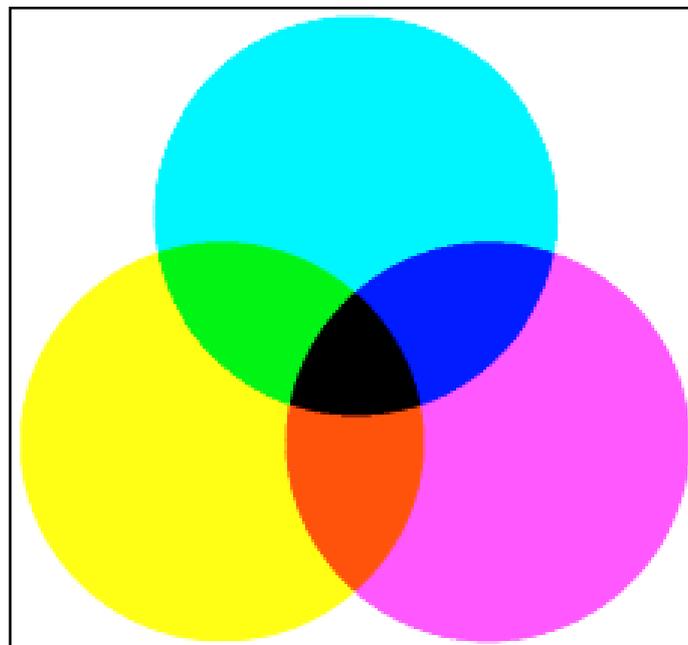


Abb. 6.2: Subtraktive Farbmischung.

Farbsysteme

Es gibt zahlreiche Systeme, um Farben einzuordnen bzw. zu bestimmen. Im Anschluß werden nur die wichtigsten beschrieben. Man unterscheidet zwischen den relativen Farbsystemen (z.B. RGB, CMY, siehe unter 6.1.1), die auf drei definierten Grundfarben basieren und den absoluten Farbsystemen (z. B. $L^*a^*b^*$, siehe unter 6.1.4), die auch als Farb Räume bezeichnet werden.

6.1.1 Das RGB-Farbsystem

Dieses Farbsystem basiert, wie bereits erwähnt, auf den drei Grundfarben der additiven Farbmischung (**R**ot, **G**rün und **B**lau). Diese drei Grundfarben bilden ein relatives Farbkoordinatensystem. Das RGB-Farbsystem definiert eine Farbe anhand des enthaltenen Rot-, Grün- und Blau-Anteils. Gewöhnlich werden diese Anteile in Prozent angegeben, alle Farben des Spektrums können so dargestellt werden. Die Farbanteilwerte liegen also zwischen 0 und 100. Dabei stellt (0, 0, 0) Schwarz und (100, 100, 100) Weiß dar (alternativ wird der maximale Anteil auch als 255 gesetzt (EDV)). Man kann sich dieses Farbsystem als Würfel vorstellen, dessen Ecken die acht Grundfarben bilden (Abb. 6.3).

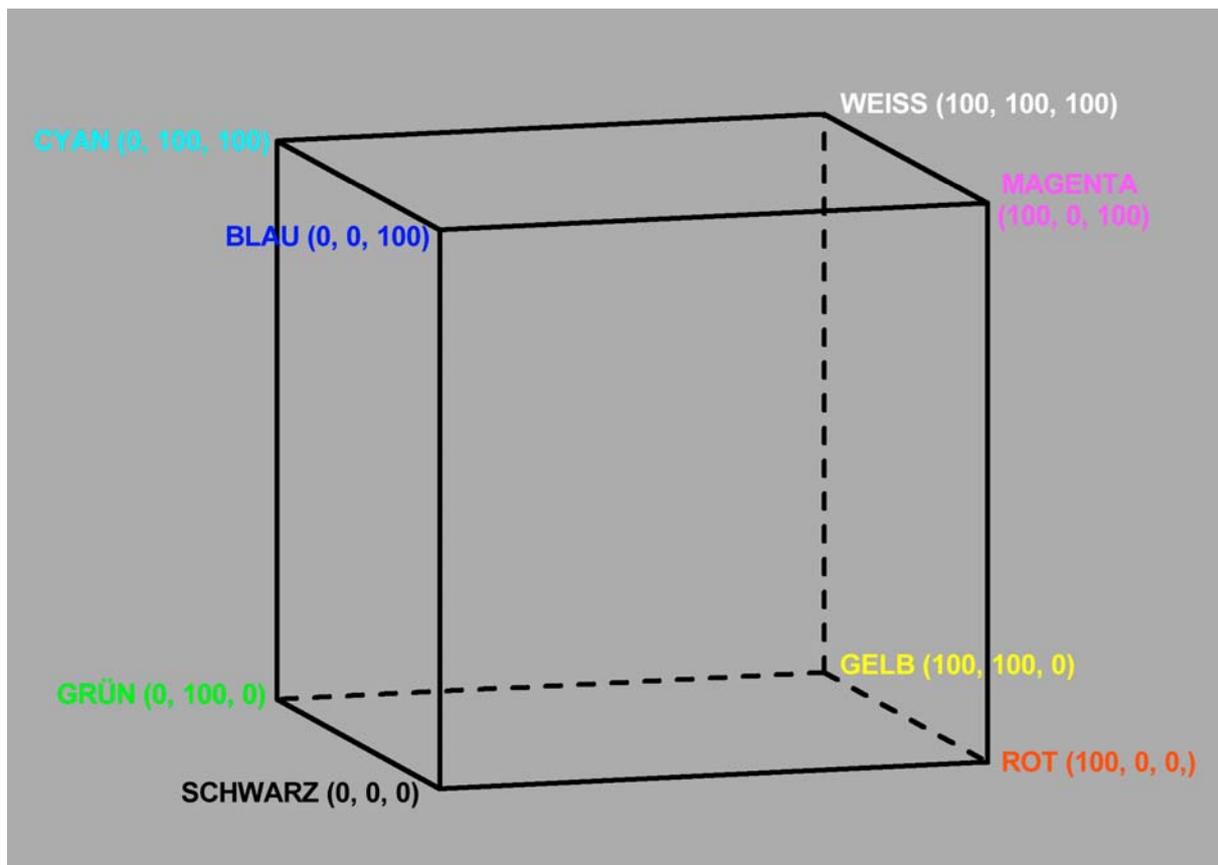


Abb. 6.3: RGB-Farbkoordinatensystem.

Ebenso gibt es noch das CMY-Farbsystem. Es ist das zu RGB komplementäre Farbsystem und basiert auf den Farben **C**yan, **M**agenta und **Y**ell (Yellow), den Grundfarben der subtraktiven Farbmischung. Für die Koordinaten (in Prozentangaben) gilt:

$$(C, M, Y) = (100-R, 100-G, 100-B)$$

Dieses bedeutet, daß im CMY-Farbsystem Schwarz die Koordinaten (100, 100, 100) besitzt und Weiß die Koordinaten (0, 0, 0). Die RGB-Koordinaten werden in der Technik auch oft als R_x , R_y und R_z bezeichnet.

6.1.2 Das XYZ-Farbsystem

Ein großer Nachteil des RGB- bzw. CMY-Farbsystems ist, daß nicht alle Spektralfarben dargestellt werden können. Farbdruck und Monitore arbeiten mit diesen Systemen, sie sind jedoch nicht unabhängig vom Ausgabegerät. Gleiche Farbwerte können beispielsweise ausgedruckt auf verschiedenen Druckern unterschiedlich aussehen.

Das XYZ-Farbsystem (auch Normalvalenzsystem genannt) hat diese Nachteile nicht. Es wurde 1931 von der CIE entwickelt. CIE steht für **C**ommission **I**nternationale d'Éclairage (Internationale Beleuchtungskommission).

Diese Kommission hat 1931 durch Tests an 17 Personen (ohne Sehstörungen) den sogenannten Normalbeobachter ermittelt. Dieser stellt dar, wie der durchschnittliche Mensch Farben sieht. Dann wurden die virtuellen Primärvalenzen definiert, mit dem Ziel, den gesamten vom Normalbeobachter wahrnehmbaren Farbenraum darstellen zu können. Primärvalenzen sind die Wellenlängen der Grundfarben eines Farbsystems. Die Primärvalenzen in diesem System heißen virtuell, weil sie im Unterschied z.B. zum RGB-System selbst gar nicht im sichtbaren Bereich des Lichtes liegen. Dadurch lassen sich mit ihnen alle wahrnehmbaren Farben darstellen. Der X-Wert entspricht etwa dem Rot/Grün-Anteil der Farbe, der Z-Wert etwa dem Blau/Gelb-Anteil und Y stellt fast genau die Helligkeit dar.

Anstatt absoluten Farbwerten X, Y und Z kann man auch Farbwertanteile x, y und z angeben. Diese ergeben sich wie folgt:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; y = \frac{Y}{X + Y + Z}; z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Diese Anteile ergeben eins als Summe und somit gilt $z = 1 - x - y$. Also kommt man mit zwei Zahlenwerten zur Beschreibung von Farbton und Sättigung aus. Wenn zusätzlich noch die Helligkeit benötigt wird, nimmt man noch den Y-Wert hinzu. Werden x und y in ein Diagramm eingetragen, so erhält man einen Schnitt durch den CIE-XYZ-Farbenraum, der wegen seiner charakteristischen Form auch CIE-Farbdreieck genannt wird (Abb. 7.4a und 7.4b).

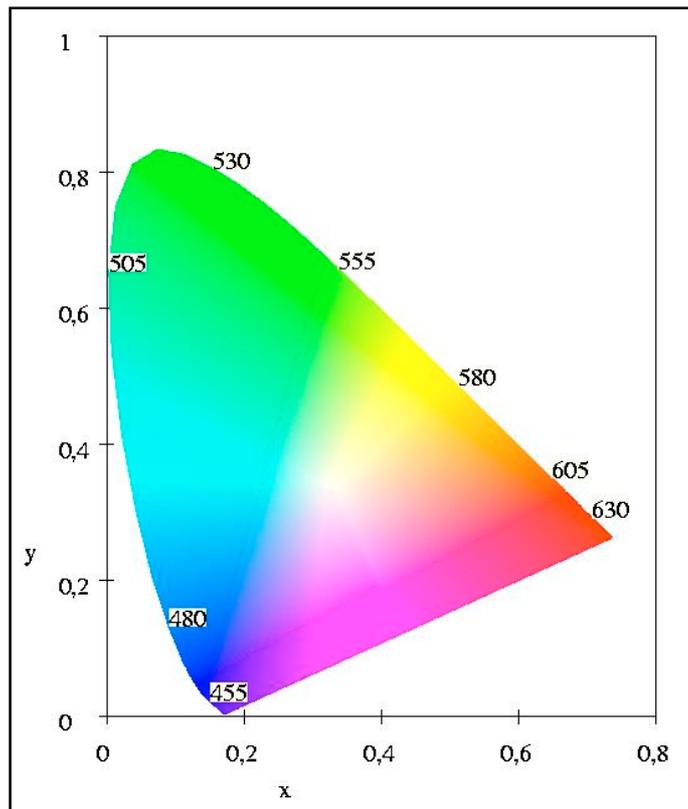


Abb. 6.4a: CIE-Farbdreieck [Chrisment, datacolor, 1999].

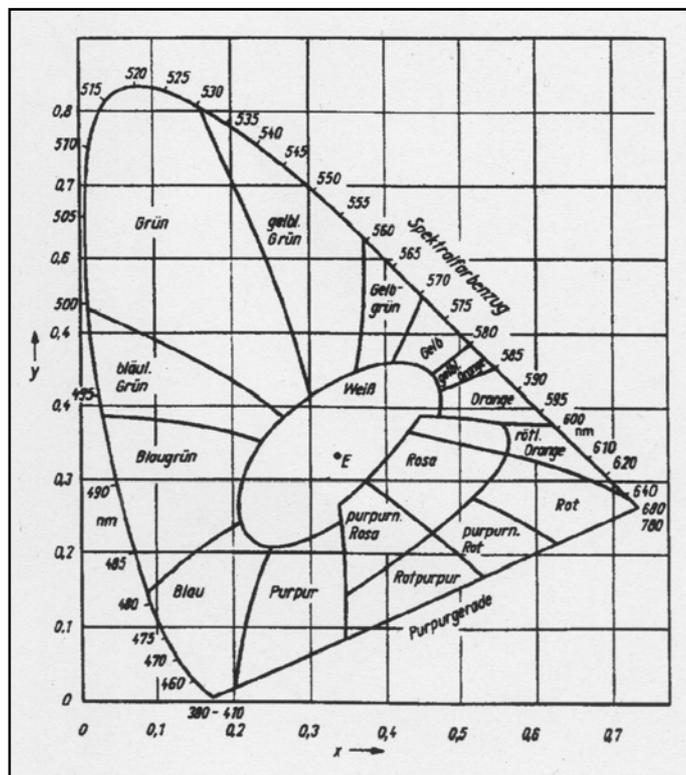


Abb. 6.4b: Die Farbbereiche im CIE-Farbdreieck [Kopp, 1998].

6.1.3 Strahlungsverteilung und Lichtarten

Licht kann die unterschiedlichsten spektralen Zusammensetzungen haben, auch spektrale Verteilung oder Strahlungsverteilung genannt. Darunter versteht man die verschiedenen Intensitäten der Wellenlängen, die im Spektrum eines Lichtes vorhanden sind. Wenn Licht unterschiedliche Strahlungsverteilungen hat, so spricht man von verschiedenen Lichtarten. So gibt es bei Tageslicht (je nach Tageszeit und Wetterlage) wie auch bei Kunstlicht die unterschiedlichsten Lichtarten. Einige Lichtarten sind in Abb. 6.5 dargestellt.

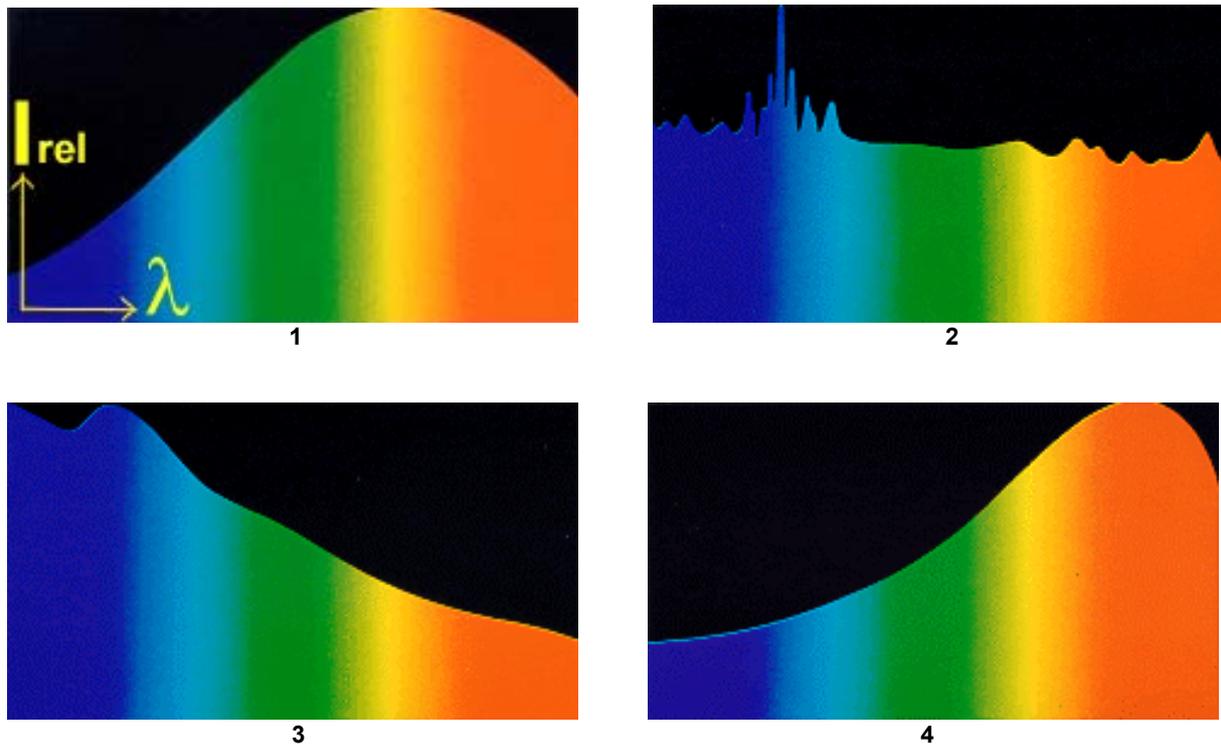


Abb. 6.5: Spektren verschiedener Lichtarten [Chrisment, datacolor, 1999]:

- 1 = Glühbirne
- 2 = Xenon-Lampe
- 3 = Tageslicht mittags
- 4 = Tageslicht abends bei Sonnenuntergang

Die Lichtart 1 wird auch Normlichtart A genannt, Lichtart 3 heißt auch Normlichtart C. Als wichtige Lichtart für die Farbmeßtechnik wurde D65 definiert, ein Licht der Farbtemperatur 6504 Kelvin. Die Begriffe Lichtart und Farbtemperatur werden im Punkt 8.4.1 des Anhangs näher erläutert.

6.1.4 Das L*a*b*-Farbsystem

Ein Nachteil des XYZ-Farbsystems ist, daß man aus gleichen Abständen im Farbenraum nicht auf gleiche empfindungsgemäße Abstände schließen kann. So hat Rosa der Empfindung nach einen geringeren Abstand von Rot als Cyan.

In einem nicht gleichabständigen Farbenraum könnten jedoch theoretisch Rosa und Cyan gleich weit von Rot entfernt liegen.

Aus diesem Grund entwickelte die CIE das L*a*b*-Farbsystem (auch **Lab**-Farbsystem genannt). Dabei bedeutet L* (**L**) die Helligkeit, a* (**a**) die Farbvalenz Rot-Grün und b* (**b**) die Farbvalenz Gelb-Blau. Diese Darstellung basiert also auf der Gegenfarben-Theorie für die Farbpaare Schwarz-Weiß, Rot-Grün und Gelb-Blau (Abb. 6.6).

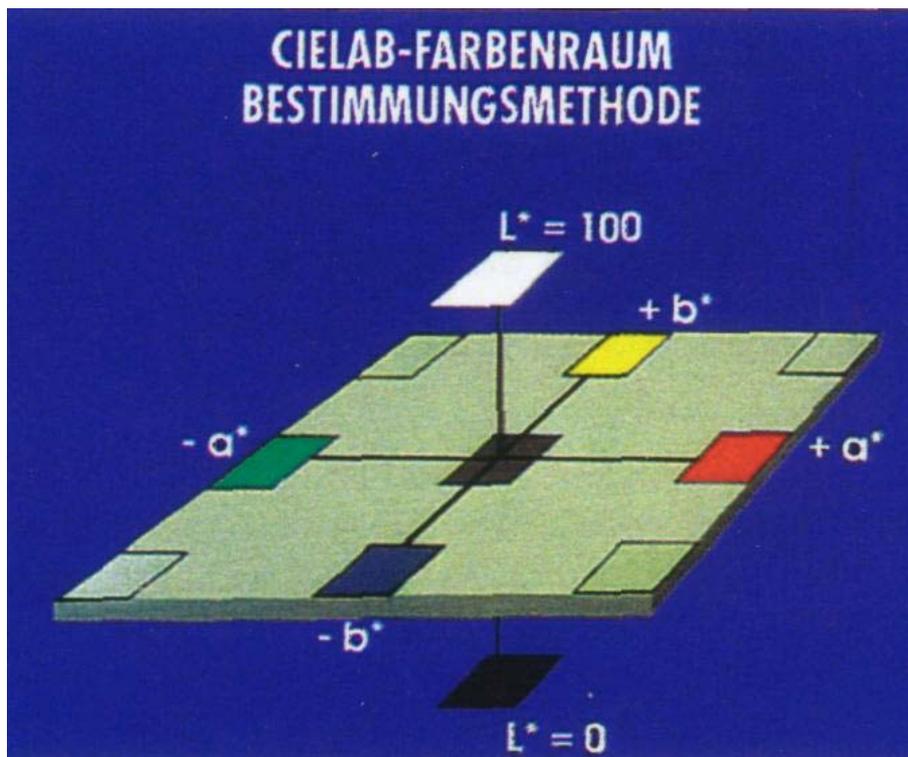


Abb. 6.6: Schematische Darstellung des L*A*B*-Farbsystems [Chrisment, datacolor, 1999].

Ein weiterer Unterschied des L*a*b*-Farbsystems zum RGB- oder XYZ-Farbsystem ist, daß hier die verwendete Lichtart mit einbezogen wird.

Das L*a*b*-Farbsystem hat eine große Bedeutung in der Farbmeßtechnik. Die Umrechnung von XYZ-Koordinaten in L*a*b*-Koordinaten ist mathematisch aufwendig und wird im Punkt 8.4.2 des Anhangs dargestellt.

Im Lab-Farbenraum wird ein Farbpunkt mit den Koordinaten L, a und b angegeben. Man kann aber auch eine andere Darstellung wählen, die LCh-Koordinaten. Dabei bleibt L erhalten, C steht für Buntheit (Chroma) und h wird als Buntton (Hue) bezeichnet. In Abb. 6.7 sind die Zusammenhänge zwischen Lab und LCh dargestellt. Die mathematischen Zusammenhänge werden in Punkt 8.4.2 des Anhangs erklärt.

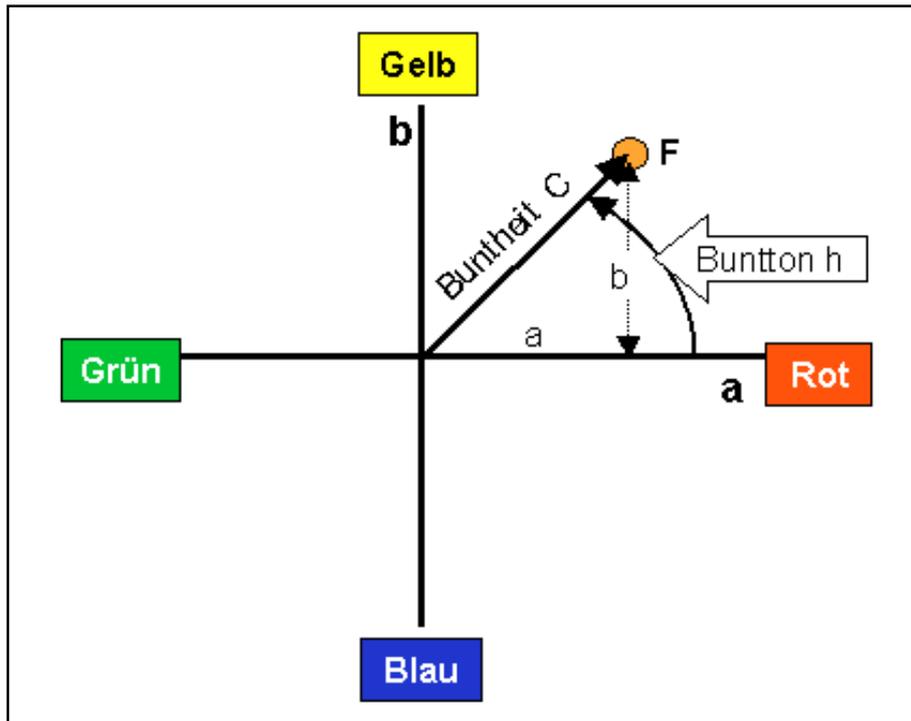


Abb. 6.7: Zusammenhang zwischen den Lab- und den LCh-Koordinaten [Gall, 1998].

6.2 MESSUNGEN

6.2.1 Prinzip und Durchführung

Zunächst wurden aus den pulverförmigen, getrockneten Probensubstanzen runde Tabletten (Durchmesser 4 cm, Dicke 0,5 cm) gepreßt, die eine glatte Oberfläche besitzen.

Die Proben wurden dann mit einem Elrepho 3000 Farbmeßgerät gemessen (Abb. 6.8). Dabei handelt es sich um ein Zweistrahl-Spektrophotometer mit einer Xenon-Lampe als Lichtquelle. Die verwendete Lichtart ist D65 (siehe Anhang). Das Meßprinzip ist in Abb. 6.9 dargestellt. Dabei wird das vom Objekt reflektierte Licht durch einen Monochromator geschickt. Dieser emittiert dann nur das Licht der gewünschten Wellenlänge, und durch den Detektor wird der Anteil dieses Lichts im Vergleich zum einem genormten Standard bestimmt. Als Standard dient eine Bariumsulfatprobe. Gemessen wurden die Reflexionswerte in 10 nm Abständen im Wellenlängenbereich von 400-700 nm um Rotwert (R oder R_x), Grünwert (G oder R_y) und Blauwert (B oder R_z) sowie Lab-Farbwerte zu bestimmen. Desweiteren wird der Gelbwert G_w und der Reflexionswert der Wellenlänge 457 nm bestimmt, der in der Industrie als wichtiger Standard dient. Er wird als R_{457} bezeichnet und in Prozent angegeben. Der R_{457} -Wert des oben erwähnten $BaSO_4$ -Standards wird mit 100 % gleichgesetzt. Diese Prozentwerte werden als Weißgrade bezeichnet. Aus den RGB-Farbwerten (R_x , R_y , R_z) wird der sehr wichtige Gelbwert G_w bestimmt. Er berechnet sich folgendermaßen:

$$G_w = \frac{R_x - R_y}{R_z} \cdot 100$$



Abb. 6.8: ELREPHO3000-Farbmessgerät [Chrisment, datacolor, 1999].

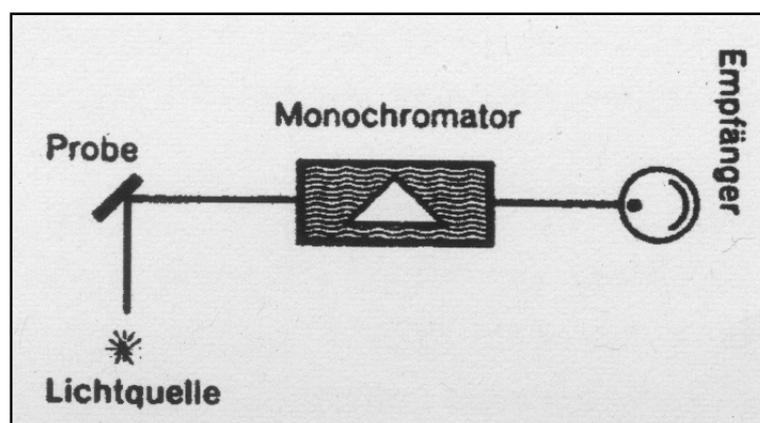


Abb. 6.9: Meßprinzip der Farbmessungen [Kopp, 1998].

6.2.2 Messungen der Proben

Die folgenden zwei Diagramme zeigen die R457-Werte und die G_W -Werte für die Versuche mit den Rohstoffen Tagger und Labatlan und den SE-Elementen Praseodym, Cer und Lanthan.

Bei beiden Rohstoffen fällt auf, daß bei Zugabe von ca. 0,01 mol% $SECl_3$ ein Weißgradmaximum bzw. ein Gelbwertminimum liegt.

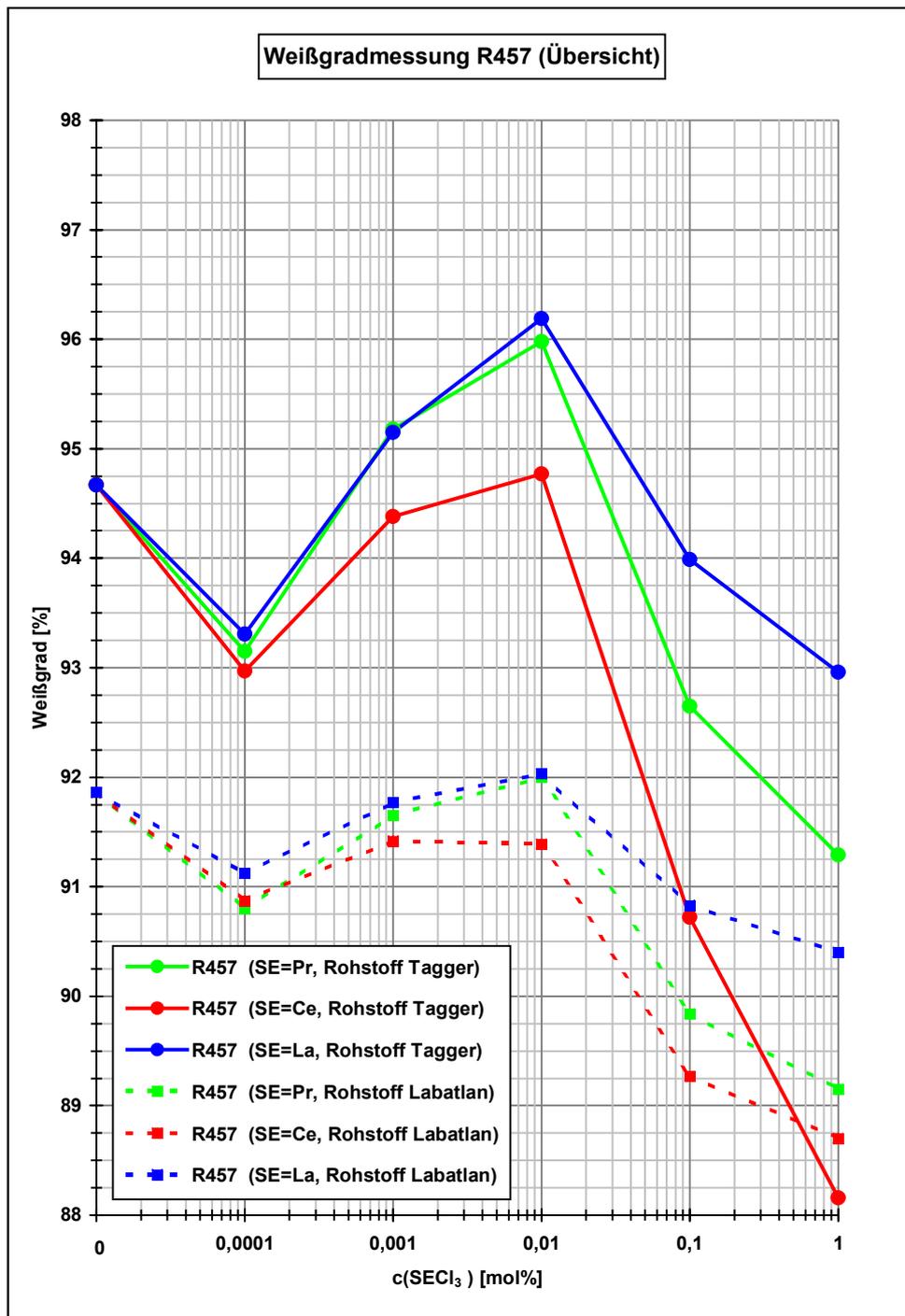


Abb. 6.10: Weißgradwerte der Versuchsproben.

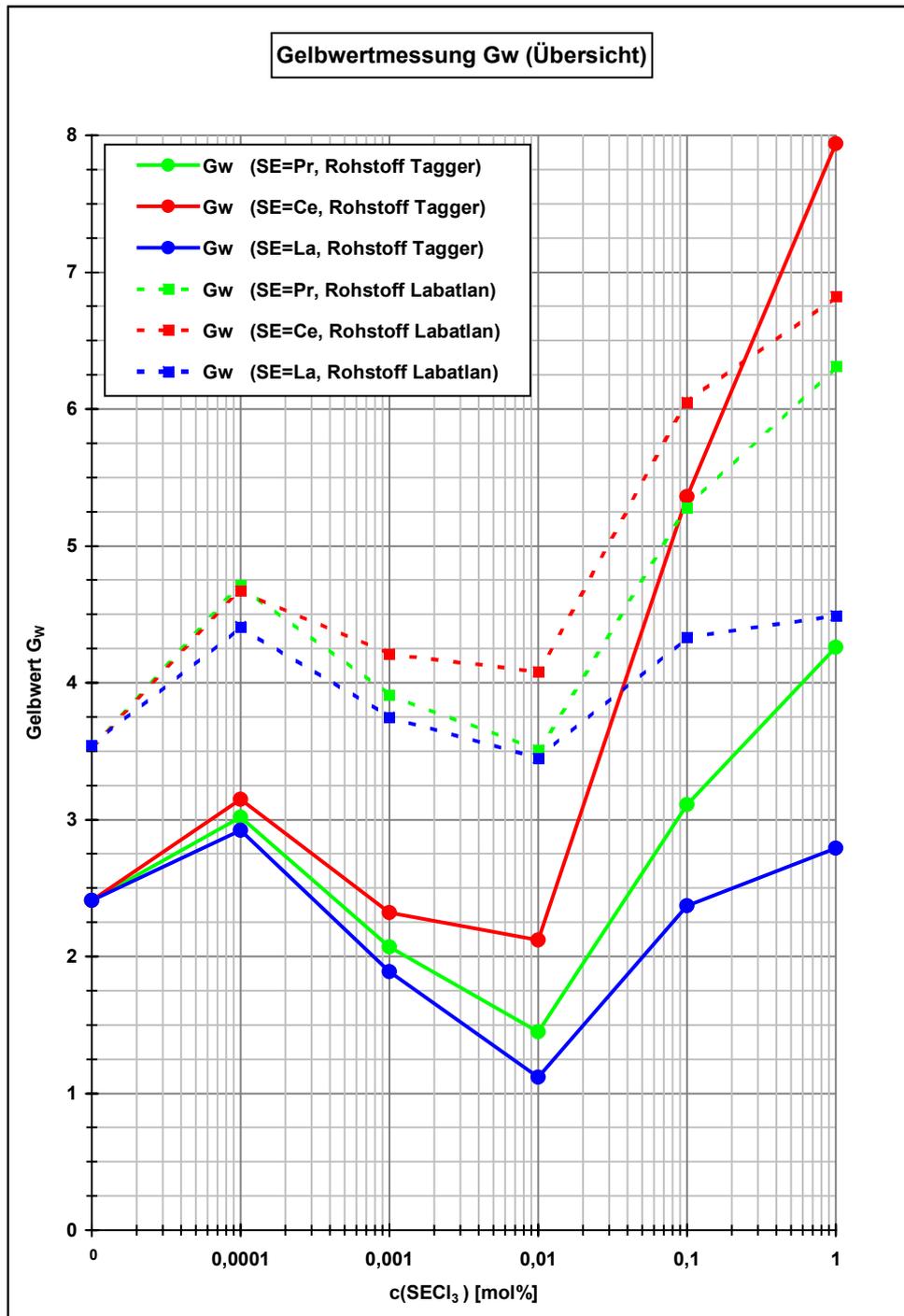


Abb. 6.11: Gelbwerte der Versuchsproben.

Neben den G_W - und R457-Werten wurden auch noch die XYZ-Koordinaten der Proben bestimmt, woraus sich die Farbwertanteile xyz berechnen lassen (siehe unter Punkt 6.1.2). Aus diesen läßt sich der Farbabstand ΔF berechnen, eine weitere wichtige Größe. Der Farbabstand bezeichnet den Abstand zweier Farbpunkte voneinander (Berechnungsformeln, auch für Lab-System, siehe Punkt 8.4.2 des Anhangs). Hier wurden die Farbabstandswerte der Versuchsproben zum Weißpunkt (W_p) berechnet. Im xyz -System ist W_p der Punkt mit den Koordinaten $(1/3 \ 1/3 \ 1/3)$. Das folgende Diagramm zeigt die Farbabstandswerte der Versuchsproben. Sie zeigen erwartungsgemäß Farbabstandsminima bei einer SE-Zugabe von ca. 0,01 mol%, also bei der Konzentration, bei der die höchsten Weißgrade auftreten.

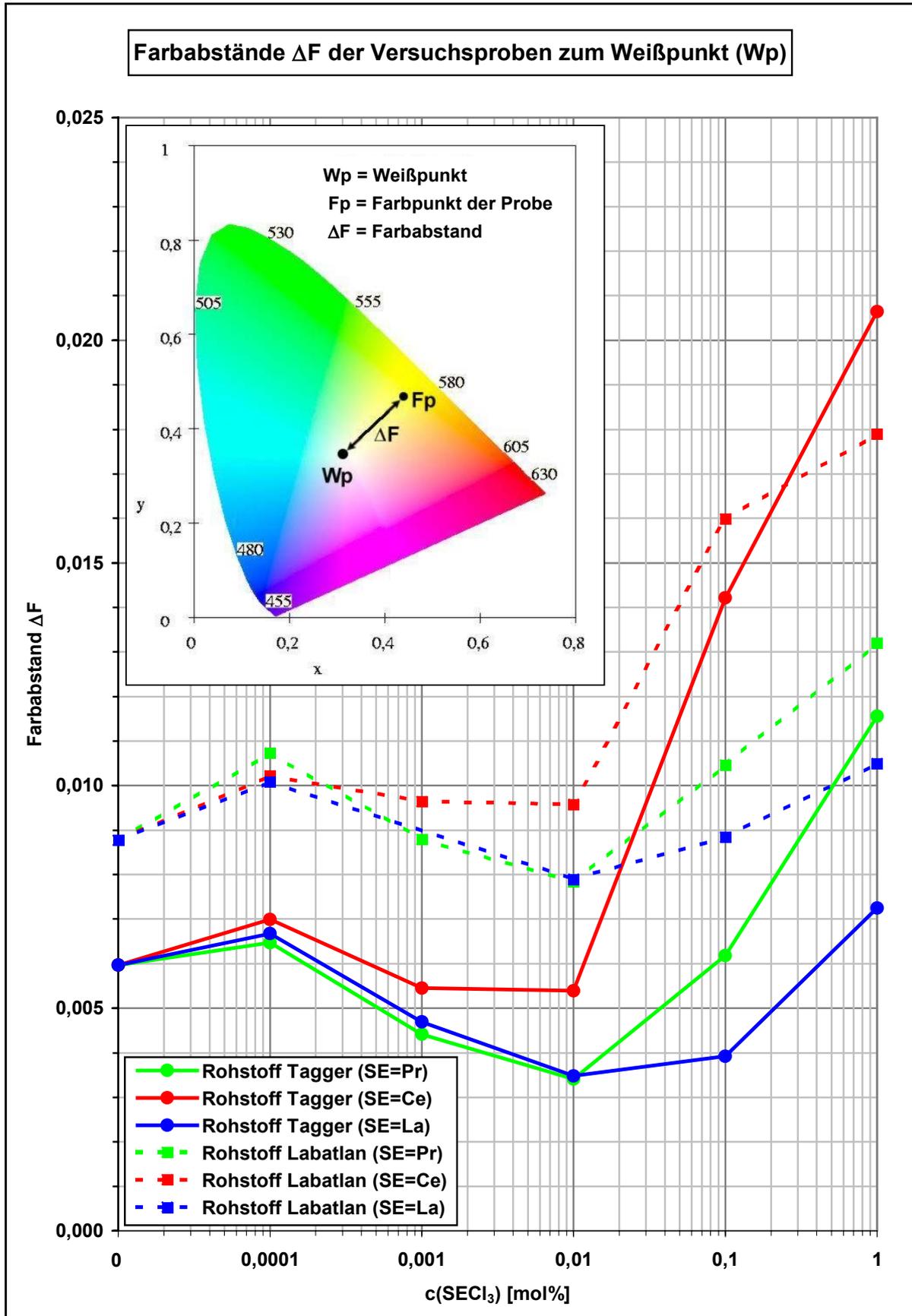


Abb. 6.12: Farbabstandswerte der Versuchsproben.

6.2.3 Zusammenfassung und Fazit aus den Farbmessungen

Die Versuche zeigen, daß das ausgefällte Carbonat bei Verwendung von Rohstoff Tagger einen Weißgrad von knapp 95 % (Vergleich zu BaSO₄-Standard) besitzt. Bei Verwendung von Rohstoff Labatlan liegt der Weißgrad nur bei knapp 92 %, also rund 3 % niedriger. Der Grund hierfür ist die durch die ICP-Analyse nachgewiesene höhere Verunreinigung des Rohstoffes Labatlan (siehe auch unter 4.3).

Die Versuche zeigen weiterhin, daß bei Zugabe von 0,1 und 1 mol% SECl₃ der Weißgrad im Vergleich zu SE-freien Proben deutlich abnimmt (entsprechend nimmt der Gelbwert deutlich zu).

Bei Zugabe von 0,01 mol% SECl₃ traten die höchsten Weißgrade auf. Die Zugabe von Cer bildet eine Ausnahme. Hier ist der Weißgrad der SE-freien Proben in etwa gleich hoch (Rohstoff Tagger) bzw. um 0,5 % niedriger (Rohstoff Labatlan) als bei Zugabe von 0,01 mol% CeCl₃.

Bei Zugabe von 0,01 mol% LaCl₃ bzw. PrCl₃ traten Weißgraderhöhungen von 1,25-1,5 % auf, wenn Rohstoff Tagger verwendet wurde. Bei Verwendung von Rohstoff Labatlan betrug die Erhöhung des Weißgrades etwa 0,25 %.

Die Farbabstandsminima sind bei Zugabe von 0,01 mol% PrCl₃ oder LaCl₃ deutlich kleiner als bei Zugabe derselben Konzentration von CeCl₃ (Abb. 6.12).

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, daß bei der CaCO₃-Präzipitation eine Dotierung mit Cer in jedem Fall ungeeignet ist für eine Verbesserung der Farbeigenschaften. Dagegen kann durch eine Dotierung mit Praseodym oder Lanthan bei Wahl eines geeigneten (d. h. nicht zu sehr verunreinigten) Rohstoffes, wie z. B. Tagger, eine Weißgradverbesserung von deutlich über 1 % erzielt werden. Bei Weißgraden von über 90 % ist dieses eine bedeutende Weißgraderhöhung. Aufgrund der Tatsache, daß die Weißgradmaxima bei Zugabe von 0,01 mol% PrCl₃ (bzw. LaCl₃) liegen, erscheint auch ein wirtschaftlicher Nutzen durchaus möglich. Weitere Untersuchungen zu den Dotierungen mit Praseodym oder Lanthan sind daher empfehlenswert.

KAPITEL 7**ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK**

In dieser Arbeit wurde die Ausscheidung von CaCO_3 hinsichtlich des Einflusses verschiedener Parameter untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet:

- a) Ausfällung von CaCO_3 -Kristalliten durch direktes Zusammengeben von Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -haltigen wäßrigen Lösungen (Spontanausfällung).
- b) Präzipitation von CaCO_3 -Kristalliten durch Einleitung von Kohlendioxid in Calciumhydroxidlauge, die durch Aufschlammung von Branntkalk (CaO) mit Wasser hergestellt wurde. Dieses Verfahren ist von industrieller Bedeutung und damit zentraler Teil dieser Arbeit.

Als Vergleich wurde parallel die Züchtung von Calcit-Kristallen in Gel durchgeführt.

Bei der Präzipitation (Punkt b)) wurde die Auswirkung von Sorte und Menge des eingesetzten Branntkalkes geprüft, wobei die Sorten Labatlan aus Tirol und Tagger aus Golling (beide Österreich) miteinander verglichen wurden. Außerdem wurde der Einfluß der CO_2 -Zuführungsrate auf die Präzipitation untersucht. Dabei wurden Zuführungsraten von 990 bis 4982 ml/min gewählt.

Die Beeinflussung der beiden Verfahren durch Dotierungen mit Seltenen Erden war ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Dabei wurde mit den Elementen Praseodym, Cer und Lanthan dotiert, denn diese Elemente sind im Vergleich mit den anderen SE-Elementen relativ preiswert.

Die Versuche ergaben für die untersuchten Herstellungsverfahren folgende Ergebnisse:

- Zu a) Das Zusammengeben von CaCl_2 -Lösung und verschiedenen Carbonatlösungen ergibt bei Lösungstemperaturen von 20 °C rhomboederformige Calcit-Kristallite von etwa 5 µm Größe, bei Lösungstemperaturen von 90 °C bilden sich nadelig-langprismatische Aragonit-Kristallite. Beim Zusammengeben von Natriumcarbonatlösung und einer Lösung, die Calciumchlorid und Seltenerdchlorid enthält, ergibt sich folgendes: Bei SE-Konzentrationen von 10 mol% und mehr bilden sich Calcit-rhomboeder und plättchenförmiges Seltenerdcarbonat ($\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Liegt die SE-Konzentration unter 10 mol%, so bildet sich kaum noch Seltenerdcarbonat, sondern Calciumcarbonat in Form von Calcit-rhomboedern, aber auch zunehmend Vaterit in spherischen Kristalliten. Der Vaterit-Anteil nimmt mit sinkender SE-Konzentration zunächst zu und ist maximal bei einer SE-Konzentration von 1 mol%, bei weiter sinkender Konzentration steigt der Calcitanteil wieder stark an.
- Zu b) Bei der Präzipitation von Calcit durch Einleiten von CO_2 in eine aus Branntkalk hergestellte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lauge bilden sich Aggregate aus sklenoedrischen Calcit-Kristalliten, die bei steigender Gaszuführungsrate zunehmend komprimierter sind. Es wurden folgende Zusammenhänge ermittelt:

- Die Reaktionsdauer t_R steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:

$$t_R(m) \text{ [min]} = 0,8 \text{ min/g} \cdot m \text{ [g]} \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$

$$t_R(m) \text{ [min]} = 1,2 \text{ min/g} \cdot m \text{ [g]} \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
- Die Reaktionsdauer t_R sinkt proportional zur Gaszuführungsrate d mit den folgenden Näherungsfunktionen:

$$t_R(d) \text{ [min]} = 3475 \text{ (min}\cdot\text{ml)}^{0,5} \cdot d^{-0,5} \text{ [(min/ml)}^{0,5}] \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$

$$t_R(d) \text{ [min]} = 5175 \text{ (min}\cdot\text{ml)}^{0,5} \cdot d^{-0,5} \text{ [(min/ml)}^{0,5}] \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
- Das Temperaturmaximum T_{\max} der Versuchslauge steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:

$$T_{\max}(m) \text{ [}^\circ\text{C]} = 0,162 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m \text{ [g]} + 21,75 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Rohstoff Labatlan})$$

$$T_{\max}(m) \text{ [}^\circ\text{C]} = 0,164 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m \text{ [g]} + 22,75 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Rohstoff Tagger})$$
- Die Präzipitationsreaktion dauert mit Rohstoff Tagger etwa 50 % länger als mit Rohstoff Labatlan, weil der Calciumgehalt von Rohstoff Tagger höher ist bzw. der Rohstoff Labatlan höhere Verunreinigungen an Mg-, Fe-, und Mn-Verbindungen aufweist.

Diese für die Präzipitation ohne Dotierung ermittelten Zusammenhänge werden durch die Dotierung mit Seltenen Erden nicht beeinflusst, wobei die Dotierungen von SE zwischen 1 mol% und 1 ppm lagen. Auch hier werden skalenoeidriscche Calcit-Kristallite gebildet, ganz vereinzelt bilden sich auch blättrige Seltenerdcarbonate wie bei der unter a) beschriebenen Herstellungsweise.

Die bei den Präzipitationen entstandenen Slurrys wurden im Labor der Firma OMYA in Gummern/Österreich hinsichtlich Farbeigenschaften (Weißgrad, Gelbwert) untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Weißgrad von präzipitiertem CaCO_3 bei Verwendung von Rohstoff Labatlan mit knapp 92 % (Vergleich zu BaSO_4 -Standard) um drei Prozent niedriger liegt als bei Verwendung von Rohstoff Tagger. Grund dafür ist die höhere Verunreinigung des Rohstoffes Labatlan.

Desweiteren ergab sich, daß bei Zugabe von 0,1 und 1 mol% SECl_3 der Weißgrad im Vergleich zu SE-freien Proben deutlich abnimmt.

Bei Zugabe von 0,01 mol% SECl_3 traten die höchsten Weißgrade auf. Die Zugabe von Cer bildet eine Ausnahme. Hier ist der Weißgrad der SE-freien Proben in etwa gleich hoch (Rohstoff Tagger) bzw. um 0,5 % niedriger (Rohstoff Labatlan) als bei Zugabe von 0,01 mol% CeCl_3 .

Bei Zugabe von 0,01 mol% LaCl_3 bzw. PrCl_3 traten bei Verwendung von Rohstoff Tagger Weißgraderhöhungen von 1,25-1,5 % auf. Bei Verwendung von Rohstoff Labatlan betrug die Erhöhung des Weißgrades etwa 0,25 %.

Züchtet man Calciumcarbonat in Silikatgel, so erhält man nach 6-8 Wochen sehr gut ausgebildete Calcit-Rhomboeder mit einer Kantenlänge von 1-2 mm. Der Zusatz von Seltenen Erden stört die Gelzüchtung erheblich. Schon nach einigen Stunden bilden sich im Gel feinste Schleier von Seltenerdcarbonat. Die vereinzelt gebildeten Calcit-Rhomboeder sind schlecht ausgebildet bzw. deformiert. Je höher der Grad der Seltenerd-dotierung ist, um so stärker wird die Calcitbildung gehemmt bzw. um so stärker sind die gebildeten Calcit-kristalle gestört.

Die Dotierung mit Seltenen Erden macht aus industrieller Sicht nur bei der Präzipitation von CaCO_3 (siehe Punkt b)) Sinn. Dabei ist Cer allerdings ungeeignet, da es im Gegensatz zu Lanthan und Praseodym die Farbeigenschaften negativ beeinflusst, d. h. den Weißgrad des Produktes nicht erhöht und teilweise sogar erniedrigt.

Dagegen kann durch eine Dotierung mit Praseodym oder Lanthan bei Wahl eines geeigneten, hochqualitativen Rohstoffes, wie z. B. Tagger, eine Weißgradverbesserung von deutlich über 1 % erzielt werden. Bei Weißgraden von über 90 % ist dieses eine bedeutende Weißgraderhöhung. Aufgrund der Tatsache, daß die Weißgradmaxima bei Zugabe von 0,01 mol% PrCl_3 (bzw. LaCl_3) liegen, erscheint auch ein wirtschaftlicher Nutzen durchaus möglich. Weitere Untersuchungen zu den Dotierungen mit Praseodym oder Lanthan sind daher empfehlenswert.

Von wissenschaftlichem Interesse ist die Bildung von Vaterit bei der Spontanfällung mit Seltenerd-dotierung. Die Struktur des Vaterits ist bis heute noch nicht völlig geklärt. Weitere Untersuchungen hierzu erscheinen durchaus sinnvoll, insbesondere um eventuell eine lohnende Züchtungsmethode für Vaterit zu bekommen, mit der man größere Mengen züchten und diese in Lösung stabil halten kann.

KAPITEL 8

ANHANG

8.1 DURCHGEFÜHRTE VERSUCHE

Verwendete Chemikalien

Substanz	Firma bzw. Herkunft	Reinheit
CaCO ₃	Fluka	> 99 %
CaO Tagger	OMYA	ca. 98 %
CaO Labatlan	OMYA	ca. 98 %
CO ₂	Messer Griesheim	-
Na ₂ CO ₃	Merck	99 %
K ₂ CO ₃	Riedel de Haen	99 %
(NH ₄) ₂ CO ₃	Fluka	> 98 %
PrCl ₃ aq	Institut für anorganische Chemie der Universität zu Köln	unbekannt
LaCl ₃ aq	Riedel de Haen	> 99 %
CeCl ₃ aq	Fluka	> 98,5 %
Na ₂ SiO ₃	selbst hergestellt	Lösung ca. 5 %

Tab. 8.1: Die bei den Versuchen verwendeten Chemikalien im Überblick.

Verwendete Computerprogramme

Diamond Version 2.0f: Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen

Shape Version 5.0.1: Programm zur Darstellung von Kristallformen und Kristallflächen

Stoe WinXPOW Version 1.02: Programm zur grafischen Darstellung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen

Versuche zur direkten Fällung (Spontanfällung)

Versuchsreihe	Lösungen		gelöste Stoffe		Dotierungsanteile		
	Konz. [mol/l]	Temp. [°C]	Lösung 1	Lösung 2	Molannteil SECl_3	Molanteil CaCl_2	Molanteil M_2CO_3
CARB1	0,5	20	CaCl_2	K_2CO_3	0	1	1
CARB2	0,5	20	CaCl_2	Na_2CO_3	0	1	1
CARB3	0,5	20	CaCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0	1	1
CARB4	0,5	90	CaCl_2	K_2CO_3	0	1	1
A	0,5	20	PrCl_3	Na_2CO_3	0,667	0	1
	0,5	20	CeCl_3	Na_2CO_3	0,667	0	1
	0,5	20	LaCl_3	Na_2CO_3	0,667	0	1
B	0,5	20	PrCl_3	Na_2CO_3	1	0	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,5	0,5	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,1	0,9	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,08	0,92	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,06	0,94	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,05	0,95	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,04	0,96	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,03	0,97	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,02	0,98	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,015	0,985	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,005	0,995	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,001	0,999	1
	0,5	20	CeCl_3	Na_2CO_3	1	0	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,5	0,5	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,1	0,9	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,08	0,92	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,06	0,94	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,05	0,95	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,04	0,96	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,03	0,97	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,02	0,98	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,015	0,985	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,005	0,995	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,001	0,999	1
	0,5	20	LaCl_3	Na_2CO_3	1	0	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,5	0,5	1
0,5	20	$\text{CaCl}_2+\text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,1	0,9	1	

Versuchsreihe	Lösungen		gelöste Stoffe		Dotierungsanteile		
	Konz. [mol/l]	Temp. [°C]	Lösung 1	Lösung 2	Molannteil SECl_3	Molanteil CaCl_2	Molanteil M_2CO_3
B	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,08	0,92	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,06	0,94	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,05	0,95	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,04	0,96	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,03	0,97	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,02	0,98	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,015	0,985	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,005	0,995	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,001	0,999	1
C	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	4
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	2
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,5
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{PrCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,25
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	4
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	2
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,5
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{CeCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,25
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	4
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	2
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	1
	0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,5
0,5	20	$\text{CaCl}_2 + \text{LaCl}_3$	Na_2CO_3	0,01	0,99	0,25	

Tab. 8.2a: Überblick über die durch direktes Zusammengeben von Lösungen durchgeführten Fällungsversuche.

Präzipitationsversuche

Versuchsreihe	Rohstoff (CaO)		CO ₂ -Zufuhr		Dotierung		
	Sorte	Einwaage [g]	[cm ³ /min]	[Skt]	Substanz	Konzentration [mol%]	Konzentration CaO [mol%]
LA	Labatlan	100	990	4	ohne Dotierung		
	Labatlan	100	1711	6	ohne Dotierung		
	Labatlan	100	3331	10	ohne Dotierung		
	Labatlan	100	4982	14	ohne Dotierung		
TA	Tagger	100	990	4	ohne Dotierung		
	Tagger	100	1711	6	ohne Dotierung		
	Tagger	100	3331	10	ohne Dotierung		
	Tagger	100	4982	14	ohne Dotierung		
LB	Labatlan	100	1711	6	ohne Dotierung		
	Labatlan	75	1711	6	ohne Dotierung		
	Labatlan	50	1711	6	ohne Dotierung		
	Labatlan	25	1711	6	ohne Dotierung		
TB	Tagger	100	1711	6	ohne Dotierung		
	Tagger	75	1711	6	ohne Dotierung		
	Tagger	50	1711	6	ohne Dotierung		
	Tagger	25	1711	6	ohne Dotierung		
LPr1	Labatlan	50	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	75	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	3331	10	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	4982	14	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
LCe1	Labatlan	50	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	75	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	3331	10	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	4982	14	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
LLa1	Labatlan	50	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	75	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	3331	10	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	100	4982	14	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
TPr1	Tagger	50	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	75	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	3331	10	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	4982	14	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9

Versuchsreihe	Rohstoff (CaO)		CO ₂ -Zufuhr		Dotierung		
	Sorte	Einwaage [g]	[cm ³ /min]	[Skt]	Substanz	Konzentration [mol%]	Konzentration CaO [mol%]
TCe1	Tagger	50	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	75	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	3331	10	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	4982	14	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
TLa1	Tagger	50	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	75	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	3331	10	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Tagger	100	4982	14	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9

Tab. 8.2b: Überblick über die Präzipitationsversuche, die zur Untersuchung der Rohstoffeigenschaften durchgeführt wurden.

Versuchsreihe	Rohstoff (CaO)		CO ₂ -Zufuhr		Dotierung		
	Sorte	Einwaage [g]	[cm ³ /min]	[Skt]	Substanz	Konzentration [mol%]	Konzentration CaO [mol%]
L	Labatlan	25	1711	6	ohne Dotierung		
LPr2	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	1	99
LCe2	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	1	99
LLa2	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	1	99
T	Labatlan	25	1711	6	ohne Dotierung		
TPr2	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	PrCl ₃ (aq)	1	99

Versuchsreihe	Rohstoff (CaO)		CO ₂ -Zufuhr		Dotierung		
	Sorte	Einwaage [g]	[cm ³ /min]	[Skt]	Substanz	Konzentration [mol%]	Konzentration CaO [mol%]
TCe2	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	CeCl ₃ (aq)	1	99
TLa2	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,0001	99,9999
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,001	99,999
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,01	99,99
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	0,1	99,9
	Labatlan	25	1711	6	LaCl ₃ (aq)	1	99

Tab. 8.2c: Überblick über die weiteren Präzipitationsversuche.

Gelzüchtungsversuche

Versuchsreihe	Lösungen		gelöste Stoffe		Dotierungsanteile		
	Konz. [mol/l]	Temp. [°C]	Lösung 1	Lösung 2	Molananteil SECl ₃	Molananteil CaCl ₂	Molananteil Na ₂ CO ₃
G	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	0,5	0,5
	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	1	1
	1	20	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0	2	2
GPr	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +PrCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1
GCe	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +CeCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1
GLa	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,05	0,95	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,01	0,99	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,001	0,999	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,0001	0,9999	1
	1	20	CaCl ₂ +LaCl ₃	Na ₂ CO ₃	0,00001	0,99999	1

Tab. 8.2d: Überblick über die durchgeführten Gelzüchtungsversuche.

8.2 DAUER DER PRÄZIPITATIONSREAKTIONEN

Die Reaktionsdauer der Präzipitationen (siehe Kapitel 4 und 5) wurde auf zweierlei Arten ermittelt. Die erste Möglichkeit ist, die Dauer über den pH-Wert der Lösung zu bestimmen (siehe unter 8.2.1). Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Dauer anhand der CaCO_3 -Konzentration zu ermitteln (siehe unter 8.2.2). Dabei ist mit dem Reaktionsende der Zeitpunkt gemeint, an dem das gesamte Ca(OH)_2 in CaCO_3 umgesetzt ist.

8.2.1 Bestimmung der Reaktionsdauer durch den pH-Wert

Während den Präzipitationsreaktionen wurde der Verlauf des pH-Wertes durch HI 8314 pH-Meter der Firma Hanna Instruments kontrolliert und aus den ermittelten Werten die in Kapitel 5 aufgeführten pH-Kurven erstellt. Die Abbildung unten zeigt eine solche pH-Kurve und wie man daraus die Dauer der Reaktion ermittelt.

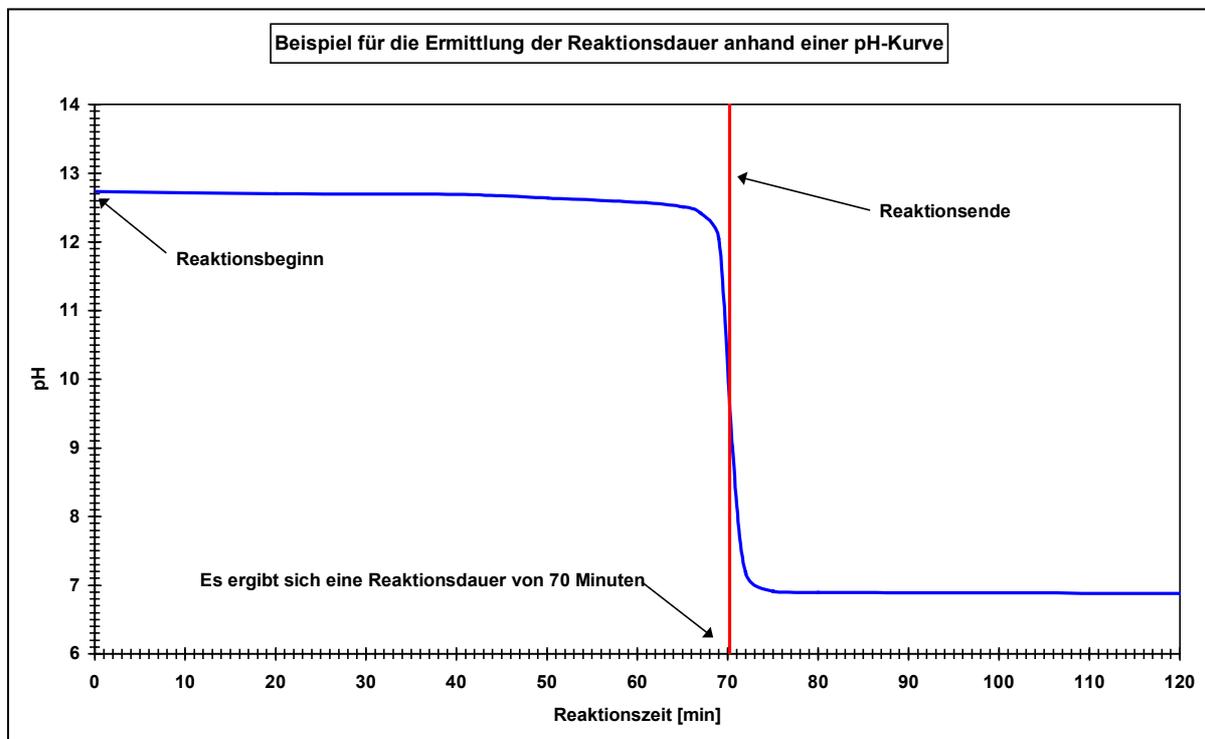


Abb. 8.1: Ermittlung der Dauer einer Präzipitationsreaktion anhand des pH-Wertes. Der Wendepunkt der pH-Kurve (Schnittpunkt der pH-Kurve mit der senkrecht eingezeichneten Linie) gibt das Reaktionsende an, in diesem Fall sind es 70 Minuten.

8.2.2 Bestimmung der Reaktionsdauer durch die CaCO_3 -Konzentration

Während den Präzipitationsreaktionen wurden regelmäßig Proben der Versuchslauge entnommen und röntgendiffraktometrisch der CaCO_3 -Anteil bestimmt. Diese Werte ergeben graphisch aufgetragen eine Konzentrationskurve. Das Reaktionsende ist der Zeitpunkt, an dem 100 mol% CaCO_3 erreicht wird. Dieser Punkt ist nicht so exakt bestimmbar wie der Wendepunkt einer pH-Kurve, weil sich die Kurve langsam an die 100 mol%-Marke annähert und sich daher nicht genau sagen lässt, wann 100 mol% CaCO_3 erreicht sind. Man erhält einen Schwankungsbereich (schätzungsweise ± 3 min), in dem das Reaktionsende liegen

muß. Der Mittelwert dieses Bereiches gibt die ungefähre Reaktionsdauer an. In der folgenden Abbildung 8.2 sind diese Zusammenhänge graphisch dargestellt.

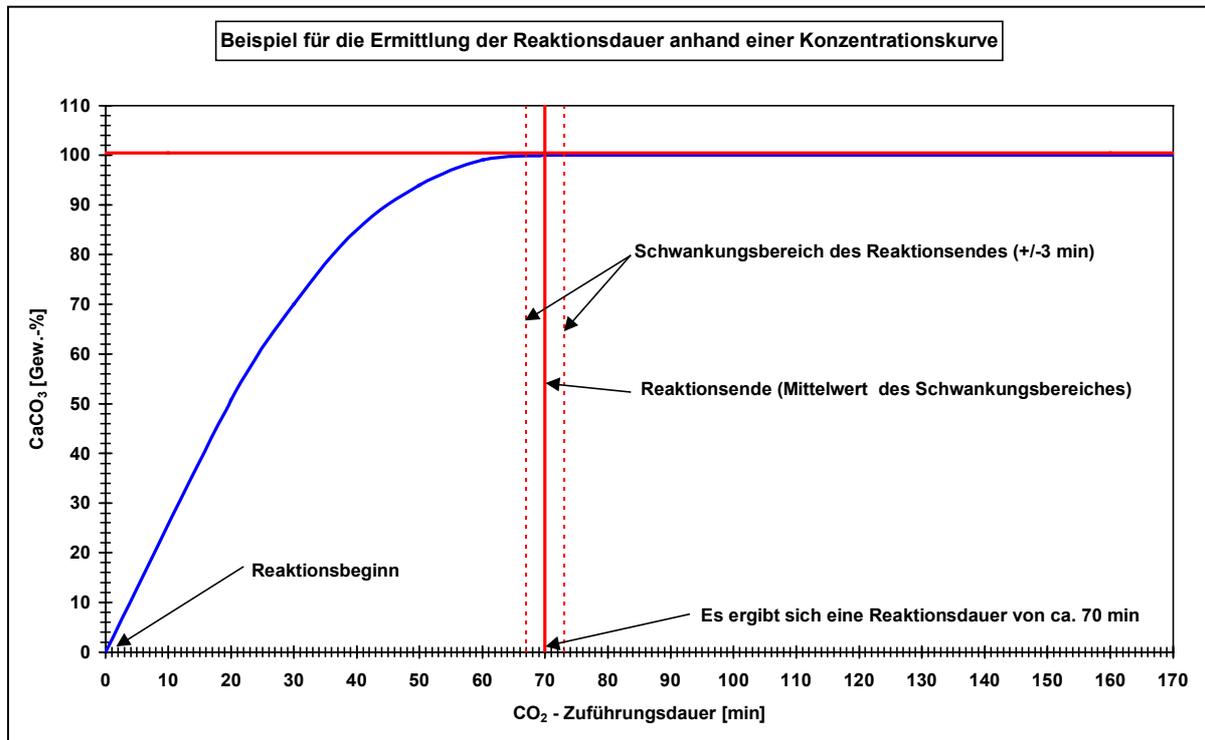


Abb. 8.2: Ermittlung der Dauer einer Präzipitationsreaktion anhand der CaCO_3 -Konzentration. Die gestrichelten senkrechten Linien markieren den Schwankungsbereich, in dem das Reaktionsende liegt. Die dicke senkrechte Linie markiert den Mittelwert und damit die ungefähre Dauer der Reaktion, die hier ca. 70 Minuten beträgt.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, daß es sinnvoller ist, die Dauer einer Präzipitationsreaktion anhand des pH-Wertes zu bestimmen, als anhand der Konzentration des CaCO_3 .

8.3 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRISCHE MESSUNGEN

Mit Hilfe der Röntgenbeugung mit einem Röntgen-Diffraktometer des Typs Philips PW 1800 wurde bei den Proben aus spontaner Fällung der Anteil $\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / Calcit / Vaterit bestimmt (siehe Kapitel 5) und bei den Präzipitationen der Anteil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaCO_3 (siehe Kapitel 4 und Anhang 8.2). Die Abbildung 8.3 zeigt ein typisches Pulverdiffraktogramm einer Probe, die aus einem Präzipitationsversuch stammt.

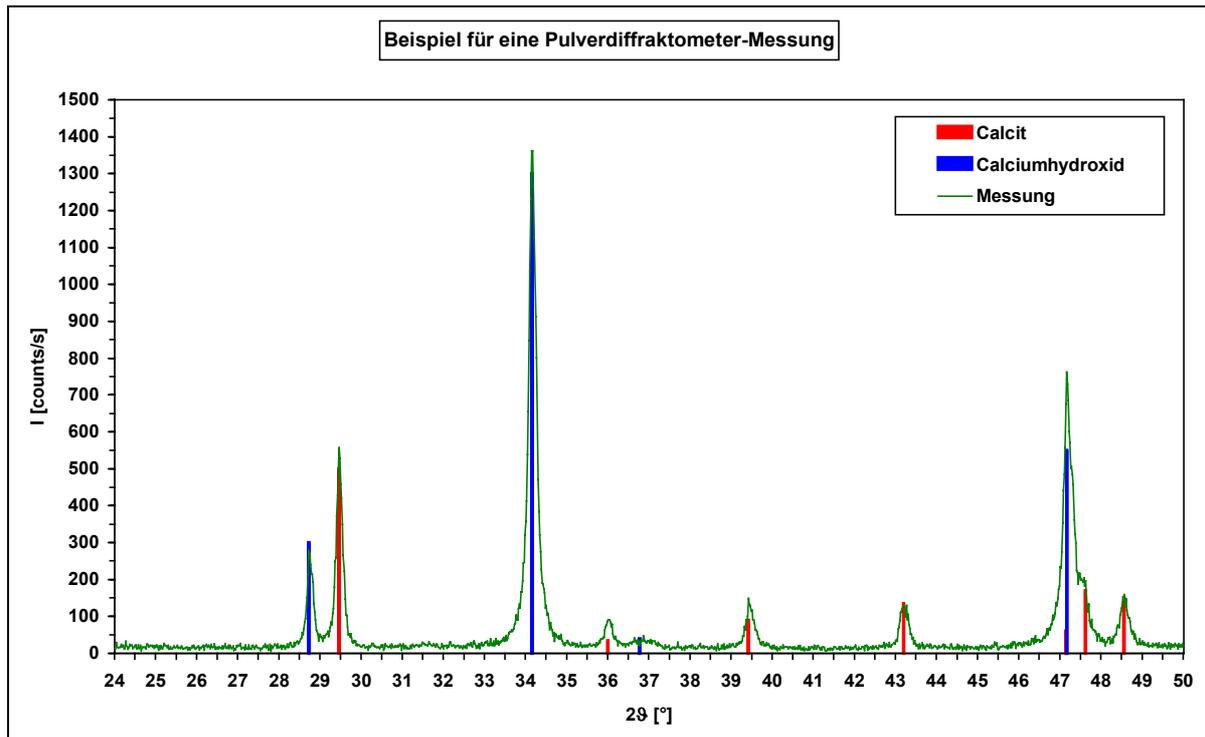


Abb. 8.3: Beispiel für ein Pulverdiagramm einer während einer Präzipitation entnommenen Teilprobe. Es ist erkennbar, daß sowohl Calcit als auch Calciumhydroxid enthalten sind.

Anhand der Verhältnisse der Größe der Hauptpeaks von Calcit und Calciumhydroxid können die Gewichtsanteile der beiden Komponenten bestimmt und daraus die Molanteile berechnet werden. Dabei kann man entweder die maximalen Peakhöhen benutzen (wobei allerdings die Genauigkeit sehr zu wünschen übrig läßt) oder die Größe der Peakflächen. Die Größe der Peakflächen und die maximalen Peakhöhen werden von der Philips-Software direkt berechnet. In dieser Arbeit wurden stets die Peakflächengrößen zur Berechnung benutzt, da diese zu wesentlich genaueren Ergebnissen führen. Aus den Messungen aller entnommenen Teilproben während einer Präzipitation läßt sich dann eine Konzentrationskurve wie in Abb. 8.2 aufstellen.

8.4 DEFINITIONEN IN DER FARBTHEORIE

8.4.1 Lichtarten und Farbtemperaturen

Eine Lichtart wird durch ihre Strahlungsverteilung definiert, also durch die verschiedenen Intensitäten der Wellenlängen, die im zugehörigen Spektrum vorhanden sind (siehe unter 6.1.3). Für die Farbmeßtechnik gibt es verschiedene Normlichtarten. Unter Normlichtart A versteht man z. B. Kunstlicht einer Farbtemperatur von 2856 Kelvin. Sehr wichtig ist auch die Normlichtart D65, diese entspricht dem Tageslicht einer Farbtemperatur von 6504 Kelvin. Bei allen Dxx-Lichtarten steht xx für ein Hundertstel der Farbtemperatur des Lichtes.

Als Farbtemperatur ist ein Licht definiert, welches von einem "ideal schwarzen" Strahler bei Erhitzen auf diese Temperatur ausgestrahlt werden würde. Ein schwarzer Strahler ist ein von innen geschwärzter Hohlkörper mit einer kleinen Öffnung. Aus dieser Öffnung tritt beim Erhitzen des Körpers Strahlung aus, deren Farbe sich je nach Temperatur des Körpers ändert. Die folgende Tabelle zeigt die Farbtemperaturen einiger natürlicher und künstlicher Lichtquellen.

Farbtemperatur [K]	Lichtquelle
1000 - 1800	Kerzenlicht / Feuer
2000	Gaslaterne
2450 - 2750	Glühlampen
2600 - 2900	Krypton-Glühlampen
3400	Halogenlampe
3900	Kohlebogenlampe
4150	Mondlicht
5500	Sonnenstand 30°
6100	Sonnenstand 50°
6500	mittleres Tageslicht
6500	Xenonlampe (Blitzlicht)
7400	bedeckter Himmel
8300	trübes, nebliges Wetter
bis zu 16000	Sonneneinstrahlung bei Schnee im Gebirge

Tab. 8.3: Farbtemperaturen einiger Lichtquellen [Ruhstorfer].

8.4.2 Mathematische Zusammenhänge

Umrechnung XYZ-Koordinaten in Lab-Koordinaten

Die Umrechnung von XYZ- in Lab-Koordinaten ist nicht trivial durchführbar. In bestimmten Bereichen muß man deshalb Näherungen benutzen.

$L = 116 \cdot X^* - 16$ $a = 500 \cdot (X^* - Y^*)$ $b = 200 \cdot (Y^* - Z^*)$	$X^* = \sqrt[3]{\frac{X}{X_N}} \quad \text{für } \frac{X}{X_N} > 0,008856$ $X^* = 7,787 \cdot \left(\frac{X}{X_N}\right) + 0,138 \quad \text{für } \frac{X}{X_N} \leq 0,008856$ <p style="text-align: center;">analoge Formeln für Y^* und Z^*</p>
--	--

Umrechnung Lab-Koordinaten in LCh-Koordinaten

Die Helligkeit L bleibt erhalten, der Buntton h und die Buntheit C berechnen sich wie folgt:

$$C = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$h = \frac{180}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{b}{a}\right)$$

Wenn $a = 0$ und $b > 0$: $h = 90$
 Wenn $a < 0$ und $b \geq 0$: $h = h + 180$
 Wenn $a = 0$ und $b < 0$: $h = 270$
 Wenn $a > 0$ und $b < 0$: $h = h + 360$

Berechnung des Farbabstandes ΔF

$$\Delta F = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} \quad \text{im xyz-System}$$

$$\Delta F = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad \text{im Lab-System}$$

LITERATURVERZEICHNIS

Albright, J. N. (1971)

Vaterite stability. American mineralogist, Vol.56, S620-624.

Antiv-Fidancev, E. ; Lemaitre-Blaise, M. (1997)

Structural and optical investigations of sodium europium carbonate $Na_3Eu(CO_3)_3$. Journal of solid state chemistry 132, S33-40, Article Nr. SC977400.

Bevins, R. E. ; Rowobotham, G. ; Stephens, F. S. (1985)

Lanthanite-(Ce), $(Ce, La, Nd)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, a new mineral from Wales, U.K. American mineralogist, Vol.70, S411-413.

Boettcher, A. L. ; Wyllie, P. J. (1968)

The calcite-aragonite transition measured in the system $CaO-CO_2-H_2O$. J. Geol.,67, S314-330.

Borgeois, L. (1886)

Nouveaux procédés de préparation des carbonates cristallisés. Compt. rend. 103, S1088.

Bragg, W. L. (1914)

Proc. Roy. Soc. London A89, S246-269 und S468-489.

Bragg, W. L. (1924)

The crystal structure of aragonite. Proc. Roy. Soc. London 105, S16-39.

Carlson, W. D. (1980)

The calcite-aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder. American mineralogist, Vol.65, S1252-1262.

Chen, P.-C. ; Tai, C. Y. ; Lee, K. C. (1997)

Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer. Chemical engineering science, Vol.52, N21/22, S4171-4177.

Chrisment, A. (1999)

Farbe & Farbmessung. datacolor international.

Crawford, W. A. ; Hoersch, A. L. (1972)

Calcite-aragonite equilibrium from 50 °C to 150 °C. American mineralogist, Vol.57, S995-998.

Credner, H. (1870)

Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes. Journal f. prakt. Chemie 110, S292.

Dal Negro, A. ; Ungaretti, L. (1971)

Refinement of the crystal structure of aragonite. American mineralogist, Vol.56, S768-772.

Dal Negro, A. (1977)

The crystal structure of lanthanite. American mineralogist, Vol.62, S142-146.

De Villiers, J. P. R. (1971)

Crystal structure of aragonite, strontianite and witherite. American mineralogist, Vol.56, S758-767.

Deer, W. A. ; Howie, R. A. ; Zussman, J. (1992)

An introduction to the rock-forming minerals. Longman scientific & technical.

Dickens, B. ; Brown, W. E. (1970)

The crystal structure of calcium carbonate hexahydrate at ~ -120 °C. Inorganic chemistry, Vol.9, S480-486.

Effenberger, H. (1981)

Kristallstruktur und Infrarot-Absorptionsspektrum von synthetischem Monohydrocalcit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Monatshefte für Chemie 112, S899-909.

Fiquet, G. ; Guyot, F. ; Itié, J.-P. (1994)

High-pressure x-ray diffraction study of carbonates: MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and CaCO_3 . American mineralogist, Vol.56, S758-767.

Friedel et Sarasin, A. (1885)

Cristallisation de la calcite en présence d'une solution de chlorure de calcium. Bull. Soc. Min. de France 8, S304.

Fukue, M. ; Nakamura, T. (1996)

Effects of carbonate on cementation of marine soils. Marine geoes. And geotech., Vol.14 (1), S37-45.

Gall, L. (1998)

Farbmetrik für Pigmentverarbeiter. Internetseite: „http://farbmetrik_gall.de“.

Goldsmith, J. R. ; Newton, R. C. (1969)

P-T-X relations in the system CaCO_3 - MgCO_3 at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267, S160-190.

Grimsehl ; Schallreuter, W. ; Seeliger, R. (1952)

Grimsehl Lehrbuch der Physik Dritter Band (Optik), Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Haussühl, S. (1977)

Kristallgeometrie. Verlag Chemie, Weinheim

Haussühl, S. (1979)

Kristallstrukturbestimmung. Verlag Chemie, Weinheim.

Haussühl, S. (1983)

Kristallphysik. Verlag Chemie, Weinheim.

Henisch, H. K. (1970)

Crystal growth in gels. The Pennsylvania State University Press Ltd., London.

Hesse, K.-F. ; Küppers, H. (1983)

Refinement of the structure of ikaite, CaCO₃ · 6H₂O. Zeitschrift für Kristallographie Bd.163, S227-231.

Heywood, B. R. ; Pitt, K (1998)

The controlled crystallization of calcium carbonate. Internetseite "<http://www.keele.ac.uk/depts/ch/groups/csg/>".

Heywood, B. R. ; Pitt, K (1999)

A study of the link between the crystallographic form and chemophysical functionality of calcium carbonate. Poster.

Heywood, B. R. ; Braybrook, A. L. ; Jackson, R. A. (1999)

Computer modelling of crystal morphology. Poster.

International tables for crystallography (1989)

Kluwer academic publishers, Dordrecht, Boston, London.

Irving, A. J. ; Wyllie, P. J. (1975)

Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join CaCO₃-MgCO₃ to 36 kb. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.39, S35-53.

Jamieson, J. C. (1953)

Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. Journal of chemical physics, Vol.21, N8, S1385-1390.

Jarosch, D. ; Heger, G. (1986)

Neutron diffraction refinement of the crystal structure of aragonit. Tscherma's Min. Petr. Mitt. 35, S127-131.

JCPDS – International centre for diffraction data (1997)

Swarthmore, USA.

Johnston, J. ; Merwin, H. E. ; Williamson, E. D. (1916)

The several forms of calcium carbonate. Am. Journal of Science. Vol.41, S473-512.

Katz, A. (1973)

The interaction of magnesium with calcite during calcite crystal growth at 25°-90° and one atmosphere. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.37, S1536-1586.

Katz, A. ; Sass, E. ; Starinsky, A. (1972)

Strontium behaviour in the aragonite-calcite transformation. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.36, S481-496.

Kautz, K. (1999)

Fällungsprodukte als Füller für die Papierindustrie – ein ökologischer Nachteil. Studie.

Kamhi, S. R. (1963)

On the structure of vaterite, CaCO₃. Acta cryst. 16, S770-772.

Kirov, G. K. (1968)

Über die Möglichkeiten der Diffusionsverfahren bei der Kristallzüchtung I. Kristall und Technik 3, Nr.4, S573-581.

Kirov, G. K. ; Filizova, L. (1970)

Über die Möglichkeiten der Diffusionsverfahren bei der Kristallzüchtung II. Kristall und Technik 5, Nr.3, S387-407.

Kirov, G. K. ; Vesselinov, I ; Cherneva, Z. (1972)

Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute rhombohedral habits. Kristall und Technik 7, Nr.5, S497-509.

Klockmann, F ; Ramdohr, P. ; Strunz, H. (1978)

Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Enke Verlag, Stuttgart.

Kohlrausch, F. (1955)

Praktische Physik, Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

Kopp, H. (1998)

Grundlagen der Farbmeßtechnik. Versuchsskript FH Hannover, Fachgebiet Lichttechnik.

Koutsoukos, P. G. ; Kontoyannis, C. G. (1984)

Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. Journal of the chemical society, Faraday Transactions 80, S1181-1192.

Küther, J. ; Seshadri, R. ; Tremel, W. (1998)

Kristallisation von Calcitkugeln durch maßgeschneiderte Nucleationskeime. Angewandte Chemie, Vol.110, Nr.21, S3196-3199.

Leeden, van der M. ; Rosmalen, van G. ; Vreugd, de K. ; Witkamp, G. (1989)

Einfluß von Additiven und Verunreinigungen auf Kristallisationsprozesse. Chem.-Ing-Tech. 61 Nr. 5, S385-395.

Liesegang, R. E. (1896)

Phot. Archiv 221.

Liu, S. ; Ma, R. ; Jiang, R. ; Luo, F. (1999)

Precipitation and characterization of cerous carbonate. Journal of crystal growth, Vol.206, S88-93.

Lundager Madsen, H. E. (1998)

Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water. Proceedings of the ICCG-12, S361.

Mann, S. ; Heywood, B. R. ; Rajam, S. (1988)

Controlled crystallization of CaCO₃ under stearic acid monolayers. Nature, Vol.334, S692-695.

Mao, Yi ; Siders, P. D. (1997)

Molecular hartree-fock model of calcium carbonate. Journal of molecular structure 419, S173-184.

Matthes, S. (1987)

Mineralogie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.

Merrill, L. ; Bassett, W. A. (1975)

The crystal structure of CaCO₃(II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate. Acta cryst. B31, S343-349.

Meyer, H. J. (1965)

Bildung und Morphologie des Vaterits. Zeitschrift für Kristallographie Bd.121, S220-242.

Meyer, H. J. (1969)

Struktur und Fehlordnung des Vaterits. Zeitschrift für Kristallographie Bd.128, S183-212.

Meyer, H. J. (1978)

Wachstumsgeschwindigkeit von Calcit aus wässrigen Lösungen. Journal of crystal growth, Vol.47, S21-28.

Meyer, H. J. (1984)

The influence of impurities on the growth rate of calcite. Journal of crystal growth, Vol.66, S639-646

Miron et Bruneau (1882)

Reproduction de la calcite et de la witherite. Compt. rend. 95, S182.

Mucci, A. ; Morse, J. W. (1983)

The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.47, S217-233.

Müller, K. (1987)

Calcium-Präzipitat (PCC) – der Füllstoff hohen Weißgrades und maximaler Feinheit. TIZ-Fachberichte, Vol.111, N6, S391-393.

Nagashima, K. ; Wakita, H. ; Mochizuki, A. (1973)

The synthesis of crystalline rare earth carbonates. Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.46, S152-156.

Nöthig-Laslo, V. ; Brecevic, L. (1998)

Mode and sites of incorporation of divalent cations in vaterite. Proceedings of the ICCG-12, S361.

Ogino, T. ; Suzuki, T. ; Sawada, K. (1987)

The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.51, S2757-2767.

Orkoulou, M. G. ; Koutsoukos, P. G. ; Robin, M. ; Vizika, O. ; Cujec, L. (1999)

Wettability of CaCO₃-surfaces. Colloids and surfaces: physiochemical and engineering aspects, Vol.157, S333-340.

Palmer, D. A. ; Eldik, van R. (1983)

The chemistry of metal carbonates and carbon dioxide complexes. Chem. Rev. 83, S651-731.

Paquette, J. ; Reeder, R. J. (1995)

Relationship between surface structure, growth mechanism and trace element incorporation in calcite. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.59, Nr.4, S735-749.

Pecora, W. T. ; Kerr, J. H. (1953)

Burbankite and calkinsite, two new carbonate minerals from Montana. American mineralogist, Vol.38, S1169.

Peierls, R. E. (1959)

Die Naturgesetze, Verlag Franz Deuticke, Wien.

Péra, J. ; Husson, S. ; Guilhot, B. (1999)

Influence of finely ground limestone on cement hydration. Cement and concrete composites, Vol.21, S99-105.

Pytkowicz, R. M. (1973)

Calcium carbonate retention in supersaturated seawater. Am. journal of science, Vol.273, S515-522.

Rapoport, E. (1966)

J. Phys. Chem. Solids, 27 [8], S1358.

Reddy, M. M. ; Gaillard, W. D. (1980)

Kinetics of calcium carbonate (calcite)-seeded crystallization: Influence of solid/solution ratio on the reaction rate constant. Journal of colloid and interface science, Vol.80, N1, S171-178.

Reddy, M. M. ; Nancollas, G. H. (1970)

The crystallization of calcium carbonate I. Journal of colloid and interface science, Vol.36, N2, S166-172.

Reddy, M. M. ; Nancollas, G. H. (1971)

The crystallization of calcium carbonate II. Journal of colloid and interface science, Vol.37, N4, S824-830.

Reddy, M. M. ; Nancollas, G. H. (1976)

The crystallization of calcium carbonate IV. Journal of crystal growth, Vol.35, S33-38.

Reddy, M. M. ; Wang, K. K. (1980)

Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. Journal of crystal growth, Vol.50, S470-480.

Reeder, R. J. (1996)

Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium and barium with the calcite surface during layer growth. Geochim. et cosmochim. Acta, Vol.60, Nr.9, S1543-1552.

Reitemeier, R. F. ; Buehrer, T. F. (1940)

The inhibiting action of minute amounts of sodium hexametaphosphate on the precipitation of calcium carbonate from ammonical solutions I. Journ. phys. chem. 44, S535-551.

Reitemeier, R. F. ; Buehrer, T. F. (1940)

The inhibiting action of minute amounts of sodium hexametaphosphate on the precipitation of calcium carbonate from ammonical solutions II. Journ. phys. chem. 44, S552-574.

Riedel, E. (1988)

Anorganische Chemie. Verlag De Gruyter, Berlin, New York.

Rose, G. (1837)

Ueber die Bildung des Kalkspaths und des Aragonits. Pogg. Ann. 42, S353.

Rose, G. (1856)

Ueber die heteromorphen Zustände der kohlsauren Kalkerde. Abh. d. kön. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1856, S1 und 1858, S63. Fortsetzungen in Monatsber. d. kön. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1860, S365 und 575.

Rosenburg, P. E. ; Holland, H. D. (1964)

Calcite-dolomite-magnesite stability relations in solutions at elevated temperatures. Science, Vol.145, S700-701.

Rösler, H.-J. (1979)

Lehrbuch der Mineralogie. VEB Verlag, Leipzig.

Ruhstorfer, W.

Computergrafik und Bildverarbeitung. Internetseite: „<http://www.uni-regensburg.de/EDV/Misc/CompGrafik>“.

Salje, E. ; Viswanathan, K. (1976)

The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties. Contrib. Mineral. Petrol., 55, S55-67.

Schmidt, W. ; Baier, E. (1955)

Lehrbuch der Mineralogie. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart.

Schröcke, H. ; Weiner, K.-L. (1981)

Mineralogie. Verlag De Gruyter, Berlin, New York.

Shinn, D. B. ; Eick, H. A. (1968)

The crystal structure of lanthanum carbonate octahydrate. Inorg. chem. Vol.7, Nr.7, S1340-1345.

Simmons, G. ; Bell, P. (1963)

Science, 139, S1197.

Smyth, J. R. ; Ahrens, T. J. (1997)

The crystal structure of calcite III. Geophysical research letters 24, Issue 13, S1595-1598.

Soljagic, I. ; Weber, K. (1974)

Die Wirkung von Fremdstoffen auf die Fluoreszenz optischer Aufheller. Textilveredelung 9, Nr.5, S220-226.

Steinmetz, H. (1939)

Mineralogie, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden.

Švenek, J (1987)

Minerale. Verlag Walter Dausien, Hanau.

Tegethoff, F. W. (2001)

Calciumcarbonat – Von der Kreidezeit bis ins 21. Jahrhundert. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart.

Thöne, A. (2001)

Einfluß von Dotierungen auf die Einkristallzüchtung und auf ausgewählte Eigenschaften von KnbO_3 . Doktorarbeit, Universität zu Köln.

Vater, H. (1893)

Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats I. Zeitschrift für Kristallographie 21, S433-490.

Vater, H. (1894)

Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats II. Zeitschrift für Kristallographie 22, S209-228.

Vater, H. (1895)

Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats III. Zeitschrift für Kristallographie 24, S366-377.

Vater, H. (1895)

Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats IV. Zeitschrift für Kristallographie 24, S378-404.

Wakita, H. (1977)

The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystals in gels. Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.51, S2879-2881.

Weijden, R. D. van der ; Heijden, A. E. van der (1997)

The influence of total calcium and total carbonate on the growth rate of calcite. Journal of crystal growth, Vol.171, S190-196.

Wray, J. L. ; Daniels, F. (1957)

Precipitation of calcite and aragonite. Journal of the american chemical society, Vol.79, N9, S2031-2034.

Wyckhoff, R. W. G. (1920)

The crystal structure of some carbonates of the calcite group. American journal of science 4, 50, S317-360.

Xu, B.-A. ; Giles, D. E. ; Ritchie, I. M. (1998)

Reactions of lime with carbonate-containing solutions. Hydrometallurgy 48, S205-224.

Zhang, S. Y. ; Gao, F. M. ; Wu, C. X. (1998)

Chemical bond properties of rare earth ions in crystals. Journal of alloys and compounds 255-277, S835-837.

DANKSAGUNG

Mein ganz besonderer Dank gilt **Herrn F. W. Tegethoff** / OMYA GmbH, durch dessen Initiative diese Arbeit als Drittmittelprojekt an der Universität zu Köln erst ermöglicht wurde.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch **Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg** für die intensive Betreuung und umfassende Unterstützung dieser Arbeit, das Vertrauen in eine selbständige Arbeitsweise und die vielen hilfreichen Hinweise und Anregungen.

Bei **Herrn Prof. Dr. L. Bohatý** bedanke ich mich für das Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die vielen Stunden am Rasterelektronenmikroskop und die daraus entstandenen hervorragenden REM-Aufnahmen meiner Proben möchte ich mich bei **Herrn W. Mackowiak** vom geologischen Institut der Universität zu Köln bedanken.

Herrn Dr. H. Siegert, Herrn Dr. P. Held, Herrn Dipl.- Min. A. Jensen und Herrn G. Pillunat danke ich für die große Unterstützung im EDV-Bereich.

Bei **Herrn Dr. M. Klein** bedanke ich mich für die immerwährende Hilfe bei den Röntgenbeugungs- und RFA-Messungen sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Frau A. Gölden und Frau A. Katzemich danke ich für die Ermöglichung der Herstellung der Schmelztabletten für die RFA. Ebenso danke ich ihnen und **Herrn Dipl.-Min. T. Schönbeck** für die Durchführung der ICP-Analysen.

Frau Dr. C. Wickleder von Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln danke ich für das mir zur Verfügung gestellte Praseodym(III)-chlorid sowie für Ratschläge und Diskussionen zum Thema Seltene Erden.

Bedanken möchte ich mich auch bei **Frau PD Dr. P. Becker** für die Durchführung der Thermogravimetrie-Messungen.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Kollegen **Herrn Dipl.-Chem. M. Eßer** für Ratschläge, Diskussionen und Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie für gelegentliche Ablenkungen. Außerdem danke ich ihm für die Unterstützung bei der Herstellung der RFA-Schmelztabletten.

Außerdem möchte ich mich bedanken bei **Frau M. Möllering, Frau S. Seidel und Frau I. Dorff**, ebenso danke ich **Herrn Schlösser** und **Herrn Schaper** für die technische Hilfe.

Für Anregungen zum Thema Vaterit, für REM-Aufnahmen und für Röntgenmessungen am HASYLAB möchte ich mich ganz herzlich bedanken bei **Herrn Dipl.-Chem. A. Becker** von der AG Festkörperchemie der Ruhr-Universität Bochum.

Besonderer Dank gilt auch **Herrn C. Rainer, Herrn Dipl.-Ing. G. Primosch, Herrn Dr. B. Tavakkoli** und den **Mitarbeitern des Labors** von OMYA Gummern, die meine dortigen Untersuchungen unterstützt und den Fortgang meiner Arbeit mit Interesse verfolgt haben.

Herrn Dr. B. O. Hildmann und **Herrn M. Schmücker** von der DLR Köln Porz danke ich für ihre Hilfe und Ratschläge zum Thema Charakterisierung kleinster Teilchen.

Danksagung

Bei meinen **Eltern**, meiner Lebensgefährtin, **Frau S. Theißen**, und meinen **sonstigen Verwandten** bedanke ich mich ganz herzlich für die Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit und auch für so manche Ablenkung, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.

ERKLÄRUNG

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Mühlberg betreut worden.

Michael Reuß

Teilpublikationen:

Es wurden keine Publikationen durchgeführt, da es sich bei dieser Arbeit um ein industriell gefördertes Projekt handelt.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist ein von der Firma OMYA GmbH, einem der weltgrößten Hersteller von Füllstoffen und Pigmenten, gefördertes Projekt. Untersucht wurden der Einfluß der Rohstoffeigenschaften und die Auswirkung der Dotierung mit Seltenen Erden auf die Präzipitation von CaCO_3 im Labormaßstab. Das Prinzip der Präzipitation von CaCO_3 ist die Einleitung von CO_2 in Calciumhydroxid-Lauge, wodurch CaCO_3 in sehr feinen Kristalliten auskristallisiert. Es entsteht eine Aufschlämmung von CaCO_3 in Wasser, die als Slurry bezeichnet wird (Slurry (engl.) = Schlamm). Zunächst wurde die Auswirkung von Sorte und Menge des eingesetzten Branntkalkes auf die Präzipitation geprüft, wobei die Sorten Labatlan aus Tirol und Tagger aus Golling (beide Österreich) miteinander verglichen wurden. Außerdem wurde der Einfluß der CO_2 -Zuführungsrate auf die Präzipitation untersucht. Dabei wurden Zuführungsraten von 990 bis 4982 ml/min gewählt. Es bildeten sich Aggregate aus sklenoedrischen Calcit-Kristalliten, die bei steigender Gaszuführungsrate zunehmend komprimierter waren. Es wurden folgende Zusammenhänge ermittelt:

- Die Reaktionsdauer t_R steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:
 $t_R(m) [\text{min}] = 0,8 \text{ min/g} \cdot m [\text{g}]$ (Rohstoff Labatlan)
 $t_R(m) [\text{min}] = 1,2 \text{ min/g} \cdot m [\text{g}]$ (Rohstoff Tagger)
- Die Reaktionsdauer t_R sinkt proportional zur Gaszuführungsrate d mit den folgenden Näherungsfunktionen:
 $t_R(d) [\text{min}] = 3475 (\text{min} \cdot \text{ml})^{0,5} \cdot d^{-0,5} [(\text{min}/\text{ml})^{0,5}]$ (Rohstoff Labatlan)
 $t_R(d) [\text{min}] = 5175 (\text{min} \cdot \text{ml})^{0,5} \cdot d^{-0,5} [(\text{min}/\text{ml})^{0,5}]$ (Rohstoff Tagger)
- Das Temperaturmaximum T_{max} der Versuchslauge steigt linear proportional zur Rohstoffeinwaage m mit den folgenden Näherungsfunktionen:
 $T_{\text{max}}(m) [^\circ\text{C}] = 0,162 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m [\text{g}] + 21,75 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rohstoff Labatlan)
 $T_{\text{max}}(m) [^\circ\text{C}] = 0,164 \text{ }^\circ\text{C/g} \cdot m [\text{g}] + 22,75 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rohstoff Tagger)
- Die Präzipitationsreaktion dauert mit Rohstoff Tagger etwa 50 % länger als mit Rohstoff Labatlan, weil der Calciumgehalt von Rohstoff Tagger höher ist.

Die Beeinflussung der Präzipitation von CaCO_3 durch Dotierungen mit Seltenen Erden war ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Dabei wurde mit den Elementen Praseodym, Cer und Lanthan dotiert, denn diese Elemente sind im Vergleich mit den anderen SE-Elementen relativ preiswert.

Die für die Präzipitation ohne Dotierung ermittelten Zusammenhänge werden durch die Dotierung mit Seltenen Erden nicht beeinflusst, wobei die Dotierungen von SE zwischen 1 mol% und 1 ppm lagen. Auch hier werden sklenoedrische Calcit-Kristallite gebildet, ganz vereinzelt bilden sich auch blättrige Seltenerdcarbonate ($\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Die bei den Präzipitationen entstandenen Slurrys wurden im Labor der Firma OMYA in Gummern (Österreich) hinsichtlich Farbeigenschaften (Weißgrad, Gelbwert) untersucht. Dabei zeigte sich, daß präzipitiertes CaCO_3 bei Verwendung eines Rohstoffes mit geringerer Verunreinigung einen deutlich erhöhten Weißgrad besitzt. Ferner ergab sich, daß Cer für die Dotierung in jedem Fall ungeeignet ist, Lanthan und Praseodym jedoch bei Wahl eines guten Rohstoffes (wie z. B. Tagger) Weißgraderhöhungen von deutlich über 1% bewirken. Dieses ist aus wirtschaftlicher Sicht eine bedeutende Weißgraderhöhung.

ABSTRACT

This work, which was promoted and supported by *OMYA GmbH* (one of the biggest producers of fillers and pigments worldwide), is dealing with the precipitation of CaCO_3 in relation to the influence of different technological parameters scaling in dimensions of a laboratory. The principle is the supply of CO_2 -gas into a solution of Ca(OH)_2 , which was produced by unslaked lime (CaO) given into water.

At first the effect of kind and amount of used raw material (unslaked lime) has been investigated. Two kinds of unslaked lime were compared in this work: Labatlan from Tirol and Tagger from Golling (both Austria). Additionally, the influence of the CO_2 supply rate for the precipitation was investigated. The used gas supply rates were from 990 to 4982 ml/min. Mainly scalenohedral calcite crystallites are precipitated from the solutions. The higher the rate of gas supply the more compressed are the aggregates of crystallites. The following results were received from the precipitation experiments:

- The response time t_R increases linear proportionally to the amount m of the used raw material with following approximated functions:
 $t_R(m)$ [min] = 0,8 min/g · m [g] (raw material Labatlan)
 $t_R(m)$ [min] = 1,2 min/g · m [g] (raw material Tagger)
- The response time t_R decreases proportionally to the rate of gas supply d with following approximated functions:
 $t_R(d)$ [min] = 3475 (min·ml)^{0,5} · $d^{-0,5}$ [(min/ml)^{0,5}] (raw material Labatlan)
 $t_R(d)$ [min] = 5175 (min·ml)^{0,5} · $d^{-0,5}$ [(min/ml)^{0,5}] (raw material Tagger)
- The maximum of temperature T_{\max} of the Ca(OH)_2 -lye increases linear proportionally to the amount m of the used raw material with following approximated funktions:
 $T_{\max}(m)$ [°C] = 0,162 °C/g · m [g] + 21,75 °C (raw material Labatlan)
 $T_{\max}(m)$ [°C] = 0,164 °C/g · m [g] + 22,75 °C (raw material Tagger)
- If raw material Tagger is used for the reaction, the response time is 50 % longer than a reaction with the same amount of raw material Labatlan, because the calcium concentration of raw material Tagger is higher.

In addition to these experiments the effects of the doping with rare earth elements for the precipitation were analyzed. Praseodymium, cerium und lanthanum are the used rare earths, because they are cheaper than the other rare earth elements.

The results being valid for the undoped precipitation were not influenced by the doping with rare earth elements for all used concentrations of doping elements (1 mol% to 1 ppm). Scalenohedral crystallites of calcite and also some isolated laminated carbonates of rare earths ($\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) are formed. The slurries, resulting from the precipitations were examined in the laboratory of *OMYA* in Gummern (Austria) in relation to their colour properties (whiteness, yellow grade). The quality of the used raw material has a big influence to the whitness of the PCC, especially doping with cerium does not increase the whitness of PCC. On the other hand the doping with lanthanum and praseodymium gives an about 1 % higher value of whitness of PCC if a high quality raw material is used for the precipitation. This improved whitness caused by specific rare earth elements should have a considerable economic interest.