

# Zeitschrift

für

## Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5/6.

15. März 1921.

Band 41.

### Berechnung und Bestimmung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure in Trinkwasser.

Von  
J. M. Kolthoff.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Reichsuniversität  
Utrecht.

[Eingegangen am 6. Januar 1921.]

#### 1. Das Löslichkeitsprodukt und die Löslichkeit von Calciumcarbonat.

Schloesing<sup>1)</sup> bestimmte die Löslichkeit von Calciumcarbonat (von unbekannter Herkunft) bei einer Temperatur von 16° bei verschiedenen Kohlensäuredrucken. Er maß den Druck, die Menge der gelösten Kohlensäure und der freien Kohlensäure. In dieser Weise konnte er seine Ergebnisse kontrollieren. In seiner zweiten Mitteilung fand Schloesing, daß zwischen der Kohlensäurespannung  $x$  und dem Bicarbonatgehalt  $y$  folgende Beziehung besteht:

$$x^m = k y.$$

Wie wir unten sehen werden, kann man diese Beziehung auch mit Hilfe des Gesetzes der Massenwirkung ableiten. Bodländer<sup>2)</sup> berechnete aus den Wahrnehmungen von Schloesing ein Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat von  $21,4 \times 10^{-10}$ . Schon 1907 wies Stieglitz<sup>3)</sup> darauf hin, daß Bodländer bei seinen Ableitungen einige Fehler gemacht hatte. Der von Bodländer gefundene Wert ist viel zu niedrig; dies kommt hauptsächlich daher, daß die von ihm angenommene zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure viel zu klein ist. Stieglitz berechnete aus den Wahrnehmungen von McCoy<sup>4)</sup> die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure und fand einen Wert von  $7 \times 10^{-11}$ . Weiter leitete er genau den Adsorptionskoeffizienten der Kohlensäure bei 16° ab, und machte einige Bemerkungen über den Dissoziationsgrad des Calciumcarbonats. Bodländer nimmt denselben Wert an wie von Calciumchlorid oder -nitrat. Stieglitz dahingegen unterstellt, daß der Dissoziationsgrad mehr zu vergleichen ist mit dem von Calciumsalzen von organischen Säuren. Er nimmt daher an, daß der Dissoziationsgrad von Calciumbicarbonat dem von Calciumacetat gleich ist. Aus einer späteren Untersuchung von Kendall<sup>5)</sup>

1) Compt. rend. 1872, 74, 1552; 1872, 75, 70.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1900, 35, 23.

3) Comm. by the Carnegie Inst. of Washington 1906, 107, 235.

4) Journ. Americ. Chem. Soc. 1911, 33, 468.

5) Philos. Magaz. 1913, 23, 958.

ergibt sich, daß Stieglitz recht hatte. Stieglitz berechnet nun als Wert für das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat  $1,26 \times 10^{-8}$ . Nimmt man an, daß die zweite Dissoziationskonstante von Kohlensäure gleich  $6 \times 10^{-11}$  ist<sup>1)</sup> und berechnet man weiter nach Bodländer, so findet man nach Massink<sup>2)</sup> für das Löslichkeitsprodukt  $1,31 \times 10^{-8}$ . Wenn man aber die Bemerkungen von Stieglitz beachtet, jedoch für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $6 \times 10^{-11}$  annimmt, so findet man:

$$L_{\text{CaCO}_3} = 1,06 \times 10^{-8}.$$

Auch McCoy<sup>3)</sup> hat die Löslichkeit von Calciumcarbonat bei verschiedenen Kohlensäuredrucken bestimmt. Er ging aus von präzipitiertem Calciumcarbonat und leitete unter der Annahme von  $5,5 \times 10^{-11}$  für  $K_2$  der Kohlensäure ein Löslichkeitsprodukt von  $0,93 \times 10^{-8}$  ab. Nimmt man für  $K_2 = 6 \times 10^{-11}$ , so findet man für  $L_{\text{CaCO}_3} = 1,01 \times 10^{-8}$ . Seyler und Lord<sup>4)</sup> bestimmten die Löslichkeit von Marmor in Kohlensäurelösungen. Es dauerte lange, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Aus ihren Versuchen leite ich ein Ionenprodukt von  $1,12 \times 10^{-8}$  ab, während Johnston<sup>5)</sup> aus denselben Wahrnehmungen einen Wert von  $0,86 \times 10^{-8}$  berechnete. Auch berechnete Johnston aus den Angaben Schloesing's das Ionenprodukt aufs neue und fand:

$$L_{\text{CaCO}_3} = 0,98 \times 10^{-8}.$$

Neuerdings berechnete Osaka<sup>6)</sup> aus den Versuchen von McCoy und Smith und auch aus seinen eigenen Experimenten das Löslichkeitsprodukt von  $\text{CaCO}_3$ , indem er für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $3,50 \times 10^{-7}$  und für  $K_2 = 4,91 \times 10^{-11}$  annahm. So fand er für  $L_{\text{CaCO}_3} = 0,724 \times 10^{-9}$ , einen Wert, der viel zu niedrig ist, weil er für die beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure falsche Werte annahm. Dann entwickelte er noch eine Gleichung, mit der man die Löslichkeit des Calciumcarbonats bei verschiedenen Kohlensäuredrucken berechnen kann. Die Gleichung ist jedoch so verwickelt, daß keiner sie verwenden wird.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man auch aus den Versuchen von Tillmans und Heublein<sup>7)</sup>, auf welche ich unten noch zurückkomme, das Löslichkeitsprodukt berechnen kann. Man findet dann für  $L_{\text{CaCO}_3} = \pm 1,6 \times 10^{-8}$ , also einen Wert, der viel größer ist als nach den anderen Angaben in der Literatur.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat, aus den verschiedenen Wahrnehmungen abgeleitet, beträgt:

	$L_{\text{CaCO}_3}$
aus Messungen von Schloesing . . . . .	$1,06 \times 10^{-8}$
„ „ „ Seyler und Lord . . . . .	$1,12 \times 10^{-8}$
„ „ „ McCoy . . . . .	$1,01 \times 10^{-8}$
„ „ „ Tillmans u. Heublein . . . . .	$1,60 \times 10^{-8}$

1) Auerbach und Pick, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1911, 38, 243.

2) Pharmac. Weekbl. 1920, 57, 862.

3) Journ. Americ. Chem. Soc. 1911, 33, 468.

4) Journ. Chem. Soc. 1909, 95, 1347.

5) Journ. Americ. Chem. Soc. 1915, 37, 2001.

6) Journ. Tokyo Chem. Soc. 1920, 41, 453; Chem. Abstr. 1920, 14, 2736.

7) Gesundheitsingenieur 1913, 35, 669.

## 2. Löslichkeit von Calciumcarbonat.

Bevor wir die Kohlensäureaggressivität besprechen, werden wir zuerst die praktisch wichtige Frage über die Löslichkeit des Calciumcarbonats näher betrachten. Kohlrausch und Rose<sup>1)</sup> bestimmten 1893 die Löslichkeit von Calcit, Aragonit und amorphem Calciumcarbonat zwischen 2° und 34°; nach zehn Jahren<sup>2)</sup> setzten sie ihre Untersuchung fort in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen. In ihrer letzten Veröffentlichung<sup>3)</sup> wagen sie es jedoch nicht, aus ihren Versuchen die Löslichkeit des Calciumcarbonats abzuleiten wegen der Unbekanntheit von verschiedenen Korrekturen (u. a. von der Hydrolyse). Hollemann<sup>4)</sup> bestimmte auch das Leitvermögen gesättigter Lösungen von Calciumcarbonat; weil er jedoch die Hydrolyse vernachlässigte, ist die von ihm abgeleitete Löslichkeit viel zu groß. Foote<sup>5)</sup> verwendete andere Methoden, um das Verhältnis der Löslichkeit der verschiedenen Formen von Calciumcarbonat zu bestimmen; er bestätigte die Ergebnisse von Kohlrausch, doch machte er keine neuen Wahrnehmungen. Verschiedene Löslichkeitsbestimmungen sind noch in der Literatur angegeben; weil die meisten falsch ausgeführt sind, werden sie hier nicht erwähnt werden. Sehr zuverlässige direkte Löslichkeitsbestimmungen sind von Kendall<sup>6)</sup> ausgeführt worden. Er ging aus von reinem Wasser mit einer Leitfähigkeit von  $0,7 \times 10^{-6}$ ; weiter beobachtete er alle Vorsichtsmaßregeln gegen Verunreinigungen mit Kohlensäure. In nachstehender Tabelle sind seine Ergebnisse und auch diejenigen von Kohlrausch mitgeteilt.

Löslichkeit von Calciumcarbonat.

Temperatur	Calcit mg im Liter	(Kohlrausch 1893)	Aragonit mg im Liter	(Kohlrausch 1893)	Prä- zipitiertes Calcium- carbonat mg im Liter
25°	14,3	(14)	15,28	(16)	14,45
50°	15,0	(16)	16,17	(18)	15,1
100°	17,79	—	19,02	—	18,1

In Berührung mit der Luft nimmt die Löslichkeit stark zu. Kendall führte Versuche aus, bei welchen er durch die Calciumcarbonat-Wasser-Mischung Luft sog, welche 3,69 Teile CO<sub>2</sub> in 10000 Teilen Luft enthielt. So fand er für die Löslichkeit von Calcit bei 25° 46,1 mg und bei 50° 29,25 mg im Liter. Hier nimmt also bei steigender Temperatur die Löslichkeit ab.

Johnston berechnete die Löslichkeit von Calciumcarbonat bei verschiedenen Kohlensäurespannungen und fand:

Kohlensäuredruck P (in Atmosphären ausgedrückt)	[OH <sup>-</sup> ]	mg CaCO <sub>3</sub> im Liter bei 16°
0,0002	$1,82 \times 10^{-6}$	55
0,0003	$1,40 \times 10^{-6}$	63
0,0004	$1,15 \times 10^{-6}$	69
0,0005	$1,00 \times 10^{-6}$	75

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 1893, 12, 234.

<sup>2)</sup> Daselbst 1903, 44, 197.

<sup>3)</sup> Daselbst 1903, 64, 129.

<sup>4)</sup> Daselbst 1893, 12, 125.

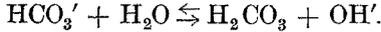
<sup>5)</sup> Daselbst 1900, 33, 740.

<sup>6)</sup> Philos. Magaz. 1913, 23, 958.

Eine Lösung von Calciumcarbonat ist stark hydrolysiert und enthält dadurch viel mehr Ca- als  $\text{CO}_3$ -Ionen. Zunächst betrachten wir die elektrolytische Dissoziation, durch welche zuerst das folgende Gleichgewicht sich einstellt:



Wie gesagt, ist das  $\text{CO}_3$ -Ion stark hydrolysiert.



Das letzte Gleichgewicht können wir außer Betracht lassen, weil die  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Konzentration sehr klein ist, und zwar ist sie in der gesättigten Calciumcarbonatlösung nach Mc Coy gleich  $4 \times 10^{-8}$ . Wir brauchen uns also nur mit der Hydrolyse von Carbonat bis zu Bicarbonat zu beschäftigen. Wenn keine Hydrolyse einträte, so würde die Löslichkeit des Carbonats C in Millimolen im Liter gleich  $[\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}]$  sein. In der sehr verdünnten Lösung können wir nämlich annehmen, daß die elektrolytische Dissoziation vollständig ist.

Weil nun durch die Hydrolyse die Carbonationen unter Bildung von Bicarbonationen fortgenommen werden, so ist  $[\text{CO}_3^{--}]$  kleiner als  $[\text{Ca}^{++}]$ . Aus Gleichungen (1) und (2) ist nun einfach abzuleiten, daß:

$$[\text{CO}_3^{--}] = [\text{Ca}^{++}] - [\text{OH}'] = [\text{Ca}^{++}] - [\text{HCO}_3'] \quad (3)$$

Nun ist die Hydrolysekonstante von Carbonat:

$$K_{\text{Hydrolyse}} = \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3']^2} = \frac{K_2}{K_{\text{HO}}} \quad (4)$$

$K_2$  stellt die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure vor. Setzen wir die bezüglichen Werte bei  $16^\circ$  ein, so ergibt sich, daß

$$K_{\text{Hydrolyse}} = 10\,888 \text{ (bei } 16^\circ\text{)}. \quad (5)$$

Wenn wir nach Kendall und Kohlrausch annehmen, daß die Löslichkeit von Calciumcarbonat bei  $16^\circ$  14 mg im Liter ist, so ist  $[\text{Ca}^{++}] = 14 \times 10^{-5}$ . Aus den Gleichungen (4) und (5) ergibt sich dann, daß:

$$\frac{14 \times 10^{-5} - [\text{OH}']}{[\text{OH}']^2} = 10\,880.$$

Mit Hilfe dieser Quadratgleichung berechnen wir bei  $16^\circ$  für  $[\text{OH}'] = 7,7 \times 10^{-6}$  und  $\text{pOH} = 5,11$ , d. h.  $-\log [\text{OH}'] = 5,11$ , oder  $[\text{OH}'] = 10^{-5,11}$ . Aus diesen Ableitungen ergibt sich, daß der größte Teil des gelösten Calciumcarbonats hydrolysiert ist, und zwar ist der Hydrolysegrad 57%. Bodländer berechnete ihn aus dem von ihm abgeleiteten Löslichkeitsprodukt und fand einen Hydrolysegrad von 83,5%.

Zur Bestätigung meiner Berechnung habe ich die Hydroxylionenkonzentration in einer Lösung von reinem Calciumcarbonat bestimmt. Verwendet wurde ein Präparat von Kahlbaum, das zuerst 20-mal mit Wasser ausgekocht wurde. Das verwendete Lösungswasser war völlig kohlenstofffrei und hatte bei  $18^\circ$  eine Leitfähigkeit von  $0,8 \times 10^{-6}$  rec. ohms. Das Calciumcarbonat wurde bei  $22^\circ$  so lange in einer Flasche von Köln-Ehrenfelder Glas geschüttelt, bis die Lösung gesättigt war, dann wurde die Wasserstoffionenkonzentration colorimetrisch mit Phenolphthalein bestimmt. Durch Umrechnung wurde gefunden, daß der Hydroxylexponent  $\text{pOH}$  gleich 5,1 war, während der berechnete Wert 5,11 ist. Die Übereinstimmung ist also vorzüglich.

Schließlich muß noch eine Bemerkung gemacht werden über die Löslichkeit des Calciumcarbonats bei  $100^\circ$ . Wenn man die Löslichkeit bei dieser Temperatur in

Wasser bestimmt, so erhält man nicht eine reine Lösung von Calciumcarbonat, weil Kohlensäure entwichen ist. Wie wir gesehen haben, ist der größte Teil des gelösten Carbonats als Bicarbonat in der Lösung. Beim Kochen spielt sich nun folgende Reaktion ab:



Die Hydroxylionenkonzentration nimmt also zu, während die Summe der Carbonat- und Bicarbonationenkonzentration geringer wird als die Calciumionenkonzentration. Wir haben also eine Mischung von Calciumcarbonat und Hydroxyl erhalten. Durch den Überschuß an Hydroxylionen wird die Hydrolyse zurückgedrängt, wodurch die Kohlensäurespannung geringer wird. Schließlich stellt sich ein Gleichgewicht ein; jedoch sind zu wenig Daten vorhanden, um die Gleichgewichtskonzentrationen berechnen zu können. Bei Alkalicarbonat hat man bekanntlich denselben Fall. Zur Bestätigung des Obenstehenden kochte ich eine Lösung von Calciumcarbonat während einer halben Stunde in Jenaer Kolben. Nach dem Abkühlen wurde die Hydroxylionenkonzentration von neuem bestimmt. Es zeigte sich, daß letztere nach dem Erhitzen 10-mal so groß geworden war, und zwar gleich  $7,7 \times 10^{-5}$ . Die Konzentration an Calciumhydroxyd war also  $(7,7 - 0,7) \times 10^{-5} = 7 \times 10^{-5}$  normal.

### 3. Das System Calciumcarbonat—Calciumbicarbonat—freie Kohlensäure.

Wie oben schon gesagt ist, haben Tillmans und Heublein<sup>1)</sup> die Löslichkeit von Marmor in Kohlensäurelösungen bestimmt. Aus ihren Resultaten kann man ein Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat ableiten von  $\pm 1,6 \times 10^{-8}$ , also einen Wert, der ungefähr anderthalb mal größer ist als der durchschnittliche aus der Literatur. Es ist schwer zu sagen, worauf diese Abweichung zurückzuführen ist. Ihre Versuche sind sorgfältig ausgeführt; die freie Kohlensäure wurde durch direkte Titration mit Calciumhydroxyd und Phenolphthalein bestimmt, das Bicarbonat wurde nach Lunge gegen Methylorange mit Säure titriert. Bei Anwesenheit von mehr als 100 mg freier Kohlensäure im Liter sind ihre Versuche nicht mehr doppelt ausgeführt, sie gingen dann aus von übersättigten Calciumbicarbonatlösungen. Wo sie die Versuche doppelt ausführten, ist die Übereinstimmung nicht immer befriedigend. Dies ergibt sich z. B. aus den folgenden Beispielen:

Gebundene Kohlensäure	Freie Kohlensäure	Freie Kohlensäure nach der Tabelle von Tillmans und Heublein
61,7	5,55	5
61,8	2,8	
67,0	6,95	6,7
68,2	5,6	6,8
87,4	14,7	15,5
88,0	16,0	
90,5	23,9	23,6
99,2	23,6	24,2

Auch Auerbach<sup>2)</sup> weist schon auf die schwankenden Ergebnisse hin. Andererseits soll auch bedacht werden, wie schwer es ist, solche kleine Mengen Kohlensäure

<sup>1)</sup> Gesundheitsingenieur 1913, 35, 669—677.

<sup>2)</sup> Gesundheitsingenieur 1913, 35, 869—871.

mit Genauigkeit zu bestimmen. Zudem muß bemerkt werden, daß es bisweilen lange dauert, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat. Schon Seyler und Lord wiesen darauf hin; bei ihren Versuchen ließen sie die Calciumcarbonat-Kohlensäuremischung wenigstens 50 Tage stehen, bevor sie sie analysierten. Auch Tillmans und Heublein sagen, daß man bei großer Härte lange warten muß, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat. Nach dem Erscheinen der Untersuchung von Tillmans und Heublein wies Auerbach darauf hin, daß man die Menge freier Kohlensäure, welche mit Calciumcarbonat—bicarbonat im Gleichgewicht ist, berechnen kann nach der Gleichung:

$$[\text{freie CO}_2] = \left( \frac{[\text{geb. CO}_2]}{K} \right)^3.$$

Der Wert von  $K$  wurde aus den Versuchen von Tillmans und Heublein abgeleitet und gleich 34 gefunden. Sodann berechnete er die Mengen freier Kohlensäure, welche mit verschiedenen Mengen gebundener Kohlensäure im Gleichgewicht sind.

Man kann auch umgekehrt verfahren und aus dem bekannten Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat, den beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und dem Dissoziationsgrad von Calciumbicarbonat ableiten, wie groß die Mengen der freien Kohlensäure sind, welche mit den verschiedenen Mengen von Calciumbicarbonat im Gleichgewicht sind. Bei der Berechnung habe ich<sup>1)</sup> angenommen, daß das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat  $= 1,2 \times 10^{-8}$ ,  $K_1$  der Kohlensäure  $= 3,04 \times 10^{-7}$  und  $K_2$  der Kohlensäure  $= 6 \times 10^{-11}$  ist, während  $\alpha$  den Untersuchungen von Kendall über die Leitfähigkeit von Calciumbicarbonatlösungen entnommen ist. Durch graphische Interpolation wurde der Dissoziationsgrad bei verschiedenen Bicarbonatkonzentrationen hergeleitet. Die ganze Ableitung, welche mit Hilfe der Gesetze der Massenwirkung gemacht wurde, werde ich hier im Interesse der Raumersparnis fortlassen, weil sie schon früher veröffentlicht wurde. Das Ergebnis ist:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\alpha^3 [\text{geb. CO}_2]^3 \times 4,4 \times 10^{-8}}{1,2 \times 10^{-4} \times 10,65} = \alpha^3 [\text{geb. CO}_2]^3 \times 3,44 \times 10^{-5}$$

$[\text{CO}_2]$  ist ausgedrückt in mg im Liter, die gebundene Kohlensäure  $[\text{geb. CO}_2]$  ebenso. Man hat zu beachten, daß 1 Milliaequal Bicarbonat mit 22 mg gebundener  $\text{CO}_2$  korrespondiert.

In folgender Tabelle sind nun die Ergebnisse der Berechnung wiedergegeben. In der ersten Spalte ist die Menge der gebundenen Kohlensäure angegeben; in der zweiten die berechnete Menge freier Kohlensäure, welche nach der abgeleiteten Gleichung dazu gehört; in der dritten die zugehörige Menge nach der Tabelle von Tillmans und Heublein und in der vierten die Menge nach der Berechnung von Auerbach.

<sup>1)</sup> Pharmac. Weekbl. 1917, 54, 986; vergl. auch Auerbach, l. c.

Gebundene Kohlensäure in mg pro l	Berechnete freie Kohlensäure in mg pro l	Bestimmt von Tillmans und Heublein	Nach Auerbach	Gebundene Kohlensäure in mg pro l	Berechnete freie Kohlensäure in mg pro l	Bestimmt von Tillmans und Heublein	Nach Auerbach
20	0,21	0,5	0,2	100	21,8	25,0	25,4
22,5	0,32	0,6	—	102,5	23,4	27,3	—
25	0,43	0,75	0,4	105	25,1	29,5	29,5
27,5	0,55	0,9	—	107,5	27,0	32,3	—
30	0,71	1,0	0,7	110	29,1	35,0	34
32,5	0,84	1,2	—	112,5	31,0	37,8	—
35	1,0	1,4	1,1	115	33,1	40,75	39
37,5	1,3	1,6	—	117,5	35,1	43,8	—
40	1,6	1,75	1,6	120	37,2	47,0	44
42,5	1,95	2,1	—	122,5	39,4	50,2	—
45	2,25	2,4	2,3	125	41,6	54,0	50
47,5	2,6	2,7	—	127,5	43,9	57,4	—
50	3,05	3,0	3,2	130	46,5	61,0	56
52,5	3,55	3,5	—	132,5	48,8	64,7	—
55	4,05	3,9	4,2	135	51,3	68,5	63
57,5	4,6	4,25	—	137,5	54,0	72,3	—
60	5,2	4,8	5,5	140	56,8	76,4	70
62,5	5,85	5,25	—	142,5	59,6	80,5	—
65	6,6	6,0	7,0	145	62,4	85,0	77
67,5	7,25	6,75	—	147,5	65,3	89,1	—
70	8,05	7,5	8,7	150	68,2	93,5	86
72,5	8,9	8,3	—	152,5	71,5	98,0	—
75	9,8	9,25	10,7	155	74,8	103,0	95
77,5	10,75	10,4	—	157,5	78,3	107,5	—
80	11,8	11,5	13	160	82,0	112,5	104
82,5	12,9	12,8	—	162,5	85,6	117,5	—
85	14,0	14,1	15,6	165	89,4	122,5	114
87,5	15,25	15,6	—	167,5	93,8	127,6	—
90	16,5	17,2	18,5	170	98,4	132,9	125
92,5	17,9	19	—	172,5	102,5	138,0	—
95	19,25	20,75	21,7	175	106,5	143,8	136
97,5	20,5	22,75	—	177,5	110,5	149,1	—
				180	115,0	154,5	148

Wie wir sehen, stimmen die berechneten Mengen der freien Kohlensäure bis 90 mg gebundene Kohlensäure gut überein mit den von Tillmans und Heublein gefundenen Werten. Bei größeren Mengen gebundener Kohlensäure wird die berechnete Menge freier Kohlensäure kleiner, und zwar wird bei steigender Konzentration der gebundenen Kohlensäure der Unterschied größer.

#### 4. Bestimmung freier Kohlensäure in Gleichgewicht mit Calciumcarbonat-bicarbonat.

Ich habe auch Versuche gemacht über die Löslichkeit von Marmorpulver in Kohlensäurelösungen. Die Kohlensäurelösung wurde gewöhnlich unmittelbar vor dem Versuche bereitet aus frisch dargestellter Natriumbicarbonatlösung, zu welcher eine

äquivalente Menge Salzsäure hinzugefügt war. Zudem wurde auch zur Bestätigung in einigen Fällen die Löslichkeit in reinen Kohlensäurelösungen bestimmt. Die Versuche wurden in gut verschließbaren gläsernen Stöpselgläsern angestellt. Die ganz gefüllten Flaschen wurden bei Zimmertemperatur wenigstens drei Tage in der Schüttelmaschine geschüttelt, nach welcher Zeit das Gleichgewicht sich gewöhnlich eingestellt hatte. In einigen Fällen wurde bei grossem Kohlensäuregehalt nach drei Tagen gelüftet, sodaß die Flüssigkeit an Calciumbicarbonat übersättigt war. Dann wurde wieder drei Tage geschüttelt, sodann ließ man den Niederschlag absitzen; darauf wurden 100 ccm der überstehenden klaren Flüssigkeit schnell in einen gut schließenden Maßkolben von 100 ccm gegossen, in dem schon 10 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung vorhanden waren. In dieser Flüssigkeit wurde der Kohlensäuregehalt bestimmt. Weiter wurden 100 ccm der Flüssigkeit abpipettiert und darin mit Dimethylaminoazobenzol als Indicator mit 0,1 N.-Salzsäure der Bicarbonatgehalt bestimmt. Es zeigte sich nun, daß man in allen Fällen die Flüssigkeit durch ein schnell laufendes Filter filtrieren kann, ohne daß der Bicarbonatgehalt sich ändert, obgleich viel Kohlensäure sich verflüchtigt.

Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, sollen zunächst noch einige Bemerkungen über die Kohlensäuretitration gemacht werden. L. W. Winkler<sup>1)</sup> titriert 100 ccm Flüssigkeit, versetzt mit 1 ccm 1%iger Phenolphthaleinlösung, in einer gläsernen Stöpselflasche von 120 ccm mit einer Natriumcarbonatlösung, von welcher 1 ccm 1 ccm Kohlensäure entspricht. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die schwache Rosafärbung wenigstens 5 Minuten bleibt. Er bestimmte bei verschiedenen Bicarbonat- und Calciumkonzentrationen die anzubringenden Korrekturen und vereinigte sie in einer Tabelle. Später bemerkten Tillmans und Heublein<sup>2)</sup>, daß diese Korrekturen nicht richtig sein können, was Winkler<sup>3)</sup> bestätigte. In seiner letzten Mitteilung gibt er die verbesserten Korrekturen an. Tillmans und Heublein finden die Verwendung von Natronlauge besser als die von Natriumcarbonat, denn mit letzterem wird der Bicarbonatgehalt am Ende der Titration noch mehr erhöht. Sie fügen zu 100 ccm Wasser 1 ccm 0,375%iges Phenolphthalein hinzu, und titrieren solange mit 0,05 N.-Natronlauge, bis die schwache Rosafarbe nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet. Am Ende der Titration darf der Bicarbonatgehalt nicht größer sein, als 27 Härtegraden entspricht, sonst kann Calciumcarbonat sich niederschlagen. Wenn der Bicarbonatgehalt größer ist, verdünnen sie zuerst mit kohlensäurefreiem Wasser. Übrigens wurden keine Korrekturen angebracht in Zusammenhang mit der Calcium- und Bicarbonatkonzentration. Über die Bestimmung der freien Kohlensäure vergleiche man weiter auch Hartwig-Klut<sup>4)</sup>, der die Literatur hierüber zusammenfassend besprochen hat.

Bei meinen Titrationen setzte ich zu 100 ccm Wasser in einer gläsernen Stöpselflasche von 120 ccm Inhalt 10 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung (auf diese Menge ist genau zu achten) und titrierte mit 0,1 N.-Lauge so lange, bis die schwache Rosafärbung wenigstens 5 Minuten verblieb. In Übereinstimmung mit Tillmans und Heublein fand ich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kohlensäure und Natronlauge bei höherer Temperatur stark zunimmt, sodaß die Titration schneller vor

<sup>1)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1914, 53, 746.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1917, 33, 287.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift 1917, 33, 433.

<sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Pharm. Gesellsch. 1919, 29, 344.

sich geht als bei niedriger Temperatur. Die Natronlauge wurde aus einer Burette zugefügt, welche in 0,01 ccm geteilt war, sodaß noch 0,001 ccm geschätzt werden konnten.

Bevor ich die verschiedenen Korrekturen bestimmte, wurden erst einige vorläufige Versuche gemacht, welche in nachstehender Tabelle mitgeteilt sind.

100 ccm

0,001 n-NaHCO <sub>3</sub> :	Farbe sehr schwach rosa mit Phenolphthalein (10 Tr. 1%).
0,003 "	" " schwach rosa mit Phenolphthalein, mit 1 Tr. 0,1 n-HCl farblos,
0,005 "	" " " " " " mit 2 Tr. 0,1 n-HCl farblos,
0,002 "	+ 100 mg Ca pro l; farblos mit Phenolphthalein, mit 1 Tr. 0,1 n-Lauge schwach rosa,
0,002 "	+ 200 mg Ca pro l; farblos mit Phenolphthalein, mit 1 Tr. 0,1 n-Lauge schwach rosa,
0,002 "	+ 300 mg Ca pro l; farblos mit Phenolphthalein, mit 1 Tr. 0,1 n-Lauge schwach rosa.

Der Einfluß des Calciumions ergibt sich aus diesen Beispielen sehr deutlich, und zwar erhöht es die Wasserstoffionenkonzentration einer Bicarbonatlösung. Weiter ergibt sich aus der Tabelle, daß eine Bicarbonatlösung um so mehr Säure gegen Phenolphthalein bindet, je konzentrierter sie ist; und doch ist die Wasserstoffionenkonzentration selbst praktisch unabhängig von der Bicarbonatkonzentration. Theoretisch sind diese Befunde auch unschwer abzuleiten.

Bei der Bestimmung der Korrekturtabelle fügte ich zu 100 ccm einer Bicarbonatlösung von bestimmter Konzentration eine gewisse Menge 0,1 N.-Salzsäure und neutralisierte gleich darauf. Es wurde sofort soviel Lauge hinzugefügt, daß 80—85 % der Kohlensäure neutralisiert waren, dann wurde bis zum Endpunkte titriert.

Wie gesagt, kann man auch die Titrierzahl berechnen, wenn man immer zu demselben Titrierexponent (hier  $p_H = 8,2$ ) titriert.

Verwendete Lösung 100 ccm	ccm 0,1 N.-Natron- lauge gebunden	Ber. bis zum Titrierexp. $P_T = 8,2$
0,001 n-CO <sub>2</sub> in 0,001 n-NaHCO <sub>3</sub> . . . . .	0,96	0,91
0,001 " " 0,003 " . . . . .	{ 0,90 0,91 0,92 }	0,89
0,001 " " 0,005 " . . . . .	0,87	0,85
0,001 " " 0,003 " + 100 mg Ca im l	{ 0,95 0,95 }	—
0,001 " " 0,003 " + 200 mg Ca im l	{ 1,00 0,99 }	—
0,001 " " 0,003 " + 300 mg Ca im l	1,04	—
0,001 " " 0,005 " + 100 mg Ca im l	0,90	—
0,001 " " 0,005 " + 200 mg Ca im l	{ 0,92 0,94 }	—

Aus den verschiedenen Beispielen ergibt sich, daß bei der Titration der Kohlensäure in reiner Alkalibicarbonatlösung stets weniger Äquivalente Lauge gegen Phenolphthalein gebunden werden, als der zunehmenden Anzahl Mole Kohlensäure entsprechen. Wenn Calcium vorhanden ist, wird die Abweichung geringer und es kann sogar bei großem Calciumgehalt die Korrektur ihr Vorzeichen ändern. Im allgemeinen

ist es überflüssig, eine vollständige Korrekturtabelle zu verwenden, praktisch ist die nachstehende genügend.

a ist die Anzahl ccm 0,1 N.-Bicarbonatlösung, welche in 100 ccm Wasser beim Äquivalenzpunkt der Kohlensäure vorhanden sind; diese Zahl wird also gefunden, indem man die Anzahl ccm 0,1 N.-Salzsäure, welche für die Titration des Bicarbonats mit Dimethylaminoazobenzol (Dimethylgelb) oder Methylorange benötigt sind, addiert zu der Anzahl ccm 0,1 N.-Natronlauge, welche gegen Phenolphthalein gebraucht werden.

	Korrektur in ccm 0,1 n-NaOH auf 100 ccm Wasser
a = 2	+ 0,04 (soll bei der Titrierzahl hinzugezählt werden)
" = 4	+ 0,09 " " " " " " "
" = 6	+ 0,13 " " " " " " "
" = 8	+ 0,17 " " " " " " "

Wenn man auch die Härte in Rechnung bringt, so soll man folgende Korrekturen verwenden:

	Härte in Deutschen Härtegraden		
	0°	10°	20°
a = 2	+ 0,04	0	- 0,04
" = 4	+ 0,09	+ 0,05	0
" = 6	+ 0,13	+ 0,1	+ 0,06
" = 8	+ 0,17	+ 0,14	+ 0,10

Bei der Bestimmung der Kohlensäure in gesättigter Calciumcarbonatlösung habe ich diese Korrekturen in Rechnung gebracht. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde bei den Versuchen unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Aus einer Bürette von 5 ccm, welche in 0,01 ccm geteilt war, wurde in einem Guß ungefähr 90% der benötigten Menge Lauge hinzugefügt. Ich erhielt die folgenden Ergebnisse:

Gebundene Kohlensäure mg pro l	Freie Kohlensäure mg pro l	Freie Kohlensäure nach der Tabelle von Tillmans und Heublein	Berechnete freie Kohlensäure
44	2,0	2,3	2,2
69,6	8,8	7,5	8,4
70	8,5	7,6	8,05
85,8	16,5	14,8	14,8
96,8	19,0	21,75	19,0
105,6	28	30	25,5
106,7	30	31	26,0
111	34	35	29,5
120	44	47	37,2
125	46	54	42,0
132	50	64	48,5
140	63	76,4	56,8
143	66	81	60,5
170	120	133	98,4
176	130	145,5	107,5

Wie wir aus dieser Tabelle ersehen, ist die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Menge freier Kohlensäure gut bis zum Gehalt an gebundener Kohlensäure von 100 mg im Liter.

Darüber hinaus ist die berechnete Menge geringer als die gefundene; die Übereinstimmung mit den Zahlen von Tillmans und Heublein ist hier noch befriedigend, obgleich ich etwas niedrigere Zahlen für die freie Kohlensäure fand als diese. Die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Mengen Kohlensäure ist jedoch nicht so groß, um hierauf eine neue Tabelle zu gründen. Die Anwendung der berechneten Zahlen wird im allgemeinen genügende Ergebnisse liefern.

### 5. Bestimmung und Berechnung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure in Trinkwasser.

Wie Tillmans und Heublein angeben, kann man mit ihrer Tabelle die Menge der aggressiven Kohlensäure berechnen, wenn man den Gehalt an freier und gebundener Kohlensäure bestimmt hat. Auch kann man nach der graphischen Weise von Auerbach verfahren. Die Tabelle wird allgemein verwendet, jedoch mit Unrecht. Sie bezieht sich nämlich nur auf das System Calcium-Carbonat-Bicarbonat-Kohlensäure, in welchem die Calcium- und Bicarbonat-Konzentrationen einander gleich sind. In Trinkwasser ist dies oft nicht der Fall, denn bei einer bleibenden Härte ist  $[Ca^{**}]$  größer als  $\frac{1}{2} [HCO_3']$ . Andererseits kommt auch der umgekehrte Fall vor, wenn das Wasser einen Überschuß an Alkalicarbonat (gewöhnlich Bicarbonat) enthält. Wenn das Wasser eine bleibende Härte hat, so ist die wirkliche Menge aggressiver Kohlensäure geringer als die, welche man mit Hilfe der Tabelle von Tillmans und Heublein ableitet. Theoretisch ist dies auch sehr einfach zu erklären, denn durch den Überschuß an Calciumionen wird die Löslichkeit des als Bodenkörper anwesenden Calciumcarbonats natürlich herabgesetzt. Umgekehrt ist einfach abzuleiten, daß die Menge aggressiver Kohlensäure größer ist, als es nach Tillmans und Heublein der Fall ist, wenn das Wasser einen Überschuß an Alkalicarbonat enthält. Die Tabelle von Tillmans und Heublein ist also nur dann zu verwenden, wenn die Calcium- und Bicarbonatkonzentration in Äquivalenten im Wasser einander gleich sind; wo dies nicht der Fall ist, darf die Tabelle nicht mehr angewendet werden.

In diesem Falle ist es besser, nur die aggressive Kohlensäure direkt nach dem vorzüglichen Marmorversuche von Heyer zu bestimmen. Jedoch ist es auch möglich, den Gehalt zu berechnen, wenn man in einer Tabelle die Menge freier Kohlensäure angibt, welche mit Calciumcarbonat bei verschiedenen Konzentrationen an gelöstem Calcium und Bicarbonat im Gleichgewicht ist. Ich habe eine derartige Tabelle aufgestellt. Die Zahlen sind berechnet mit Hilfe der Gleichung:

$$[CO_2] = \frac{\alpha^3 [HCO_3']^2 [Ca^{**}]}{1,13 \times 10^{-4}}.$$

Zu bemerken ist, daß die Konzentrationen nicht in mg im l ausgedrückt sind, sondern in Milliaequivalenten:  $[ca^{**}]$  stellt dann auch die Anzahl Milliaequivalente Calcium vor und ist also gleich 2-mal der Calciumionenkonzentration  $[Ca^{**}]$  in Millimol im Liter. Das Äquivalentgewicht der Kohlensäure ist in unserem Falle dem Molargewichte gleich. Die Ableitung obenstehender

Gleichung werde ich hier nicht vornehmen, weil ich sie schon in einer früheren Veröffentlichung mitgeteilt habe<sup>1)</sup>. Für  $\alpha$  ist immer der Dissoziationsgrad in Rechnung zu stellen bei der Konzentration, welche mit der Konzentration des Ions, das in Überschuß vorhanden ist, übereinstimmt. Wenn die Calciumkonzentration z. B. 0,004 n ist und die des Bicarbonats 0,001 n, so ist der Dissoziationsgrad von 0,004 n Calciumbicarbonat in Rechnung gestellt. Wie gesagt, sind alle Konzentrationen in m. aeq. im l ausgedrückt, also in Vol.-normil (Thiel 1920). Wenn man die Anzahl m. aeq. Kohlensäure mit 4,4 multipliziert, so erhält man die Anzahl mg aggressive Kohlensäure im Liter.

Millimole Kohlensäure pro Liter im Gleichgewicht mit  $\text{CaCO}_3$  und verschiedenen Konzentrationen  $\text{ca}^{++}$  und  $\text{HCO}_3^-$  (ausgedrückt in m. aeq. p. l. oder normil).

m. aeq. Bi- carbonat	Milligramm-Aequivalente Calciumion												
	1,0	0,2	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	0,0002	0,0004	0,00095	0,0013	0,0032	0,0046	0,0059	0,0070	0,00815	0,0091	0,0099	0,0108	0,0118
1	0,0007	0,0014	0,00345	0,0069	0,0126	0,0184	0,0236	0,0281	0,0326	0,0364	0,0395	0,0432	0,048
1,2	0,0010	0,002	0,0050	0,0099	0,0181	0,0265	0,0340	0,0405	0,047	0,0524	0,0569	0,0622	0,069
1,4	0,0013	0,0026	0,0065	0,013	0,0237	0,0346	0,0444	0,0528	0,061	0,0684	0,0743	0,0812	0,090
1,6	0,0017	0,0034	0,0084	0,017	0,0306	0,0470	0,0593	0,070	0,081	0,092	0,099	0,108	0,120
1,8	0,0021	0,0042	0,0104	0,021	0,0410	0,0596	0,0764	0,091	0,105	0,118	0,128	0,140	0,155
2,0	0,0025	0,0051	0,0126	0,025	0,0506	0,0736	0,0944	0,112	0,130	0,146	0,158	0,173	0,192
2,2	0,0030	0,0061	0,0152	0,030	0,061	0,0890	0,114	0,136	0,158	0,176	0,191	0,209	0,232
2,4	0,0036	0,0072	0,0179	0,036	0,072	0,106	0,136	0,162	0,188	0,210	0,227	0,249	0,277
2,6	0,0041	0,0082	0,0204	0,041	0,083	0,124	0,160	0,190	0,220	0,246	0,267	0,292	0,325
2,8	0,0047	0,0095	0,0237	0,047	0,095	0,144	0,185	0,220	0,255	0,286	0,310	0,338	0,376
3,0	0,0055	0,0116	0,0276	0,055	0,116	0,166	0,212	0,253	0,293	0,327	0,355	0,389	0,432
3,2	0,0062	0,0125	0,0312	0,062	0,125	0,187	0,241	0,288	0,334	0,372	0,404	0,442	0,491
3,4	0,0069	0,0139	0,0347	0,069	0,139	0,208	0,293	0,325	0,376	0,420	0,456	0,497	0,554
3,6	0,0077	0,0155	0,0387	0,077	0,155	0,232	0,306	0,364	0,422	0,472	0,512	0,560	0,622
3,8	0,0086	0,0171	0,0428	0,086	0,171	0,256	0,341	0,406	0,471	0,526	0,584	0,624	0,693
4,0	0,0092	0,0184	0,0460	0,092	0,184	0,276	0,368	0,450	0,522	0,582	0,632	0,691	0,768
4,2	0,0100	0,020	0,050	0,101	0,202	0,303	0,404	0,495	0,574	0,641	0,645	0,761	0,845
4,4	0,0111	0,022	0,055	0,111	0,222	0,333	0,444	0,544	0,632	0,705	0,765	0,837	0,929
4,6	0,0121	0,024	0,060	0,121	0,242	0,363	0,484	0,595	0,690	0,771	0,837	0,915	1,02
4,8	0,0128	0,026	0,0645	0,128	0,256	0,384	0,512	0,647	0,751	0,838	0,910	0,995	1,15
5,0	0,0140	0,028	0,070	0,140	0,282	0,423	0,564	0,705	0,815	0,910	0,987	1,08	1,20
5,2	0,0151	0,030	0,075	0,151	0,302	0,453	0,604	0,755	0,882	0,984	1,07	1,17	1,30
5,4	0,0161	0,032	0,080	0,161	0,322	0,464	0,644	0,805	0,950	1,06	1,15	1,26	1,40
5,6	0,0172	0,034	0,086	0,172	0,344	0,516	0,688	0,860	1,02	1,14	1,24	1,35	1,50
5,8	0,0184	0,037	0,092	0,184	0,368	0,552	0,736	0,92	1,10	1,22	1,33	1,45	1,61
6,0	0,0194	0,039	0,097	0,194	0,388	0,582	0,776	0,97	1,165	1,31	1,42	1,55	1,73
6,2	0,0206	0,041	0,103	0,206	0,412	0,618	0,824	1,01	1,236	1,40	1,52	1,66	1,85
6,4	0,0218	0,0435	0,109	0,218	0,436	0,654	0,872	1,04	1,308	1,49	1,62	1,77	1,97
6,6	0,0225	0,045	0,1125	0,225	0,450	0,675	0,900	1,125	1,35	1,59	1,72	1,88	2,09
6,8	0,0243	0,048	0,121	0,243	0,486	0,729	0,972	1,205	1,44	1,69	1,83	2,00	2,22
7,0	0,0255	0,051	0,127	0,255	0,510	0,765	1,020	1,28	1,53	1,79	1,94	2,12	2,35

<sup>1)</sup> Pharmac. Weekbl. 1917, 54, 986.

## Erläuterung der Tabelle.

## Ableitung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure.

Man verfährt auf folgende Weise: Nachdem die Menge Bicarbonat, Kohlensäure und Calcium bestimmt ist, sucht man in der Tabelle die Menge Kohlensäure, welche im Gleichgewicht ist mit den bestimmten Konzentrationen Bicarbonat und Calcium. Ist nun diese Menge Kohlensäure geringer als die vorhandene (bestimmte) Menge, so enthält das Wasser aggressive Kohlensäure. Man sucht nun den Punkt auf, bei welchem die Hälfte der Steigerung des Bicarbonats, addiert zu der zugehörigen Konzentration freier Kohlensäure, der totalen Kohlensäurekonzentration gleich ist. Man hat zu bedenken, daß der Calciumgehalt gleich viel zunimmt wie der Bicarbonatgehalt. Die Menge aggressiver Kohlensäure ausgedrückt in m. mol. im l ist dann der Hälfte der Steigerung des Bicarbonatgehalts gleich, diese Zahl multipliziert mit 4,4 gibt die Anzahl mg aggressiver Kohlensäure im Liter.

Einige Beispiele werden die Ableitung erläutern:

Wir gehen von dem einfachen Fall aus, daß  $[\text{HCO}_3] = [\text{ca}] = 4$  m. aeq. im Liter, während  $[\text{CO}_2] = 1$  m. mol. im Liter ist. Aus der Tabelle ergibt sich, daß zu  $[\text{HCO}_3] = 4$  und  $[\text{ca}] = 4$  eine Konzentration an Kohlensäure gehört von 0,368 normil; das Wasser enthält also aggressive Kohlensäure. Wir sollen nun den Punkt suchen, wo die Hälfte der Zunahme von  $[\text{HCO}_3]$  und die zugehörige Kohlensäurekonzentration gleich 1 ist. Dies ist der Fall, wenn  $[\text{HCO}_3] = 4,8$  und  $[\text{ca}] = 4,8$ ;  $[\text{CO}_2]$  ist dann 0,62; dann gibt also die Hälfte der Steigerung von  $[\text{HCO}_3] = 0,4$ , addiert zu 0,62, die gesamte Menge der vorhandenen Kohlensäure, nämlich 1. Die Menge aggressive Kohlensäure ist dann = 0,4 m. mol. im Liter oder 17,6 mg im Liter. Nach der Tabelle von Tillmans und Heublein ist die Menge der aggressiven Kohlensäure 16 mg. — Wenn wir nun alles ungeändert lassen, jedoch die Konzentration des  $[\text{ca}]$  von 4 auf 7 steigen lassen, so würde die Menge der aggressiven Kohlensäure nach der Tabelle von Tillmans und Heublein sich nicht ändern, also gleich 16 mg im Liter sein. Dies ist nun eben nicht richtig, wie wir aus unserer Tabelle herleiten können. Wir finden, daß bei  $[\text{HCO}_3] = 4,5$  und  $[\text{ca}] = 7,5$  dann  $[\text{CO}_2] = 0,77$  ist. Hier ist also die Hälfte der Zunahme der Bicarbonatkonzentration 0,25 addiert zu der zugehörenden Kohlensäurekonzentration 0,77 gleich 1. Die Menge aggressive Kohlensäure ist also 0,25 m. mol. im Liter oder 11 mg (statt 17 mg). Wenn  $[\text{ca}]$  noch größer ist als 7 z. B. 10, so wird der Gehalt an aggressiver Kohlensäure noch geringer, und zwar 0,15 m. mol. im Liter = 6,6 mg.

Wenn umgekehrt das Wasser einen Überschuß von Calciumbicarbonat enthält, wenn z. B. in unserem Falle  $[\text{ca}] = 1$  ist, so ist der Gehalt an aggressiver Kohlensäure größer als nach der Tabelle von Tillmans und Heublein, und zwar 0,74 m. mol. im Liter oder 32,5 mg.

Man kann natürlich die Tabelle erweitern, indem man mehr zwischengelegene Zahlen für  $[\text{HCO}_3]$  und  $[\text{ca}]$  einfügt. Die Ableitung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure wird dadurch zwar einfacher, weil man einfacher interpolieren kann. Die Tabelle wird dann jedoch größer und zu gleicher Zeit unübersichtlicher. Praktisch kann man jedoch wohl mit einer rohen Interpolation auskommen; ein bewußter Fehler von einigen mg in der Berechnung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure wird im allgemeinen ohne Bedeutung sein, weil sie bei der Analyse und bei der Ionenbilanz keine Rolle spielt. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß man die Tabelle von Tillmans und Heublein verwenden darf, denn wie sich besonders aus den obigen Beispielen ergibt, kann es vorkommen, daß Wasser, das nach der Tabelle von Tillmans und Heublein nicht aggressiv wirkt, doch aggressive Eigenschaften hat und umgekehrt.

Wir haben bis jetzt noch nicht über die Bedeutung des Magnesiums gesprochen. Gewöhnlich kommt es im Wasser in so geringer Konzentration vor, daß es vernachlässigt werden kann. Das Magnesium verhält sich ungefähr wie die Alkalien, nur erniedrigt es den Dissoziationsgrad ein wenig, denn Magnesiumbicarbonat ist weniger dissoziiert als die entsprechenden Alkalisalze. Der Unterschied ist nur gering und gewiß bei den praktisch vorkommenden Magnesiumkonzentrationen zu vernachlässigen (vergl. auch untenstehende Tabelle nach den Versuchen von Noll).

Schließlich haben wir noch experimentell zu bestätigen, daß man durch Anwendung der Tabelle die richtigen Zahlen an aggressiver Kohlensäure berechnet. Für diesen Zweck wurden Mischungen von Kohlensäure, Bicarbonat und Calciumchlorid von wechselndem Gehalt hergestellt. Für diese Mischungen wurde der Gehalt an aggressiver Kohlensäure mit Hilfe der Tabelle abgeleitet, ferner auch experimentell bestimmt, indem man die Flüssigkeiten wenigstens 3 Tage mit Marmorpulver schüttelte und die gelöste Menge des letzteren auf die gewöhnliche Weise titrierte.

Zusammensetzung der Lösung			Aggressive Kohlensäure		
			Gefunden	Berechnet	
[HCO <sub>3</sub> ]	[ca]	[CO <sub>2</sub> ]		nach der Tabelle von Kolthoff	nach der Tabelle von Tillmans und Heublein
2,3	0	1	35,8	35,4	31,5
2,3	5	1	27,0	27,0	31,5
2,3	10	1	19,8	19,8	31,5
2,3	15	1	13,8	12,0	31,5
6,6	0	1,5	43,5	44,0	20
6,6	5	1,5	22,0	22,0	20
6,6	10	1,5	10,7	22,0	20
6,6	15	1,5	2,0	—	20

Diese Versuche waren schon ausgeführt, bevor die Tabelle aufgestellt war.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist also vorzüglich. Zum Überfluß will ich noch einige Ergebnisse von Noll<sup>1)</sup> mitteilen, welche neuerdings bekanntgegeben sind. Noll weist darauf hin, daß bei Anwesenheit von Eisen eine Korrektur angebracht werden muß für die Titration der Kohlensäure und zudem für die abgeleiteten Mengen aggressiver Kohlensäure aus der Tabelle von Tillmans und Heublein. Dann weist er auf die Bedeutung eines Überschusses an Alkali- und Magnesiumbicarbonat hin, ohne sich in theoretische Betrachtungen zu vertiefen.

Auch aus Noll's Resultaten ergibt sich in Übereinstimmung mit meinen Betrachtungen, daß die Menge aggressiver Kohlensäure bei Anwesenheit eines Überschusses an Alkalibicarbonat größer ist als die, welche man aus der Tabelle von Tillmans und Heublein ableitet.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 33, 182.

In folgender Tabelle sind die Resultate seiner Untersuchung mitgeteilt, die Konzentrationen habe ich in m. aeq. im Liter umgerechnet.

Zusammensetzung des Wassers				Aggressive Kohlensäure		
				Gefunden von Noll	Berechnet nach der Tabelle	
[HCO <sub>3</sub> ]	Mg	Na	CO <sub>2</sub>		von Tillmans und Heublein	von Kolthoff
2,8	2,8	—	1,25	39,6	33,9	43,0
1,7	1,7	—	2,04	74,9	63,6	72,0
4,34	—	4,34	1,06	36,3	30,1	35,2
1,7	—	1,7	1,9	73,8	60,6	68,5

Auch in diesen extremen Fällen ist die Tabelle also noch gut zu verwenden.

Aus der Untersuchung ergibt sich also, daß man die Tabelle von Tillmans und Heublein nur dann verwenden kann, wenn  $[\text{HCO}_3] = [\text{ca}]$  ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so soll man meine Tabelle gebrauchen. Sodann haben auch die Betrachtungen von Tillmans<sup>1)</sup> über den Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffexponent und dem Gehalt an aggressiver Kohlensäure keine praktische Bedeutung. In der folgenden Mitteilung wollen wir hierauf näher eingehen.

#### Zusammenfassung.

1. Aus den Angaben der Literatur wurde das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat berechnet. In Zusammenhang hiermit wurde die Löslichkeit und der Hydrolysegrad besprochen.

2. Das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat, berechnet aus den Versuchsergebnissen von Tillmans und Heublein, ist größer als die anderen in der Literatur angegebenen Werte.

3. Bei bekannter Bicarbonatkonzentration kann die Menge der freien Kohlensäure, welche mit Calciumcarbonat und Calciumbicarbonat im Gleichgewicht ist, berechnet werden. Die Versuche ergaben, daß bei Anwesenheit von weniger als 100 mg gebundener Kohlensäure im Liter die berechneten und bestimmten Werte der freien Kohlensäure gut miteinander übereinstimmen; bei größeren Mengen gebundener Kohlensäure war die berechnete Zahl niedriger als die experimentell bestimmte; letztere stimmte mehr überein mit dem von Tillmans und Heublein gefundenen Werte.

4. Die direkte Titration der Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein ist besprochen.

5. Die Tabelle von Tillmans und Heublein zur Berechnung der aggressiven Kohlensäure im Trinkwasser kann nur dann verwendet werden, wenn die Calcium- und Bicarbonatkonzentration einander gleich sind. Ist die Calciumkonzentration größer als die des Bicarbonats, so liefert die Tabelle zu hohe, im umgekehrten Falle zu niedrige Werte.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1919, 38, 1.

6. Eine Tabelle ist aufgestellt, mit deren Hilfe man bei verschiedenen Calcium- und Bicarbonatkonzentrationen die Menge der aggressiven Kohlensäure berechnen kann. Es ist eine Vorschrift dazu gegeben, wie man letztere ableiten soll.

7. Aus den Untersuchungen (auch von Noll) ergibt sich, daß man mit Hilfe der Tabelle die richtigen Zahlen für die Menge aggressiver Kohlensäure findet.

## Bestimmung, Berechnung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Trinkwasseruntersuchung.

Von

**J. M. Kolthoff.**

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht.

[Eingegangen am 6. Januar 1921.]

Von den Methoden, welche zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration angewendet werden, sollen nur diejenigen besprochen werden, welche bei der Trinkwasseruntersuchung in Betracht kommen, nämlich die Methode mit Hilfe der Wasserstoffelektrode und die colorimetrische Methode.

### 1. Bestimmung mit der Wasserstoffelektrode.

Die Verwendung der Wasserstoffelektrode zur Bestimmung des Wasserstoffexponents ist bei der Untersuchung von Trinkwasser im allgemeinen nicht zu empfehlen, weil die Ergebnisse nach dieser Methode hier nicht zuverlässig sind. Obgleich die Bestimmung mit der Wasserstoffelektrode mit Recht als Standardmethode betrachtet wird, so sind die Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung bei der Trinkwasseruntersuchung so groß, daß die colorimetrische Methode hier den Vorzug hat. Im Trinkwasser kommt bekanntlich das Puffersystem Kohlensäure-Bicarbonat vor; die totale Konzentration dieser Stoffe ist gewöhnlich sehr gering. Dazu ist auch der totale Salzgehalt und also auch die Leitfähigkeit klein. Im Zusammenhang hiermit werden die Messungen unscharf, was jeder, der den Wasserstoffexponent  $p_H$  in Trinkwasser mit der Wasserstoffelektrode zu bestimmen versucht hat, erfahren haben wird. Dazu kommt noch, daß der Puffergehalt gering ist, sodaß man auf die gewöhnliche Weise keine guten Resultate erhält. In diesem Falle kann die Methode von Hasselbalch<sup>1)</sup> mit der Schüttelelektrode noch gute Dienste leisten. Jedoch bleibt dann bei Trinkwasser noch die Schwierigkeit, daß die Flüssigkeit Kohlensäure enthält. Wenn eine derartige Flüssigkeit in der Elektrode ist, so findet immer Kohlensäureverlust statt. Bei den gebräuchlichen Elektroden ist das Gefäß nur zu einem geringen Teile mit der Flüssigkeit gefüllt, der größte Teil wird vom Wasserstoffgas eingenommen. Ein gewisser Teil der Kohlensäure wird also in die Gasphase ausgeschüttet, die Reaktion der Flüssigkeit wird hierdurch stärker alkalisch, d. h.  $p_H$  wird größer. Man kann nun diese Schwierigkeit auf eine der folgenden Weisen aufheben:

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschrift 1910, 30, 317; 1913, 49, 451.