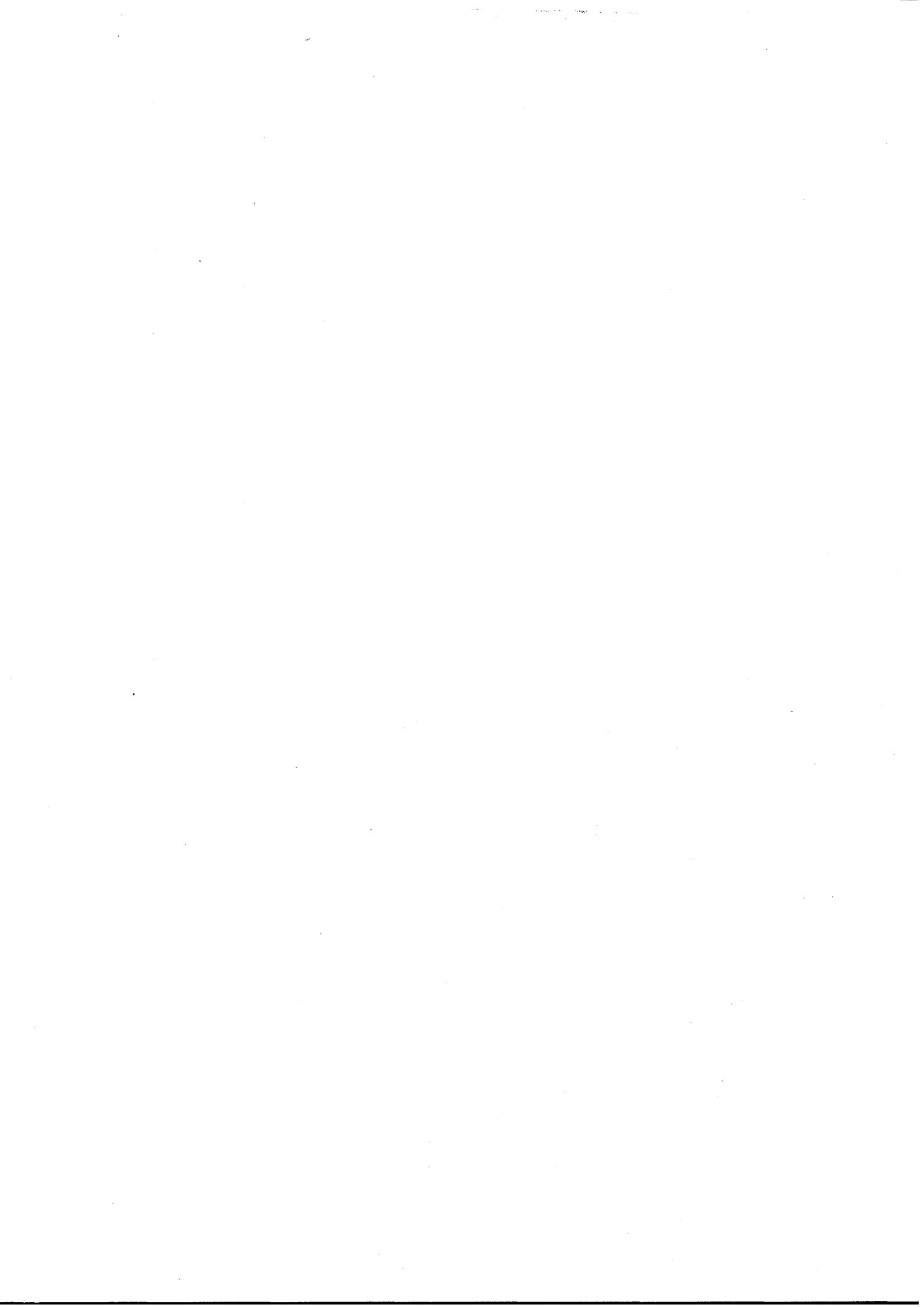


KOHLENSÄURE IN WASSER

**Theoretische Hintergründe zu den
in der Wasseranalytik
verwendeten Parametern**

2. Auflage





KOHLENSÄURE IN WASSER

THEORETISCHE HINTERGRÜNDE ZU DEN IN DER WASSERANALYTIK VERWENDETEN PARAMETERN

2. ergänzte Auflage

BE-086a

Wien, Juni 1997

Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie



Autor:

Gerhard Hobiger

Impressum:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, Juni 1997
Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-352-9

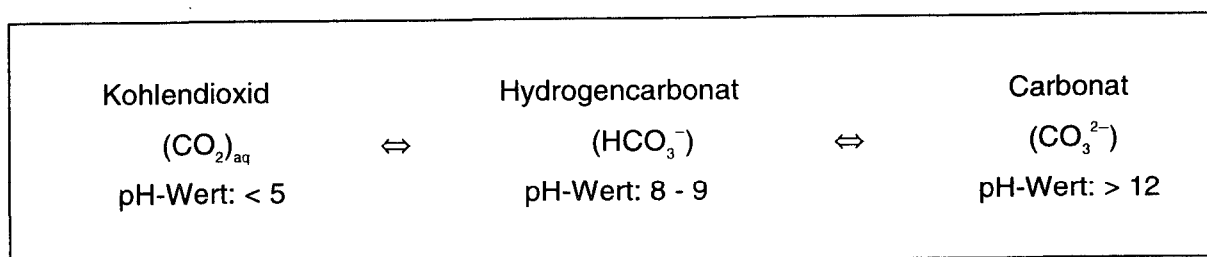
INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
1. ALLGEMEINES	3
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1. Chemische Gleichungen und Dissoziationsstufen	4
2.1.1. Erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure und deren Gleichgewichts- konstante	4
2.1.2. Zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure und deren Gleichgewichts- konstante	5
2.2. Berechnung der Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat aus der Gesamtkonzentration	7
2.2.1. Definition der Gesamtkonzentration	7
2.2.2. Konzentration an gelöstem Kohlendioxid	7
2.2.3. Konzentration an Hydrogencarbonat	9
2.2.4. Konzentration an Carbonat	10
2.2.5. Zusammenstellung der Formeln zur Berechnung der einzelnen Spezies im Kohlensäuregleichgewicht	10
2.3. Berechnung des pH-Wertes, bei dem die Konzentration an Hydrogencarbonat 1 % der Gesamtkonzentration ist	13
2.4. Berechnung des Maximums der Konzentration an Hydrogencarbonat	14
2.5. Berechnung des pH-Wertes, bei dem die Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid und an Hydrogencarbonat gleich sind	16
2.6. Berechnung des pH-Wertes, bei dem die Konzentrationen an Hydrogencarbonat und Carbonat gleich sind	17
2.7. Berechnung des pH-Wertes, bei dem die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid gleich der an Carbonat ist	18
2.8. Temperaturabhängigkeit der beiden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 im Kohlensäuregleichgewicht	19
2.9. Abhängigkeit der beiden Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 von der Ionenstärke	21
3. p-WERT UND m-WERT	22
3.1. m-Wert	22
3.2. p-Wert	25
3.3. Bedeutung des p- und m-Wertes	28
4. SÄURE- UND BASEKAPAZITÄT	30
5. ALKALINITÄT	32
5.1. Gesamtalkalinität oder Alkalinität gegen Methylrot	32
5.2. Zusammengesetzte Alkalinität gegen Phenolphthalein	33
5.3. Carbonatalkalinität	33
6. CARBONATHÄRTE	34
7. ZUSAMMENFASSUNG	36

8.	ANHANG	38
8.1	Umrechnungstabelle von Erdalkali- und Hydrogencarbonat- konzentrationen in deutsche Härtegrade	38
8.2	Berechnung der Carbonathärte aus dem m- und p-Wert.....	38
8.3	Berechnung des m-Wertes aus der Säurekapazität	39
8.3.1	Berechnung der Ionenstärke I eines Wassers	39
8.4	Berechnung des m-Wertes und des p-Wertes aus der Säure- kapazität und der Basekapazität.....	40
8.5	Berechnung des m-Wertes aus der Carbonatalkalinität und des p-Wertes aus der zusammengesetzten Alkalinität.....	40
8.6	Berechnungsbeispiele	41
8.7	Freie, zugehörige und kalkaggressive Kohlensäure	44
9.	LITERATUR.....	45

EINLEITUNG

In Wasser gelöstes Kohlendioxid (CO_2) bildet eine wäßrige Lösung von Kohlensäure (H_2CO_3). Auf Grund der Instabilität der Kohlensäure, findet man im Wasser fast ausschließlich nur gelöstes Kohlendioxid, was im folgenden als $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$ bezeichnet wird. Wird der pH-Wert der Lösung erhöht, so bildet die Kohlensäure im mäßig alkalischen Bereich (pH-Wert ca. 8 - 9) zunächst das Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und im stark alkalischen Bereich (pH-Wert > 12) das Carbonat (CO_3^{2-}). Alle beteiligten Spezies stehen über Dissoziationsgleichgewichte in Verbindung, was in der folgenden, vereinfachten schematischen Darstellung verdeutlicht wird:



Zur Bestimmung der Konzentrationen von gelöstem Kohlendioxid und der Anionen der Kohlensäure dient der m- und der p-Wert. Analytisch erfolgen die Bestimmungen des m- bzw. p-Wertes mit einer Titration des zu untersuchenden Wassers mit Säure oder Base bis zu bestimmten pH-Werten. Im Jahre 1971 wurden diese Titrationsendpunkte als der Säure- bzw. Basenverbrauch in der DEV H 7/8 definiert und als Titrationsendpunkte die pH-Werte 4,3 bzw. 8,2 festgelegt. Mit Hilfe dieser Werte können unter der Annahme, daß sich nur gelöstes Kohlendioxid und die Anionen der Kohlensäure im Wasser befinden, die einzelnen Konzentrationen dieser Spezies direkt berechnet werden. Die Durchführung der Berechnungen werden in der DEV D 8 (1971) erläutert. Sind hingegen zusätzlich zur Kohlensäure und deren Salze noch andere Substanzen vorhanden, so können die einzelnen Konzentrationen nur mit Hilfe allgemeiner mathematischer Formeln und durch die zusätzliche Bestimmung des gesamten anorganischen Kohlenstoffes nach der DEV G 1 (6. Lieferung 1971) berechnet werden. Die allgemeinen mathematischen Formeln sind ebenfalls in der DEV D 8 angeführt und werden in der vorliegenden Arbeit abgeleitet.

Da die Bezeichnungen Säure- und Basenverbrauch als „nicht zutreffend“ empfunden wurden, wurde in der DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) empfohlen, die Begriffe „m- und p-Wert“ nicht mehr zu verwenden und dafür die Säure- bzw. Basekapazität (K_s bzw. K_b) zu verwenden. Unter Säurekapazität versteht die Norm den Säureverbrauch eines Wassers bis zum pH-Wert 4,3 bzw. 8,2 ($K_{s,4,3}$ und $K_{s,8,2}$). Analog dazu wird die Basekapazität als Basenverbrauch eines Wassers bis zu den pH-Werten 4,3 und 8,2 definiert ($K_{b,4,3}$ und $K_{b,8,2}$). Diese vier Kenngrößen zur Charakterisierung von Wasser sind wie bei der Bestimmung des m- bzw. p-Wertes mittels einer Titration des zu untersuchenden Wassers mit Säure oder Base zu bestimmen, wodurch die numerischen Ergebnisse der Säure- bzw. der Basekapazität mit dem m- bzw. p-Wert nahezu identisch sind.

Im Februar 1996 wurden durch das Österreichische Normungsinstitut die beiden Normen ÖNORM EN ISO 9963-1 und ÖNORM EN ISO 9963-2 herausgegeben, in denen der Parameter Alkalinität definiert wird. Unter Alkalinität wird im Rahmen dieser Normen das Reaktionsvermögen eines Wassers mit Wasserstoffionen verstanden. Es wird zwischen Gesamt- (A_T), zusammengesetzter (A_P) und Carbonatalkalinität (A_C) unterschieden. Die Gesamtalkalinität ist der Säureverbrauch eines Wassers bis zum pH-Wert 4,5. Unter zusammengesetzter Alkalinität wird der Säureverbrauch eines Wassers bis zum pH-Wert 8,3 verstanden. Ein Spezialfall ist die Carbonatalkalinität, die den Säureverbrauch bis zum pH-Wert 5,4 angibt, wobei während der Titration das frei werdende Kohlendioxid aus dem zu untersuchenden Wasser entfernt wird.

Ein weiterer Parameter, der in der Wasseranalytik oft verwendet wird und eng mit den bisherigen Parametern im Zusammenhang steht, soll ebenfalls erwähnt werden. Es ist dies die Carbonathärte oder temporäre Wasserhärte. Die Carbonathärte kann mit dem m-Wert, der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 ($K_{S\ 4,3}$) oder der Carbonatalkalinität (A_C) berechnet werden.

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, beschreiben der m- und p-Wert, die Säure- und Basekapazität sowie die Alkalinität die Aufnahmefähigkeit eines Wassers von Wasserstoffionen oder Hydroxidionen bis zu bestimmten pH-Werten. Als Folge davon gibt es zwischen den einzelnen Parametern auch mathematische Beziehungen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten dieser Beziehungen aufgelistet:

Tabelle 1: Beziehungen zwischen m- und p-Wert, Säure- und Basekapazität sowie der Alkalinität

DEV H7/8 (1971)	DIN 38 409 - Teil 7 (1979)	ÖNORM EN ISO 9963-1/-2 (1996)
+m-Wert	$K_{S\ 4,3} \approx +m\text{-Wert}$	A_T
+p-Wert	$K_{S\ 8,2} = +p\text{-Wert}$	A_P
-m-Wert	$K_{B\ 4,3} = -m\text{-Wert}$	$A_C \approx +m\text{-Wert}$
-p-Wert	$K_{B\ 8,2} \approx -p\text{-Wert}$	

Ziel dieser Arbeit ist es, die theoretischen Hintergründe der einzelnen Parameter zu erklären und dadurch die Zusammenhänge zwischen den Parametern verständlich zu machen. In weiterer Folge soll die Auswahl von bestimmten Parametern zur Beantwortung von speziellen Fragestellungen erleichtert werden.

1. ALLGEMEINES

Eine ausführliche Darstellung der allgemeinen Theorie über Säuren und Basen findet sich in dem Buch „pH-Wert-Berechnungen“ (BLIEFERT, 1978). Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf den Spezialfall der Kohlensäure näher eingegangen werden.

Bei den folgenden mathematischen Formeln werden wegen der einfacheren Darstellung die Ladungen von den Anionen Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) weggelassen.

In den Ableitungen wurden ausschließlich molare Konzentrationen (mol/l) verwendet und sind in eckigen Klammern geschrieben, z.B. [....].

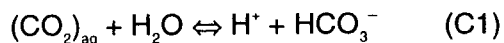
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Löst man Kohlendioxid in Wasser, so entsteht zunächst eine lockere Additionsverbindung (hydratisiertes Kohlendioxid) $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$ mit Wasser, die weiter zur Kohlensäure (H_2CO_3 oder $(\text{HO})_2\text{C}=\text{O}$) reagiert. Formal kann man daher das Kohlendioxid als Anhydrid der Kohlensäure ansprechen. Da die Kohlensäure selbst nicht stabil ist, liegen nur etwa 0,1 % des hydratisierten Kohlendioxids als Kohlensäure vor. Daher wird in den chemischen Gleichgewichtskonstanten nicht die Aktivität der Kohlensäure, sondern die Aktivität des hydratisierten Kohlendioxids verwendet. Die Kohlensäure ist eine mittelstarke Säure. In wäßriger Lösung resultiert jedoch durch die Instabilität der Kohlensäure eine wesentlich geringere Säurestärke. Da die Kohlensäure eine zweibasige Säure ist, existieren zwei Reihen von Salzen und zwei Dissoziationsgleichgewichte. Wird ein Wasserstoff durch ein Metallatom ersetzt, so erhält man die unter dem Namen Hydrogencarbonate (veraltet Bicarbonate) bekannten Verbindungen, werden beide Wasserstoffe durch Metalle ersetzt, so bekommt man die Carbonate. Bis auf wenige Ausnahmen, wie z. B. Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), sind die Hydrogencarbonate leichter löslich als die entsprechenden Carbonate.

2.1. CHEMISCHE GLEICHUNGEN UND DISSOZIATIONSSTUFEN

2.1.1. Die erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure und deren Gleichgewichtskonstante

Die chemische Gleichung für die 1. Dissoziationsstufe lautet:



Wie oben bereits erklärt, wird in den Gleichungen nicht die Kohlensäure direkt angeschrieben, sondern die lockere Additionsverbindung des Kohlendioxids mit Wasser $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$. Wegen der einfacheren Darstellung der mathematischen Formeln, wird der Index aq in den folgenden Ableitungen weggelassen.

Da das bei der Reaktion beteiligte Wasser als konstant angesehen werden kann, kann es in die Gleichgewichtskonstante aufgenommen werden, woraus folgende Gleichung für die Gleichgewichtskonstante folgt:

$$K_1 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

K_1 wird allgemein als Säurekonstante der ersten Dissoziationsstufe bezeichnet.

In Gl. (1) wurden für die Bildung der Gleichgewichtskonstante die entsprechenden Aktivitäten eingesetzt. Zwischen den Aktivitäten und Konzentrationen besteht folgender Zusammenhang:

$$a_{HCO_3} = [HCO_3]f_{HCO_3} \quad (1a)$$

$$a_{CO_2} = [CO_2]f_{CO_2} \quad (1b)$$

Die Faktoren f_i sind die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies. Setzt man die Gln. (1a) und (1b) in Gl. (1) ein, so erhält man:

$$K_1 = \frac{[HCO_3]f_{HCO_3}a_{H^+}}{[CO_2]f_{CO_2}} \quad (2)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten nur von der Ionenstärke des Wassers abhängen, können sie zu einem Aktivitätskoeffizienten f_1 zusammengefaßt werden:

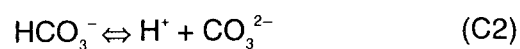
$$f_1 = \frac{f_{HCO_3}}{f_{CO_2}} \quad (3)$$

Somit ergibt sich für die Gl. (1):

$$K_1 = \frac{[HCO_3]a_{H^+}f_1}{[CO_2]} \quad (4)$$

2.1.2. Die zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure und deren Gleichgewichtskonstante

Die chemische Gleichung für die 2. Dissoziationsstufe lautet:



wodurch sich folgende zugehörige Gleichgewichtskonstante ergibt:

$$K_2 = \frac{a_{H^+} a_{CO_3}}{a_{HCO_3}} \quad (5)$$

Analog zur Säurekonstante der ersten Dissoziationsstufe wird K_2 allgemein als Säurekonstante der zweiten Dissoziationsstufe bezeichnet. Auch hier wurden wieder zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante die Aktivitäten der einzelnen Spezies eingesetzt. Analog zu den Gln. (1a) und (1b) gilt für das Carbonation folgende Beziehung:

$$a_{CO_3} = [CO_3] f_{CO_3} \quad (5a)$$

f_{CO_3} ... Aktivitätskoeffizient für das Carbonation.

Setzt man wieder die Gln. (1a) und (5a) in Gl. (5) ein, so ergibt sich:

$$K_2 = \frac{[CO_3] f_{CO_3} a_{H^+}}{[HCO_3] f_{HCO_3}} \quad (6)$$

Auch hier können die Aktivitätskoeffizienten zu f_2 zusammengefaßt werden, sodaß sich für Gl. (5) folgendes ergibt:

$$K_2 = \frac{a_{H^+} [CO_3] f_2}{[HCO_3]} \quad (7)$$

Mit den zusammengesetzten Aktivitätskoeffizienten:

$$f_2 = \frac{f_{CO_3}}{f_{HCO_3}} \quad (8)$$

2.2. BERECHNUNG DER KONZENTRATIONEN AN GELÖSTEM KOHLENDIOXID [CO₂], HYDROGENCARBONAT [HCO₃] UND CARBONAT [CO₃] AUS DER GESAMTKONZENTRATION Q_c

2.2.1. Definition der Gesamtkonzentration Q_c

Die Gesamtkonzentration Q_c wird, laut DEV D 8 (6. Lieferung, 1971), als Summe der molaren Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid [CO₂], Hydrogencarbonat- [HCO₃] und Carbonationen [CO₃] definiert. Q_c wird auch als „Anorganischer Kohlenstoff“ bezeichnet (DEV G 1 (6. Lieferung, 1971)).

$$Q_c = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3] + [\text{CO}_3] \quad (= [\text{CO}_2]_{\text{Ges}} = [\text{HCO}_3]_{\text{Ges}} = [\text{CO}_3]_{\text{Ges}}) \quad (9)$$

Gl. (9) entspricht der Massenbilanz des Kohlendioxidgleichgewichtes.

2.2.2. Konzentration an gelöstem Kohlendioxid [CO₂]

Aus den Gln. (4) und (7) ergibt sich eine weitere Konstante:

$$K_3 = K_1 K_2 = \frac{[\text{CO}_3] a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2}{[\text{CO}_2]} \quad (10)$$

Daraus erhält man für das Verhältnis der Konzentrationen von Carbonat [CO₃] und gelöstem Kohlendioxid [CO₂]:

$$\frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2} = \frac{[\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} \quad (11)$$

Für die Konzentration an Carbonationen ergibt sich daher:

$$\frac{K_1 K_2 [\text{CO}_2]}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2} = [\text{CO}_3] \quad (12)$$

Wird Gl. (12) in Gl. (9) eingesetzt folgt:

$$Q_c = [CO_2] + [HCO_3] + \frac{K_1 K_2 [CO_2]}{a_{H^+}^2 f_1 f_2} \quad (13)$$

Aus Gl. (4) folgt für die Konzentration an Hydrogencarbonat $[HCO_3]$:

$$[HCO_3] = \frac{K_1 [CO_2]}{a_{H^+} f_1} \quad (4a)$$

Durch Einsetzen der Gl. (4a) in Gl. (13) ergibt sich:

$$Q_c = [CO_2] + \frac{K_1 [CO_2]}{a_{H^+} f_1} + \frac{K_1 K_2 [CO_2]}{a_{H^+}^2 f_1 f_2} \quad (14)$$

Daraus folgt weiter:

$$Q_c = [CO_2] \left(1 + \frac{K_1}{a_{H^+} f_1} + \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2 f_1 f_2} \right) \quad (15)$$

Umgeformt ergibt sich:

$$[CO_2] = \frac{Q_c}{1 + \frac{K_1}{a_{H^+} f_1} + \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2 f_1 f_2}} \quad (16)$$

Anders angeschrieben lautet Gl. (16):

$$[CO_2] = \frac{f_1 f_2 a_{H^+}^2 Qc}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (17)$$

2.2.3. Konzentration an Hydrogencarbonat $[HCO_3^-]$

Aus Gl. (4) und Gl. (17) folgt:

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] (a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2)}{a_{H^+} f_2 Qc} \quad (18)$$

Für die Hydrogencarbonatkonzentration ergibt sich daher:

$$[HCO_3^-] = \frac{a_{H^+} K_1 f_2 Qc}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (19)$$

Umgeformt lautet Gl. (19):

$$[HCO_3^-] = \frac{Qc}{\frac{a_{H^+} f_1}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{a_{H^+} f_2}} \quad (20)$$

2.2.4. Konzentration an Carbonat [CO_3]

Wird Gl. (17) in Gl. (11) eingesetzt, folgt:

$$K_1 K_2 = \frac{[CO_3](a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2)}{Q_c} \quad (21)$$

Für die Carbonationenkonzentration ergibt sich durch Umformen:

$$[CO_3] = \frac{K_1 K_2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (22)$$

Oder anders angeschrieben:

$$[CO_3] = \frac{Q_c}{\frac{a_{H^+}^2 f_1 f_2}{K_1 K_2} + \frac{f_2 a_{H^+}}{K_2} + 1} \quad (23)$$

2.2.5. Zusammenstellung der Formeln zur Berechnung der einzelnen Spezies im Kohlensäuregleichgewicht

Konzentration an gelöstem Kohlendioxid [CO_2]

$$[CO_2] = \frac{Q_c}{1 + \frac{K_1}{a_{H^+} f_1} + \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2 f_1 f_2}} \quad (16)$$

bzw.

$$[CO_2] = \frac{f_1 f_2 a_{H^+}^2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (17)$$

Konzentration an Hydrogencarbonat [HCO_3^-]

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Q_c}{\frac{a_{\text{H}^+} f_1}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+} f_2}} \quad (20)$$

bzw.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{a_{\text{H}^+} K_1 f_2 Q_c}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2} \quad (19)$$

Konzentration an Carbonat [CO_3^{2-}]

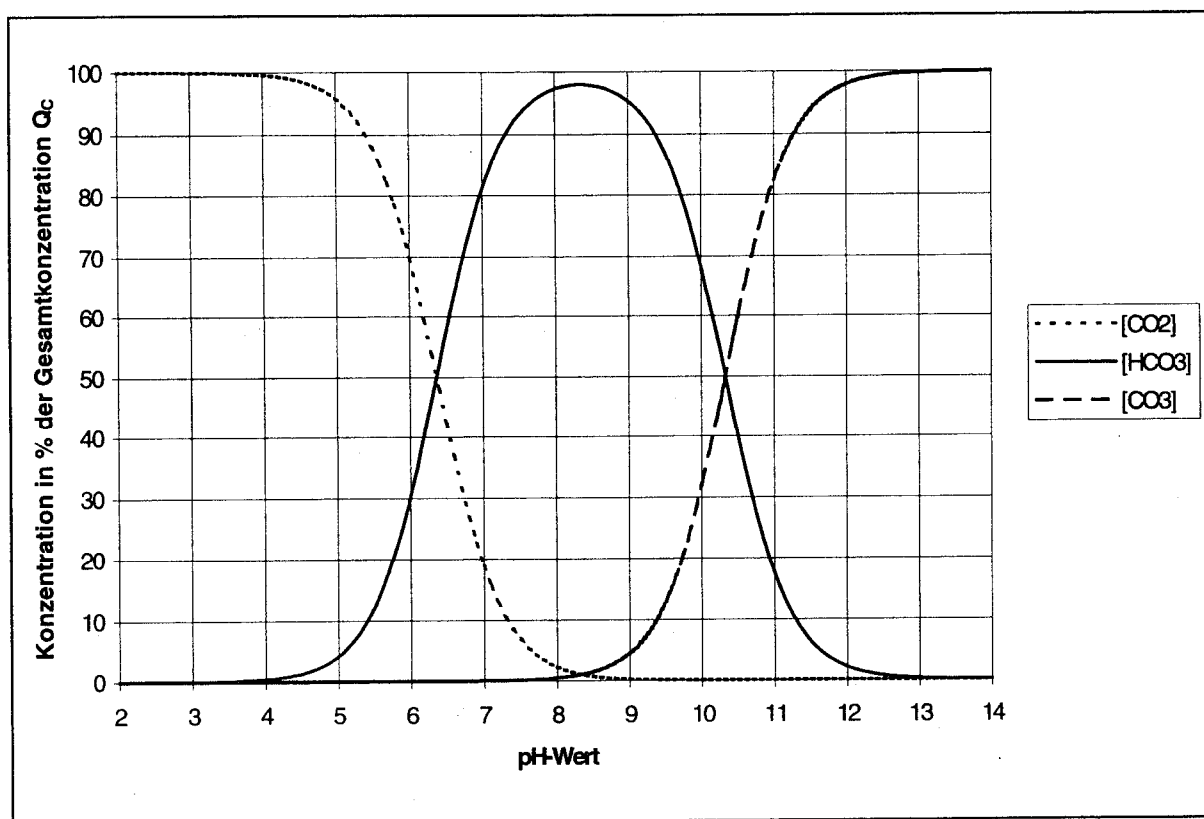
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{Q_c}{\frac{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2}{K_1 K_2} + \frac{f_2 a_{\text{H}^+}}{K_2} + 1} \quad (23)$$

bzw.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 Q_c}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2} \quad (22)$$

In der folgenden Abbildung sind die Gln. (17, 19 und 22) für die Temperatur von 25 °C graphisch dargestellt. Als Vereinfachung wurden ideale Bedingungen (d. h. $f_i = 1$) angenommen. Weiters wurden die einzelnen Konzentrationen auf die Gesamtkonzentration Q_c bezogen und in % angegeben.

Abbildung 1: Abhängigkeit der Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid [CO_2], Hydrogencarbonat [HCO_3^-] und Carbonat [CO_3^{2-}] bezogen auf die Gesamtkonzentration Q_c in % vom pH-Wert bei 25 °C und unter idealen Bedingungen ($f_i = 1$)



2.3. BERECHNUNG DES pH-WERTES, BEI DEM DIE KONZENTRATION AN HYDROGENCARBONAT $[HCO_3^-]$ 1% DER GESAMTKONZENTRATION Q_c IST

Dieser pH-Wert wird in der DEV H 7/8 (6. Lieferung, 1971) als Endpunkt der Bestimmung des Säureverbrauchs herangezogen. Bei diesem pH-Wert liegt 1% der Gesamtkonzentration Q_c als Hydrogencarbonat vor.

Es gilt also:

$$\frac{[HCO_3^-]}{Q_c} = 0,01 \quad (24)$$

Mit Gl. (19) folgt daher:

$$\frac{[HCO_3^-]}{Q_c} = 0,01 = \frac{a_{H^+} K_1 f_2}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (25)$$

Daraus ergibt sich folgende quadratische Gleichung in a_{H^+} :

$$0,01 f_1 f_2 a_{H^+}^2 + 0,01 K_1 f_2 a_{H^+} + 0,01 K_1 K_2 = K_1 f_2 a_{H^+} \quad (26)$$

bzw.

$$a_{H^+}^2 - \frac{99 K_1}{f_1} a_{H^+} + \frac{K_1 K_2}{f_1 f_2} = 0 \quad (27)$$

Für die Wasserstoffionenaktivität erhält man daraus:

$$(a_{H^+})_{1,2} = \frac{99 K_1}{2 f_1} \pm \sqrt{\left(\frac{99 K_1}{2 f_1}\right)^2 - \frac{K_1 K_2}{f_1 f_2}} \quad (28)$$

Die Definition des pH-Wertes lautet:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (29)$$

Setzt man Gl.(28) in die Definitionsgleichung des pH-Wertes (Gl. (29)) ein, ergibt sich folgende Gleichung:

$$(pH)_{1,2} = -\lg \left(\frac{99K_1}{2f_1} \pm \sqrt{\left(\frac{99K_1}{2f_1} \right)^2 - \frac{K_1K_2}{f_1f_2}} \right) \quad (28a)$$

Auf Grund der quadratischen Form von Gl. (27) sind zwei pH-Werte möglich, bei denen die Hydrogencarbonatkonzentration 1% der Gesamtkonzentration ist. Die Bedeutung dieses Sachverhaltes wird bei der Besprechung des m-Wertes erklärt.

2.4. BERECHNUNG DES MAXIMUMS DER KONZENTRATION AN HYDROGENCARBONAT $[HCO_3^-]$

Zur Berechnung der maximalen Konzentration der Hydrogencarbonationen wird die erste Ableitung der Gl. (19) Null gesetzt.

Anmerkung: Dieselbe Ableitung gilt auch für die auf die Gesamtkonzentration bezogene Hydrogencarbonatkonzentration $[HCO_3^-]/Q_c$.

Gl. (19) lautet:

$$[HCO_3^-] = \frac{a_{H^+} K_1 f_2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (19)$$

Für die erste Ableitung folgt:

$$\frac{d[HCO_3^-]}{d(a_{H^+})} = \frac{K_1 f_2 Q_c (a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2) - a_{H^+} K_1 f_2 Q_c (2a_{H^+} f_1 f_2 + K_1 f_2)}{(a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2)^2} \quad (30)$$

Nach Ausmultiplizieren und Umformen erhält man:

$$\frac{d[\text{HCO}_3]}{d(a_{\text{H}^+})} = \frac{-a_{\text{H}^+}^2 K_1 f_2^2 f_1 Q_c + K_1^2 K_2 f_2 Q_c}{(a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2)^2} \quad (31)$$

Der Extremwert ergibt sich durch Nullsetzen von Gl. (31), was dann erfüllt ist, wenn der Zähler Null wird. Es ergibt sich daher folgende Beziehung für den Extremwert:

$$-a_{\text{H}^+}^2 K_1 f_2^2 f_1 Q_c + K_1^2 K_2 f_2 Q_c = 0 \quad (32)$$

Nach Kürzen folgt:

$$-a_{\text{H}^+}^2 f_2 f_1 + K_1 K_2 = 0 \quad (33)$$

Für die Wasserstoffionenaktivität erhält man:

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{f_1 f_2}} \quad (34)$$

Analog zum pH-Wert werden die negativen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten (Säurekonstanten) K_1 , K_2 und K_3 als pK_1 , pK_2 und pK_3 definiert:

$$pK_1 = -\lg K_1 \quad (35)$$

$$pK_2 = -\lg K_2 \quad (36)$$

$$pK_3 = -\lg K_3 \quad (37)$$

Aus den Gln. (35 - 36) und Gl. (10) folgt:

$$pK_3 = pK_1 + pK_2 \quad (38)$$

Mit den Gln. (34), (35), (36) und (38) ergibt sich für Gl. (33):

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} + \frac{\lg f_1 + \lg f_2}{2} = \frac{pK_3}{2} + \frac{\lg f_1 + \lg f_2}{2} \quad (39)$$

Dieser pH-Wert wird auch als isoelektrischer Punkt bezeichnet.

Der pH-Wert des Maximums der Hydrogencarbonatkonzentration ist nur von den Säurekonstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure und über die Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke der Lösung abhängig und wird auch als isoelektrischer Punkt bezeichnet.

2.5. BERECHNUNG DES pH-WERTES, BEI DEM DIE KONZENTRATIONEN AN GELÖSTEM KOHLENDIOXID [CO₂] UND AN HYDROGEN-CARBONAT [HCO₃] GLEICH SIND

Die Berechnung des dazugehörigen pH-Wertes erfolgt durch Gleichsetzen der Gln. (17) und (19):

$$\frac{f_1 f_2 a_{H^+}^2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} = \frac{K_1 a_{H^+} f_2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (40)$$

nach Kürzen folgt:

$$a_{H^+} = \frac{K_1}{f_1} \quad (41)$$

Setzt man die Definitionsgleichungen für den pH-Wert (Gl. (29)) und den pK₁-Wert (Gl. (35)) ein, so erhält man:

$$pH = pK_1 + \lg f_1 \quad (42)$$

Anmerkung: Da in Gl. (40) durch Q_c gekürzt wird, gilt das Ergebnis auch für die auf die Gesamtkonzentration Q_c bezogenen Funktionen [CO₂]/Q_c und [HCO₃]/Q_c.

Dieser pH-Wert entspricht in guter Näherung der maximalen Pufferkapazität des Systemes der 1. Dissoziationsstufe. (Näheres zur genauen Definition der Pufferkapazität und deren Berechnung siehe (BLIEFERT, 1978))

Der pH-Wert, bei dem die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid $[CO_2]$ und an Hydrogencarbonat $[HCO_3^-]$ gleich sind, ist nur von der Säurekonstante der 1. Dissoziationsstufe sowie vom Aktivitätskoeffizient f_1 , also der Ionenstärke des zu untersuchenden Wassers, abhängig. Er ist in guter Näherung gleichzusetzen mit der maximalen Pufferkapazität des Systemes der 1. Dissoziationsstufe.

2.6. BERECHNUNG DES pH-WERTES, BEI DEM DIE KONZENTRATIONEN AN HYDROGENCARBONAT $[HCO_3^-]$ UND CARBONAT $[CO_3^{2-}]$ GLEICH SIND

In diesem Fall müssen die Gln. (19) und (22) gleichgesetzt werden:

$$\frac{a_{H^+} K_1 f_2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} = \frac{K_1 K_2 Q_c}{a_{H^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (43)$$

Nach Kürzen folgt:

$$a_{H^+} = \frac{K_2}{f_2} \quad (44)$$

Nach Berücksichtigung der Definitionsgleichungen für den pH-Wert (Gl. (29)) und den pK_2 -Wert (Gl. (36)):

$$pH = pK_2 + \lg f_2 \quad (45)$$

Anmerkung: Da in Gl. (43) durch Q_c gekürzt wird, gilt das Ergebnis auch für die auf die Gesamtkonzentration Q_c bezogenen Funktionen $[HCO_3^-]/Q_c$ und $[CO_3^{2-}]/Q_c$.

Dieser pH-Wert entspricht in guter Näherung der maximalen Pufferkapazität der 2. Dissoziationsstufe (siehe auch (BLIEFERT, 1978)).

Der pH-Wert, bei dem die Konzentration an Hydrogencarbonat [HCO_3^-] und an Carbonat [CO_3^{2-}] gleich sind, ist nur von der Säurekonstante der 2. Dissoziationsstufe sowie vom Aktivitätskoeffizient f_2 , also der Ionenstärke des zu untersuchenden Wassers, abhängig. Er ist in guter Näherung gleichzusetzen mit der maximalen Pufferkapazität des Systemes der 2. Dissoziationsstufe.

2.7. BERECHNUNG DES pH-WERTES, BEI DEM DIE KONZENTRATION AN GELÖSTEM KOHLENDIOXID [CO_2] GLEICH DER AN CARBONAT [CO_3^{2-}] IST

Dazu wird Gl. (17) und Gl. (22) gleichgesetzt:

$$\frac{f_1 f_2 a_{\text{H}^+}^2 Q_c}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2} = \frac{K_1 K_2 Q_c}{a_{\text{H}^+}^2 f_1 f_2 + K_1 f_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2} \quad (46)$$

Nach Kürzen ergibt sich:

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{f_1 f_2}} \quad (47)$$

Gl. (47) ist identisch mit der Gl. (33) woraus sich für den pH-Wert wieder die Gl. (39) ergibt:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} + \frac{\lg f_1 + \lg f_2}{2} = \frac{\text{p}K_3}{2} + \frac{\lg f_1 + \lg f_2}{2} \quad (39)$$

Anmerkung: Da in Gl. (46) durch Q_c gekürzt wird, gilt das Ergebnis auch für die auf die Gesamtkonzentration Q_c bezogenen Funktionen $\frac{[\text{HCO}_2^-]}{Q_c}$ und $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{Q_c}$.

Es folgt daher folgende Aussage:

Die maximale Konzentration an Hydrogencarbonat $[\text{HCO}_3^-]$ liegt genau beim gleichen pH-Wert vor, bei dem die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid $[\text{CO}_2]$ gleich der Konzentration an Carbonat $[\text{CO}_3^{2-}]$ ist.

2.8. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER BEIDEN GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K_1 UND K_2 IM KOHLensäUREGLEICHGEWICHT

Wie alle thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten sind auch die beiden Säurekonstanten K_1 und K_2 des Kohläensäuregleichgewichtes temperaturabhängig.

Im Gegensatz zur DEV D 8, in der nur für einige ausgewählte Temperaturen numerische Werte für K_1 und K_2 angegeben sind, werden in der Norm DIN 38 404 - Teil 10 (Mai 1979) neben den numerischen Zahlenwerten auch allgemeine mathematische Beziehungen für die Logarithmen der beiden Säurekonstanten K_1 und K_2 mit der Temperatur angegeben. Sie lauten:

$$\lg K_1 = -17052 / T - 215,21 * \lg T + 0,12675 * T + 545,56 \quad (48)$$

$$\lg K_2 = -2902,39 / T - 0,02379 * T + 6,498 \quad (49)$$

T ... absolute Temperatur

Der Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur und Celsiusskala lautet:

$$T = t + 273,15 \quad (50)$$

wobei t in Celsiusgraden anzugeben ist.

Wird Gl. (50) in Gl. (48) Gl. (49) eingesetzt so ergibt sich:

$$\lg K_1 = -17052 / (t + 273,15) - 215,21 * \lg(t + 273,15) + 0,12675(t + 273,15) + 545,56 \quad (48a)$$

$$\lg K_2 = -2902,39 / (t + 273,15) - 0,02379(t + 273,15) + 6,498 \quad (49a)$$

t ... Temperatur in °C

In den beiden anschließenden Abbildungen sind die Gln. (48a) und (49a) graphisch dargestellt:

Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit von $pK_1 (= -\log K_1)$

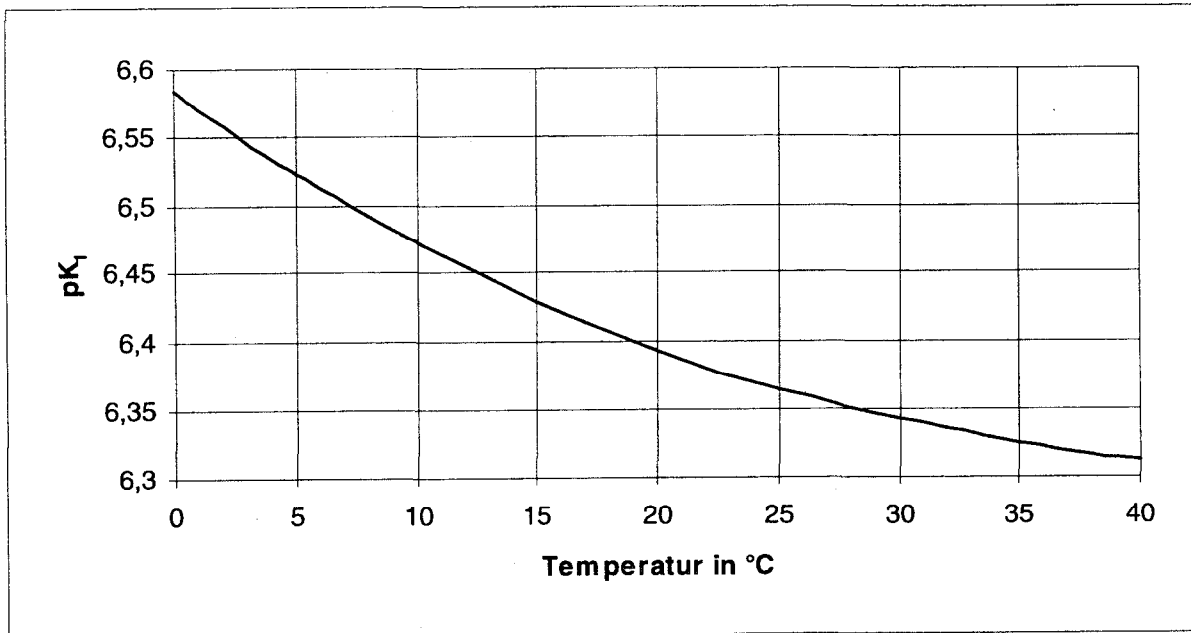
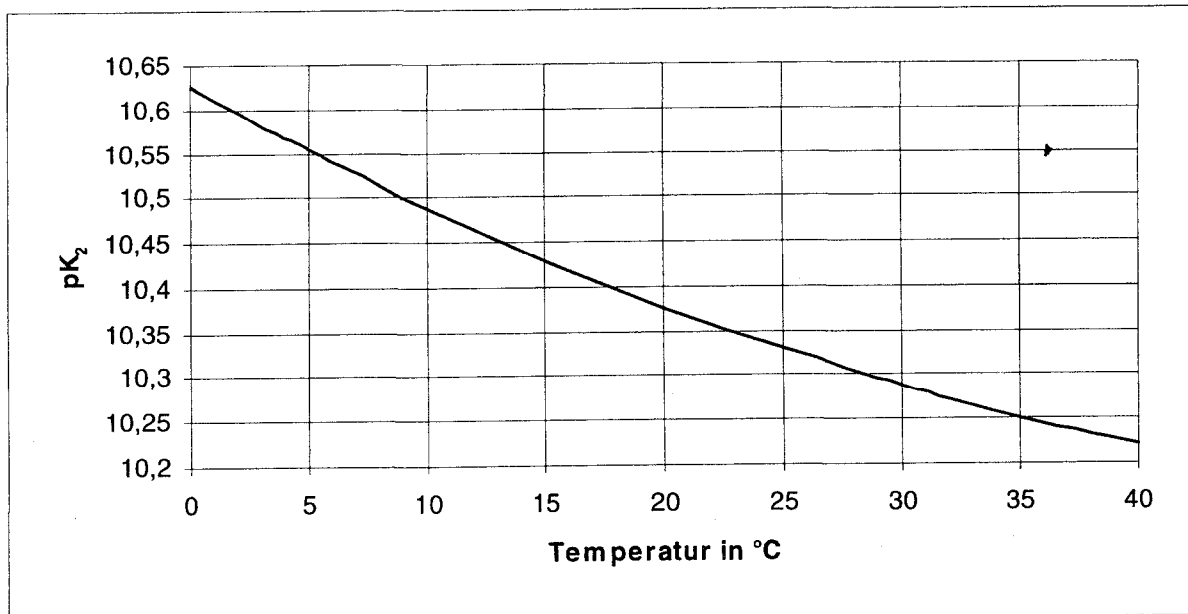


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit von $pK_2 (= -\log K_2)$



2.9. ABHÄNGIGKEIT DER BEIDEN AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN f_1 UND f_2 VON DER IONENSTÄRKE

In der DEV D 8 (6. Lieferung, 1971) werden die Aktivitätskoeffizienten nur für Wässer mit niedriger und hoher elektrischer Leitfähigkeit ($< 200 \mu\text{S/cm}$ bzw. $> 1000 \mu\text{S/cm}$) angegeben. Mathematische Beziehungen zwischen den Aktivitätskoeffizienten und der Ionenstärke werden in der Norm DIN 38 404 - Teil 10 (Mai 1979) angeführt, die wie folgt lauten:

$$\lg f_1 = \frac{-0,5\sqrt{\mu}}{31,6 + 1,4\sqrt{\mu}} \quad (51)$$

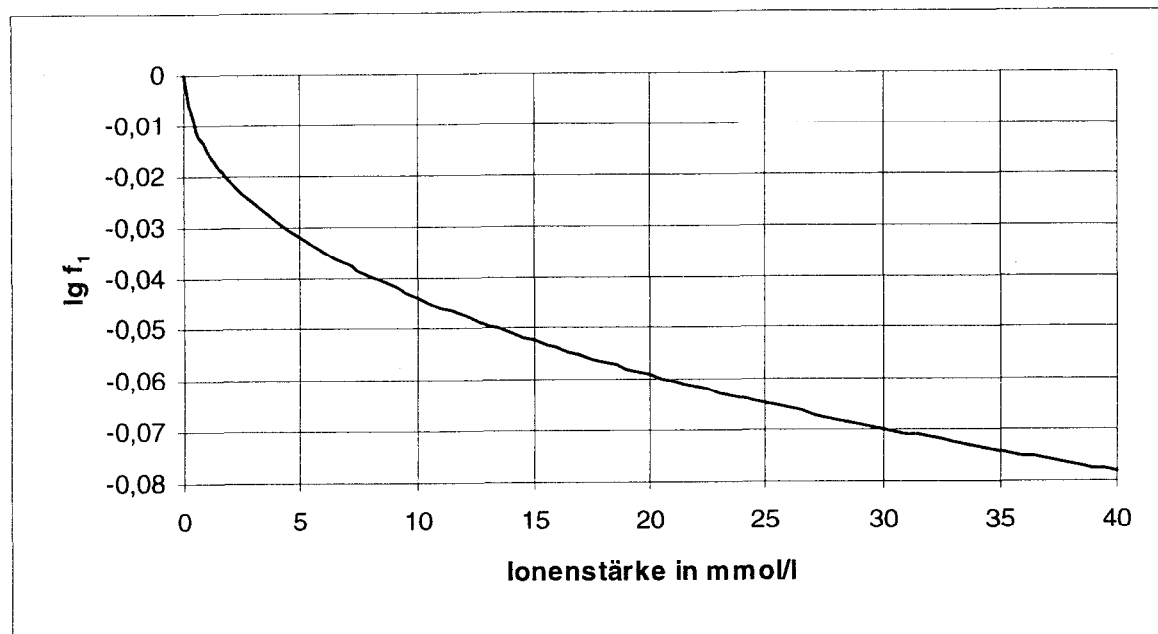
$$\lg f_2 = 3 \lg f_1 \quad (52)$$

μ Ionenstärke der Lösung

f_1, f_2 ... Aktivitätskoeffizienten (Gln. (3) und (8))

Gl. (51) ist in der folgenden Abbildung graphisch dargestellt:

Abbildung 4: Abhängigkeit des Logarithmus vom Aktivitätskoeffizienten f_1 von der Ionenstärke:



3. p-WERT UND m-WERT

Zur Charakterisierung eines Wassers kann der Säure- und Basenverbrauch ermittelt werden. Aus diesen Kenngrößen, die mit Hilfe einer Titration mit Säure bzw. Base bestimmt werden, leiten sich der m-Wert und der p-Wert ab. Diese Werte sind in der DEV H 7/8 (6. Lieferung, 1971) definiert. Als Grundlage für die Definitionen dient das chemische Gleichgewicht der Kohlensäure, da sie in den natürlichen Wässern als häufigste Säure anwesend ist. Wie später gezeigt wird, liegt der pH-Wert des Endpunktes der Titration zur Bestimmung des m-Wertes je nach Temperatur und Ionenstärke des Wassers im pH-Bereich zwischen 4 und 5 und der Endpunkt der Titration zur Bestimmung des p-Wertes zwischen 8 und 9. Zur Erkennung dieser pH-Werte bei Titrationen können als Indikatoren **Methylorange** (Umschlagsbereich : 3,1 - 4,4), daher **m-Wert**, und **Phenolphthalein** (Umschlagsbereich: 8,2 - 9,8), daher **p-Wert**, verwendet werden. Die Vorzeichen dieser Werte werden so vereinbart, daß bei Verwendung von Säure ein positives und bei Verwendung von Base ein negatives Vorzeichen zu vergeben ist. Es gibt daher positive und negative m- und p-Werte. Folgende Tabelle soll das illustrieren:

Tabelle 2: Vorzeichen des m- bzw. p-Wertes in Abhängigkeit des pH-Wertes des zu untersuchenden Wassers

pH-Wert des Wassers	m-Wert	p-Wert
< 4,3	< 0	< 0
4,3	0	< 0
4,3 < pH-Wert des Wassers < 8,2	> 0	< 0
8,2	> 0	0
> 8,2	> 0	> 0

3.1. m-WERT

Für den Endpunkt der Titration zur Bestimmung des m-Wertes wird der pH-Wert (im sauren Bereich) definiert, bei dem die Konzentration an Hydrogencarbonat [HCO_3^-] 1% der Gesamtkonzentration Q_c ist. Q_c ist durch die Gl. (9) im Kapitel 2.2. definiert. Die Berechnung des durch diese Definition festgelegten pH-Wertes kann mit Hilfe von Gl. (28a) durchgeführt werden.

Gl. (28a) lautet:

$$(pH)_{1,2} = -\lg \left(\frac{99K_1}{2f_1} \pm \sqrt{\left(\frac{99K_1}{2f_1} \right)^2 - \frac{K_1K_2}{f_1f_2}} \right) \quad (28a)$$

Abbildung 6: 3D-Graphik der Abhängigkeit des endpunktes der Titration zur Bestimmung des m-Wertes von der Temperatur und der Ionenstärke

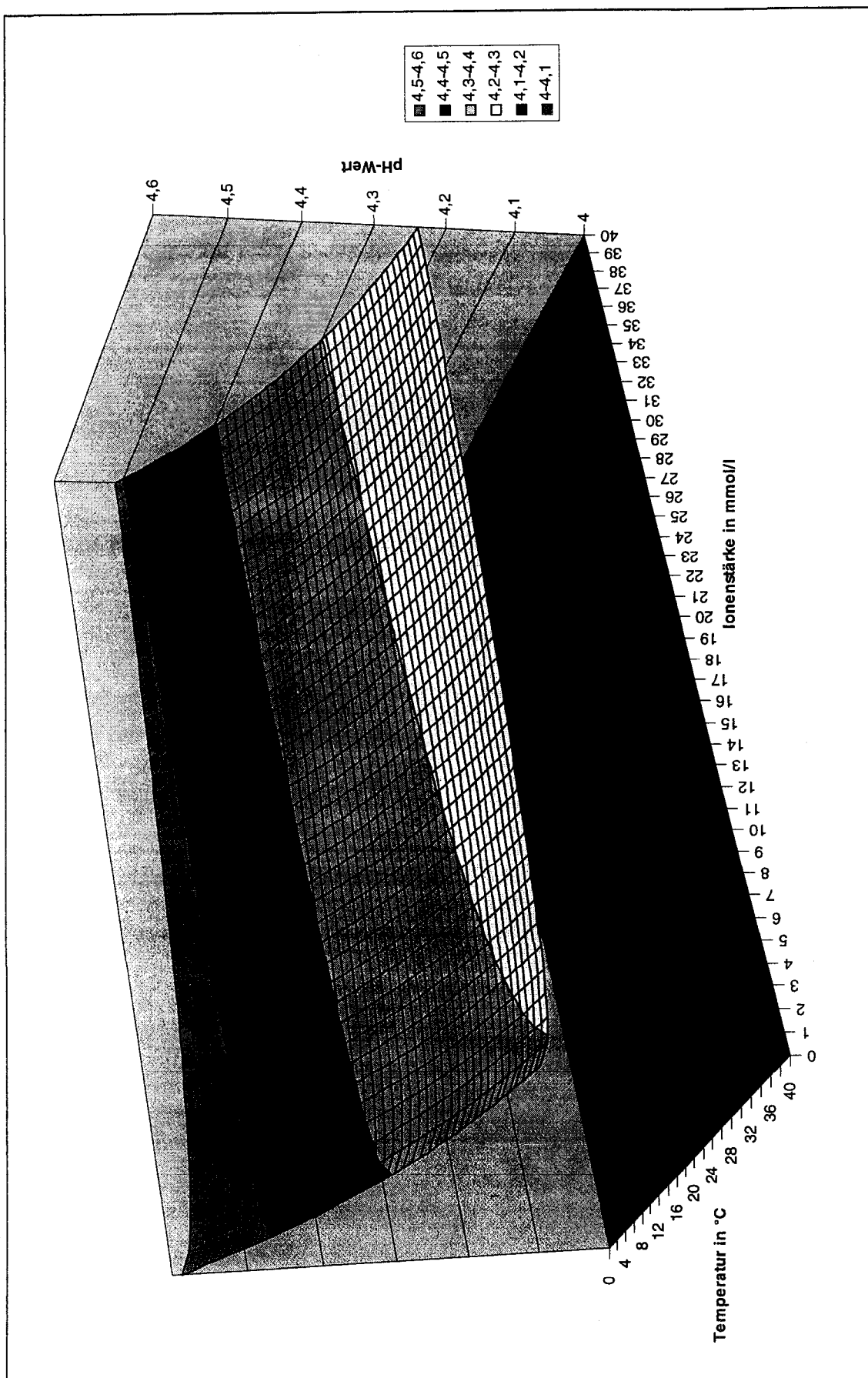
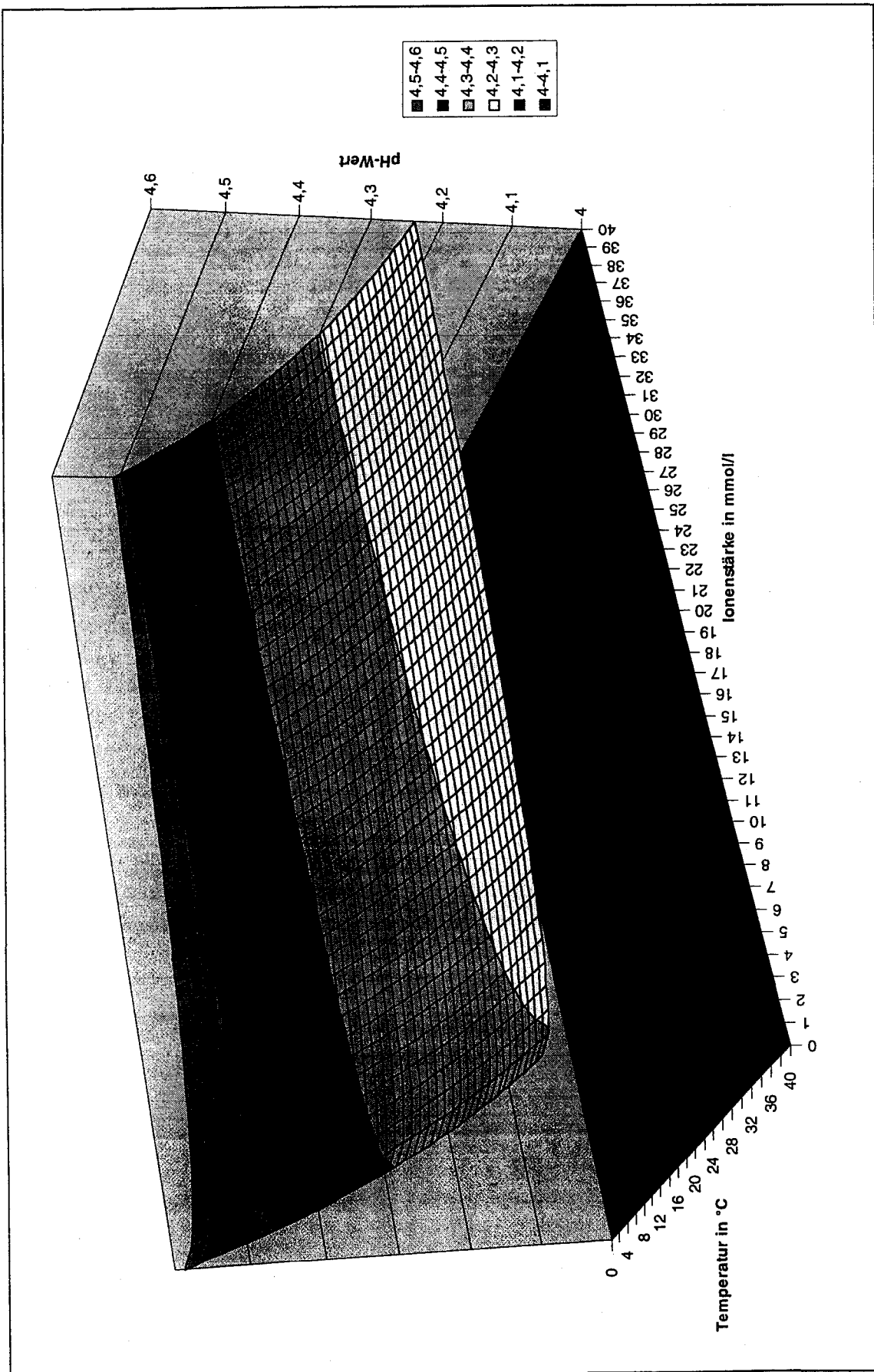


Abbildung 6: 3D-Graphik der Abhängigkeit des endpunktes der Titration zur Bestimmung des m-Wertes von der Temperatur und der Ionenstärke



Aus dem bisher Gesagten folgt, daß für jede Wasseruntersuchung der pH-Wert des Endpunktes bei der Bestimmung des m-Wertes neu berechnet werden müßte. Um eine Einheitlichkeit bei den Bestimmungen der m-Werte und daraus folgend vergleichbare m-Werte zu erhalten, wurde in der DEV H 7/8 (6. Lieferung, 1971) als Endpunkt bei der Bestimmung des m-Wertes ein pH-Wert von 4,3 definiert.

Anmerkung: In der DEV H 7/8 wird von dem Wert, der sich unmittelbar aus der Titration ergibt, noch zusätzlich der Wert 0,05 mmol a_{H^+}/l ($= 5 \cdot 10^{-5}$ mol a_{H^+}/l) abgezogen, der dem Säureverbrauch von reinem Wasser bis zum pH-Wert 4,3 entspricht. Die Aktivität von 0,05 mmol/l an Wasserstoffionen ergibt sich aus der Differenz der Wasserstoffionenaktivität vom Neutralpunkt (pH = 7) zum pH-Wert des Endpunktes (pH = 4,3) :

$$10^{-4,3} - 10^{-7} = 5,00 \cdot 10^{-5}$$

3.2. p-WERT

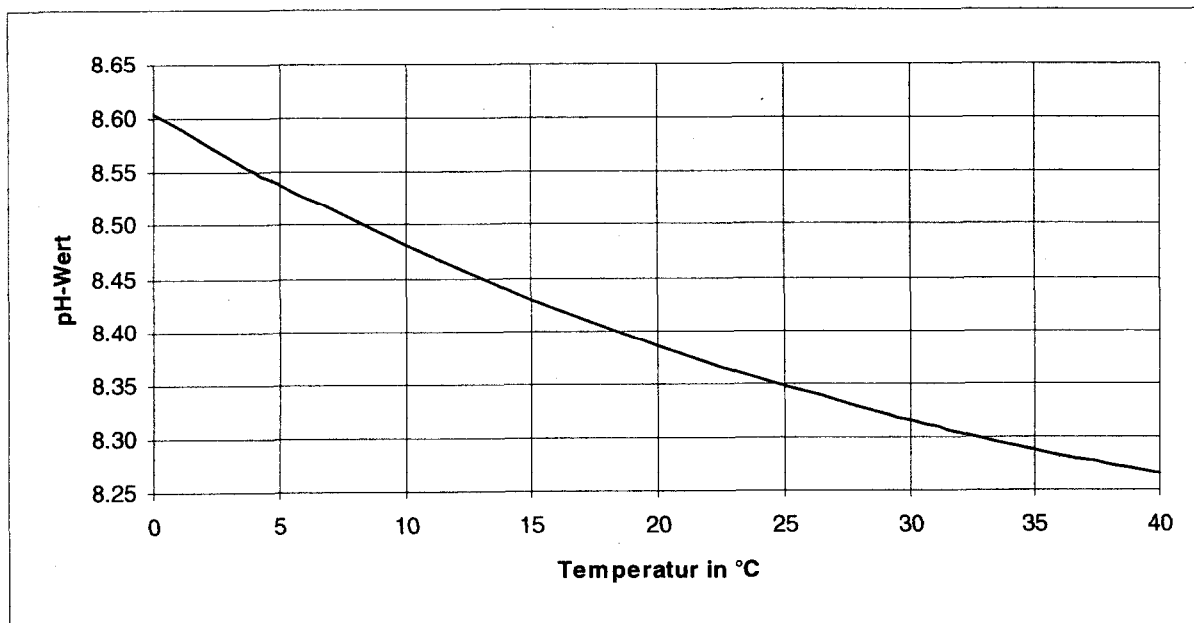
Der p-Wert wird in der DEV H 7/8 (6. Lieferung, 1971) als der Wendepunkt der Titrationskurve zwischen den pH-Werten 8,0 und 8,5 bei der Titration einer Lösung, die nur Anionen der Kohlensäure enthält, definiert. Dieser Wendepunkt in der Titrationskurve entspricht dem Äquivalenzpunkt der 2. Dissoziationsstufe des Kohlensäuregleichgewichtes, also dem System Carbonat und Hydrogencarbonat (CO_3^{2-}/HCO_3^-). Der Äquivalenzpunkt wird dann erreicht, wenn das Carbonat in das Hydrogencarbonat überführt ist. Da das Hydrogencarbonat im System der 1. Dissoziationsstufe weiter zum Kohlendioxid reagieren kann, ist der Äquivalenzpunkt des Systems der 2. Dissoziationsstufe genau bei der maximalen Konzentration des Hydrogencarbonates. Die Gleichung zur Berechnung des pH-Wertes der maximalen Konzentration an Hydrogencarbonat wurde in Kap. 2.4. abgeleitet (Gl. (39)) und lautet:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} + \frac{\lg f_1 + \lg f_2}{2} \quad (39)$$

Analog dem pH-Wert des Endpunktes bei der Bestimmung des m-Wertes ist auch der Endpunkt bei der Bestimmung des p-Wertes sowohl von den beiden Gleichgewichtskonstanten als auch von den beiden Aktivitätskoeffizienten und somit von der Temperatur und von der Ionenstärke des zu untersuchenden Wassers abhängig. Daraus folgt wieder ein pH-Bereich des Endpunktes, der sich je nach Temperatur und Ionenstärke von einem pH-Wert von 8,60 (unter idealen Bedingungen, d.h. $f_i = 1$, bei 0 °C) bis zu einem pH-Wert von 8,11 (bei 40 °C und einer Ionenstärke von 40 mmol/l) erstreckt.

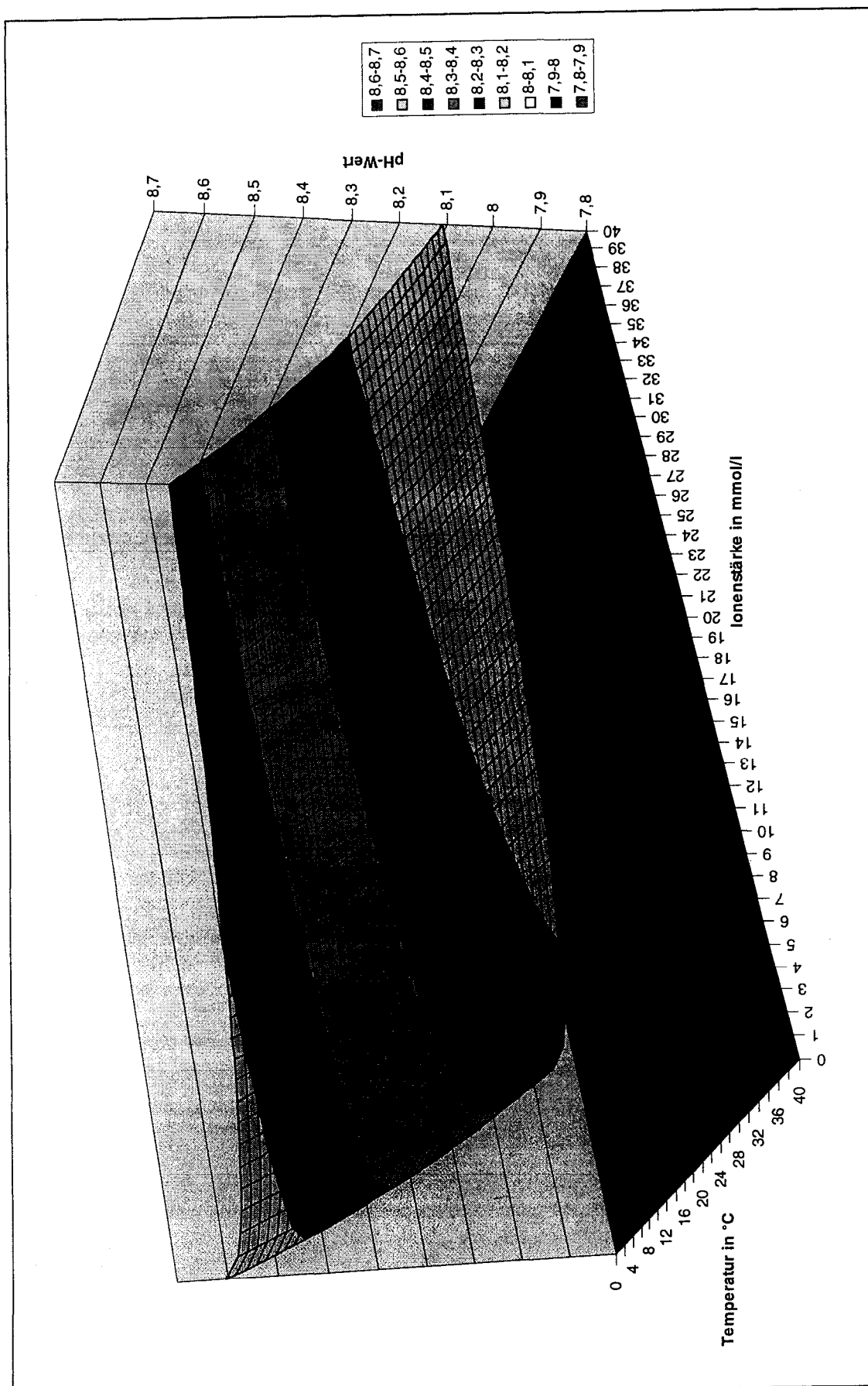
In der folgenden Abbildung ist nur die Temperaturabhängigkeit des Endpunktes bei der Bestimmung des p-Wertes unter idealen Bedingungen ($f_i = 1$) gezeigt.

Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit des Endpunktes bei der Bestimmung des p-Wertes unter idealen Bedingungen ($f_i = 1$)



Wird wieder die Ionenstärke als zusätzliche Koordinate (analog des pH-Wertes des Endpunktes der Bestimmung des m-Wertes) auf einer eigenen Achse aufgetragen und berechnet man die entsprechenden pH-Werte, so erhält man wieder eine dreidimensionale Fläche, die in der folgenden Abbildung gezeigt ist.

Abbildung 8: 3D-Graphik der Abhängigkeit des Endpunktes der Bestimmung des p-Wertes von der Temperatur und der Ionenstärke



Analog zur m-Wertbestimmung müßte auch bei der p-Wertbestimmung für jedes zu untersuchende Wasser der Titrationsendpunkt aus dessen Ionenstärke und Temperatur berechnet werden. Die Folge davon wären nicht vergleichbare p-Werte. Daher hat die DEV H 7/8 (6. Lieferung, 1971) den pH-Wert 8,2 als Endpunkt für die Bestimmung des p-Wertes definiert.

3.3. BEDEUTUNG DES m- UND p-WERTES

Als Ausgangspunkt dient bei der Definition des m- bzw. des p-Wertes in der DEV H 7/8 das chemische Gleichgewicht der Kohlensäure in Wasser. Darauf aufbauend definiert die DEV D 8 (6. Lieferung, 1971) folgende Gleichungen für den m-Wert und p-Wert:

$$m\text{-Wert} = 2[CO_3] + [HCO_3] + [OH^-] - [H^+] \quad (53)$$

$$p\text{-Wert} = [CO_3] - [CO_2] + [OH^-] - [H^+] \quad (54)$$

[OH] ... im Wasser vorhandene Hydroxidionenkonzentration

[H⁺] im Wasser vorhandene Wasserstoffionenkonzentration

Bei der Anwendung dieser Gleichungen ist stets zu berücksichtigen, daß diese Gleichungen nur dann gültig sind, wenn in dem zu untersuchenden Wasser nur die Kohlensäure und ihre Anionen enthalten sind. Sind also im Untersuchungswasser keine anderen Puffersysteme vorhanden, können aus den m- und p-Werten und dem pH-Wert direkt die Konzentrationen an Carbonat, Hydrogencarbonat und gelöstem Kohlendioxid berechnet werden.

Die einzelnen Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat lassen sich je nach pH-Wert unterschiedlich berechnen. Nach der DEV D 8 (6. Lieferung 1971) gelten folgende mathematische Beziehungen zwischen dem m-, p- und pH-Wert und den Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat:

Tabelle 3: Mathematische Beziehungen mit denen die Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat mit Hilfe von m-, p- und pH-Wert eines Wassers berechnet werden können (aus DEV D 8 (6. Lieferung, 1971))

pH-Wert des Wassers	[CO ₂]	[HCO ₃]	[CO ₃]
< 4,5	$-p - a_{H^+}$	-	-
4,5 < pH-Wert < 7,8	$-p$	-	-
4,5 < pH-Wert < 8,3	-	m	-
8,3 < pH-Wert < 9,5	-	$m - 2p$	-
8,8 < pH-Wert < 9,5	-	-	p
> 9,5	-	$m - 2p + \frac{K_w}{a_{H^+}}$	$p - \frac{K_w}{a_{H^+}}$

K_w ... Ionenprodukt des Wassers ($10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$)

a_{H^+} ... Aktivität der Wasserstoffionen (Ergibt sich aus $a_{H^+} = 10^{-pH}$)

Da diese Beziehungen und deren Anwendungsbereich genau in der DEV D 8 (6. Lieferung, 1971) samt Beispielen erläutert sind, soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Eine weitere wichtige Größe, die sich daraus berechnen läßt, ist die Gesamtkonzentration Q_c . Sie ergibt sich als die Differenz zwischen dem m-Wert und dem p-Wert:

$$Q_c = (m - \text{Wert}) - (p - \text{Wert}) \quad (55)$$

Wie später gezeigt wird, kann aus dem m-Wert und dem p-Wert die Carbonathärte berechnet werden.

4. SÄURE- UND BASEKAPAZITÄT

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde im Jahre 1979 in der DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) empfohlen, die Begriffe m- und p-Wert nicht mehr zu verwenden. Daher wurden in der DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) die Säure- bzw. Basekapazität (K_S bzw. K_B) definiert. Sie geben an, wieviel Hydroniumionen (bei der Säurekapazität) bzw. Hydroxidionen (bei der Basekapazität) eine bestimmte Stoffportion (= abgegrenzter Materiebereich) des zu untersuchenden Wassers bis zu einem bestimmten pH-Wert aufnehmen kann. Im Sinne dieser Norm sollen diese Parameter **nur** als Kenngrößen eines Wassers dienen. Es gelten daher folgende Gleichungen:

$$K_S = \frac{n_{H^+}}{V} \quad (56)$$

$$K_B = \frac{n_{OH^-}}{V} \quad (57)$$

K_S, K_B Säure-, bzw. Basekapazität

n_{H^+}, n_{OH^-} ... Stoffmenge an Hydroniumionen (H^+) bzw. Hydroxidionen (OH^-)

V Volumen des zu untersuchenden Wassers

Die Bestimmung der Säure- bzw. Basekapazität erfolgt mittels einer Säure- bzw. Basentitration bis zu definierten pH-Werten. Als pH-Werte werden in der Norm 4,3 und 8,2 definiert. Der pH-Wert 4,3 leitet sich, analog wie beim m-Wert, als der pH-Wert ab, bei dem die Konzentration an Hydrogencarbonat (im sauren Bereich) gleich 1 % der Gesamtkonzentration Q_C ist. Ein pH-Wert von 8,2 resultiert laut DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) dann, wenn in einem Wasser mit einer Temperatur von 25 °C und einer Ionenstärke von 10 mmol/l mehr als 1 mmol/l Hydrogencarbonat enthalten ist.

Durch diese Definitionen ergeben sich kombinatorisch vier neue Parameter, die wie folgt lauten (in den Klammern sind die jeweiligen Anwendungsbereiche angeführt):

$K_{S,4,3}$... Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 (für Wasser mit einem pH-Wert > 4,3)

$K_{S,8,2}$... Säurekapazität bis zum pH-Wert 8,2 (für Wasser mit einem pH-Wert > 8,2)

$K_{B,4,3}$... Basekapazität bis zum pH-Wert 4,3 (für Wasser mit einem pH-Wert < 4,3)

$K_{B,8,2}$... Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 (für Wasser mit einem pH-Wert < 8,2)

Zu bemerken ist, daß die Parameter $K_{S,4,3}$ und $K_{B,8,2}$ mit den m- und p-Werten nahezu gleich sind. Die beiden anderen Parameter finden bei natürlichen Wässern kaum Verwendung. Zwischen der Säure- und Basekapazität und den m- bzw. p-Werten gelten folgende Beziehungen (HÜTTER, 1990):

$$K_{S,4,3} \approx + m\text{-Wert} \quad (58)$$

$$K_{S,8,2} = + p\text{-Wert} \quad (59)$$

$$K_{B,4,3} = - m\text{-Wert} \quad (60)$$

$$K_{B,8,2} \approx - p\text{-Wert} \quad (61)$$

Oft wird noch eine „korrigierte Säurekapazität“, definiert, bei der von der Säurekapazität $K_{S,4,3}$ der Wert der Wasserstoffionenkonzentration aus der Eigendissoziation des Wassers abgezogen wird, was der Säurekapazität von reinem Wasser entspricht (siehe auch Kapitel 3.1.) und nur bei erhöhter Genauigkeit von Bedeutung ist. Es gelten dann folgende Gleichungen:

$$m \approx K_{S,4,3} - 0,05 \quad (62)$$

$$m \approx K_{S,4,3} - 0,06 \quad (63)$$

Gl. (62) gilt für Wässer mit Ionenstärken von 0 bis 10 mmol/l und Gl. (63) für Wässer mit Ionenstärken von 10 bis 30 mmol/l (HÜTTER, 1990).

Anmerkung: Wie der m- bzw. der p-Wert sind auch die Säure- und Basekapazität von der Temperatur und der Ionenstärke abhängig.

5. ALKALINITÄT

Als weiterer Parameter wird in den beiden ÖNORMEN EN ISO 9963-1 und 9963-2 vom Februar 1996 die Alkalinität (A) definiert. Die beiden Normen definieren die Alkalinität (A) als „die quantitative Fähigkeit eines wäßrigen Mediums, mit Wasserstoffionen zu reagieren“. Die Bestimmung erfolgt mit einer Säuretitration bis zu definierten pH-Werten. Es wird zwischen der Gesamtalkalinität (A_T), der zusammengesetzten Alkalinität gegen Phenolphthalein (A_p) (ÖNORM EN ISO 9963-1, Februar 1996) sowie der Carbonatalkalinität (A_c) (ÖNORM EN ISO 9963-2, Februar 1996) unterschieden. Die Gesamtalkalinität wird auch Alkalinität gegen Methylrot bzw. Methylorange genannt. Der Hauptunterschied zwischen den einzelnen Alkalinitäten ist der pH-Wert bis zu dem die Säuretitration durchgeführt wird. Zusätzlich wird bei der Carbonatalkalinität während der Bestimmung das entstehende Kohlendioxid entfernt. Im Rahmen dieser Normen wird kein Parameter festgelegt, der dem Basenverbrauch bzw. der Basekapazität (K_b) entspricht.

5.1. GESAMTALKALINITÄT ODER ALKALINITÄT GEGEN METHYLROT (METHYLORANGE) (A_T)

Die Bestimmung der Gesamtalkalinität erfolgt durch Titration des Wassers mit Säure bis zum pH-Wert von 4,5 und dient zur Beurteilung der Konzentration von Carbonat, Hydrogencarbonat und Hydroxid. Es gilt dann folgende Gleichung:

$$A_T = 2[CO_3] + [HCO_3] + [OH^-] + [H^+] + [X] \quad (64)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der Definition des m-Wertes (Gl. (53)), so fällt der zusätzliche Term [X] auf. Dieser Term steht für Konzentrationen an anderen Puffersystemen im zu untersuchenden Wasser, wie z. B. Ammoniak, Borate, Phosphate, Silicate sowie org. Anionen, welche ebenfalls mit der Gesamtalkalinität miterfaßt werden. Der Unterschied zwischen dem m-Wert bzw. der Säure- und Basekapazität (K_s und K_b) zur Gesamtalkalinität (A_T) ist der pH-Wert des Titrationsendpunktes. Wird bei der Bestimmung des m-Wertes bzw. der Säure- und Basekapazität (K_s und K_b) bis zu einem pH-Wert von 4,3 titriert, ist der Titrationsendpunkte bei der Bestimmung der Gesamtalkalinität bei einem pH-Wert von 4,5 definiert. Im Sinne dieser Norm wird der pH-Wert des Äquivalenzpunktes des Wasserstoff- und Hydrogencarbonates, also der ersten Dissoziationsstufe beim pH-Wert von 4,5 definiert (Betrachtet man die 3D-Graphik in Abbildung 6 so erkennt man, daß sich der pH-Wert von 4,5 im Wertebereich des pH-Wertes des Äquivalenzpunktes der ersten Dissoziationsstufe befindet). Entsprechend dieser Definition erfaßt eine Titration bis zu einem pH-Wert von 4,5 daher das gesamte Carbonat, Hydrogencarbonat, das gesamte Hydroxid und eventuell vorhandene säureverbrauchende Substanzen und entspricht damit der Gesamtalkalinität.

5.2. ZUSAMMENGESetzte ALKALINITät GEGEN PHENOL-PHTHALEIN (A_p)

Darunter versteht man den Teil der Alkalinität bis zum Phenolphthalein-Umschlagspunkt. Wie schon im Kapitel 3.2. (p-Wert) erläutert, liegt der Äquivalenzpunkt der 2. Dissoziationsstufe im pH-Bereich von 8,0 bis 8,5. Für die Bestimmung der zusammengesetzten Alkalinität wird der Äquivalenzpunkt beim pH-Wert 8,2 definiert. Dieser pH-Wert weicht von den bisherigen Definitionen bei der Bestimmungen des p-Wertes bzw. Säure- und Basekapazität (pH-Wert 8,2) um 0,1 pH-Wert-Einheiten ab. Wie schon ausführlich beim m- bzw. p-Wert ausgeführt, ist der exakte Äquivalenzpunkt sowohl von der Temperatur als auch von der Ionenstärke abhängig, wodurch der wahre Endpunkt der Titration meist nicht mit dem durch die Norm definierten zusammenfallen wird. Betrachtet man die Abbildung 8 (3D-Graphik der Abhängigkeit des Endpunktes der Bestimmung des p-Wertes von der Temperatur und der Ionenstärke) so zeigt sich, daß auch der für die Bestimmung der zusammengesetzten Alkalinität definierte pH-Wert von 8,2 ebenfalls im Bereich des wahren Äquivalenzpunktes liegt.

Am Äquivalenzpunkt gilt, daß die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid gleich der Konzentration an Carbonat ist und die maximale Hydrogencarbonatkonzentration vorliegt. Titrimetrisch werden daher die Gesamthydroxidionenkonzentration, die halbe Carbonatkonzentration sowie vorhandene andere Puffersysteme erfaßt. Für die zusammengesetzte Alkalinität gilt daher folgende Gleichung:

$$A_p = [CO_3] - [CO_2] + [OH^-] - [H^+] + [X] \quad (65)$$

Der Term [X] steht wieder für die in Wasser enthaltenen Puffersysteme.

Eine Besonderheit der Norm ist, daß die zusammengesetzte Alkalinität in einem Wasser mit einem niedrigeren pH-Wert als 8,3 als null definiert wird.

5.3. CARBONATALKALINITät (A_c)

Bei der Bestimmung der Carbonatalkalinität wird nicht bis zum pH-Wert von 4,5 sondern nur bis zum pH-Wert von 5,4 titriert. Gleichzeitig wird während der Titration das entstehende Kohlendioxid entfernt. Dadurch wird der Einfluß von anderen Puffersystemen, wie z. B. Huminsäuren, minimiert und trotzdem das gesamte vorhandene Carbonat, Hydrogencarbonat und Hydroxid erfaßt. Die Carbonatalkalinität ist daher dem m-Wert numerisch nahezu gleich und wird oft als Gesamtalkalinität bezeichnet. Da die Carbonatalkalinität nahezu mit dem m-Wert gleich ist, kann die Carbonatalkalinität, unter der Voraussetzung, daß die zusammengesetzte Alkalinität Null ist, zur Berechnung der Carbonathärte herangezogen werden. Ist die zusammengesetzte Alkalinität ungleich Null, so muß auch diese mitberücksichtigt werden.

6. CARBONATHÄRTE

Da dieser Teil der Gesamthärte eng mit den bisher besprochenen Parametern zusammenhängt, soll kurz auch auf diesen, in der Wasseranalytik häufig gebrauchten Parameter, eingegangen werden.

Unter der Carbonathärte versteht man den Anteil an Calcium- und Magnesiumionen in der Volumeneinheit eines Wassers, für den eine äquivalente Konzentration an Hydrogencarbonat- und Carbonationen sowie den bei deren Hydrolyse entstehenden Hydroxidionen, vorliegt (HÜTTER, 1990). Es ist jener Teil der Gesamthärte, der beim Erhitzen eines Wassers als unlösliche Substanz ausfällt. Wie aus der Definition der Carbonathärte hervorgeht, ist sie genau mit der Definition des m-Wertes ident, der die Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Hydroxidionenkonzentration, vermindert um die in der Lösung vorliegenden Wasserstoffionen, angibt. Daraus folgt, daß sich die Carbonathärte aus dem m-Wert und dem p-Wert berechnen läßt. Dabei ist zu beachten, daß der p-Wert immer dann mitberücksichtigt werden muß, wenn der pH-Wert des Wassers größer als ca. 8,5 ist. Es gelten folgende Beziehungen (HÜTTER, 1990):

Tabelle 4: Mathematische Beziehungen zwischen m- und p-Wert und der Carbonathärte (HÜTTER, 1990)

m- bzw. p-Wert	Carbonathärte
$2p \leq m$	m
$2p > m > p$	$2(m - p)$
$p = m$	0

Die Carbonathärte erhält man, indem die äquivalente Stoffmenge an Calcium berechnet wird.

Auf Grund der Zusammenhänge der m- und p-Werte mit der Säure- und Basekapazität Gln. (58) bis (63) kann auch die Säure- und Basekapazität zur Berechnung der Carbonathärte herangezogen werden. Es muß aber noch einmal darauf hingewiesen werden, daß diese Vorgangsweise nicht im Sinne der Norm DIN 38 409 - Teil 7 ist und nur unter der Voraussetzung Gültigkeit besitzt, wenn im zu untersuchenden Wasser nur die Kohlensäure und deren Anionen vorhanden sind.

Ähnliches gilt auch für die Carbonatalkalinität der ÖNORM EN ISO 9963-2 (Februar 1996). Wie schon im Kapitel über die Carbonatalkalinität genau ausgeführt, entspricht die Carbonatalkalinität numerisch nahezu dem m-Wert (Dies wird auch in der Norm angemerkt!). Durch die Carbonatalkalinität wird daher sehr gut der Gehalt an Carbonat, Hydrogencarbonat und Hydroxid bestimmt und darf in der Folge daraus zur Berechnung der Carbonathärte herangezogen werden. Dies gilt allerdings nur dann, wenn die zusammengesetzte Alkalinität Null ist, was einem pH-Wert des Wassers unter 8,2 entspricht.

Bei der Berechnung der Carbonathärte ist ein besonderer Fall, die sogenannte Härteumkehr, zu beachten. Von Härteumkehr spricht man dann, wenn die Gesamthärte niedriger als die Carbonathärte ist. Dieser eher seltene Fall tritt ein, wenn in einem Wasser mehr Äquivalente an Carbonat, Hydrogencarbonat und Hydroxid vorhanden sind, als es dem Anteil an den härtebildenden Ionen (Calcium und Magnesium) entspricht. Der überschüssige Teil ist dann an anderen Kationen (wie z. B. Natrium,...) abgesättigt.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In natürlichen Wässern sind meist die Kohlensäure und ihre Salze, bekannt als Hydrogencarbonate und Carbonate, die häufigsten Inhaltsstoffe. Sie sind untereinander über Dissoziationsgleichgewichte miteinander verbunden, wodurch sich je nach pH-Wert des Wassers unterschiedliche Konzentrationen der einzelnen Spezies einstellen. Eine Aufgabe der Wasseranalytik ist es daher, die Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat im Wasser zu bestimmen. Da eine direkte Bestimmungsmethode zur Ermittlung der Konzentrationen nicht möglich ist, müssen sie mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes der Kohlensäure berechnet werden. Hauptmerkmale dieses Gleichgewichtes sind die zwei Dissoziationsstufen der Kohlensäure und daraus folgend zwei Äquivalenzpunkte bei Titrationen. Weiters zu beachten ist die Instabilität der Kohlensäure, welche im sauren Milieu in Kohlendioxid und Wasser zerfällt. Daraus lassen sich mathematische Beziehungen ableiten, die das gesamte Gleichgewicht der Kohlensäure in Wasser beschreiben. Wie man zu den entsprechenden mathematischen Gleichungen gelangt, wurde in dieser Arbeit gezeigt und erläutert. Diese Gleichungen sind allgemein anwendbar und dementsprechend von anderen in Wasser gelösten Substanzen unabhängig.

Das Kohlensäuregleichgewicht stellt chemisch gesehen ein Puffersystem dar. Daher ist es von den Konzentrationen der einzelnen im Kohlensäuregleichgewicht beteiligten Substanzen abhängig, wieviel ein Wasser an Wasserstoffionen oder Hydroxidionen aufnehmen kann um zu bestimmten pH-Werten zu gelangen. Die Aufnahmefähigkeit an Wasserstoffionen bzw. Hydroxidionen eines *natürlichen* Wassers ist daher primär von dem Gehalt an Kohlensäure und deren Anionen abhängig. Sind neben der Kohlensäure auch noch andere Puffersysteme im Wasser vorhanden, wie z. B. in Abwässern, wird dementsprechend die Säure- oder Basenaufnahmefähigkeit eines Wassers zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes eine andere sein. Es kann daher die Säure- bzw. Basenaufnahmefähigkeit als allgemeine Kenngröße eines Wasser herangezogen werden.

Die Charakterisierung der Aufnahmefähigkeit von Säuren oder Basen eines Wassers erfolgte zu verschiedenen Zeiten mit unterschiedlich definierten Parametern. Auf Grund der häufigen Anwesenheit der Kohlensäure und ihrer Salze in natürlichen Wässern diente das Kohlensäuregleichgewicht in Wasser als Grundlage für die Definitionen dieser Parameter.

Die bekanntesten Parameter, die die Säure und Basenaufnahmefähigkeit von Wasser beschreiben, sind in der DEV H 7/8 (6. Lieferung 1971) definiert und heißen m- und p-Wert. Sie geben an, wieviel Säure (positiver Wert) bzw. Base (negativer Wert) ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Wassers bis zu den pH-Werten 4,3 (m-Wert) und 8,2 (p-Wert) benötigt. Die Wahl der pH-Werte erfolgte auf Grund des Kohlensäuregleichgewichtes so, daß bei einem pH-Wert von 4,3 1 % der Gesamtkonzentration (Q_c) als Hydrogencarbonat vorliegt und der pH-Wert von 8,2 dem Äquivalenzpunkt der 2. Dissoziationsstufe entspricht. Mit den so erhaltenen Parametern können bei Wässern, die nur die Kohlensäure und deren Anionen enthalten, die Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat und daraus folgend auch die Carbonathärte berechnet werden.

Im Jahre 1979 wurde in der Norm DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) empfohlen, die Begriffe des m- und p-Wertes nicht mehr zu verwenden. Man definierte statt dessen die Säure- und Basekapazität. Diese beiden Parameter geben den Säure- bzw. Basenverbrauch bis zu den pH-Werten von 4,3 und 8,2 an und sollen *nur* als Kenngrößen eines Wassers dienen. Da sich die Festlegung der pH-Werte vom Kohlensäuregleichgewicht in Wasser ableitet und die Bestimmungsmethode eine Säure- bzw. Basentitration ist, bestehen zwischen dem m- und p-Wert einerseits und der Säure- und Basekapazität andererseits mathematische Beziehungen, die zur Umrechnung verwendet werden können. Darauf aufbauend kann mit Hilfe der Säure- und Basekapazität die Carbonathärte errechnet werden. Diese Um- und Berechnungen sind allerdings nur dann richtig, wenn im Wasser nur die Kohlensäure und ihre Anionen vorhanden sind. Es muß aber erwähnt werden, daß diese Vorgangsweise *nicht* im Sinne der Norm DIN 38 409 - Teil 7 (Mai 1979) ist.

Als letzte Neuerung wurde als Parameter die Alkalinität in den beiden Normen ÖNORM EN ISO 9963-1 und ÖNORM EN ISO 9963-2 (Februar 1996) definiert. Unter Alkalinität wird diejenige Stoffmenge an Wasserstoffionen verstanden, die ein Wasser zur Erreichung eines festgelegten pH-Wertes benötigt. Davon werden die Kenngrößen Gesamtalkalinität, zusammengesetzte Alkalinität und Carbonatalkalinität abgeleitet. Auffallend dabei ist, daß in den beiden Normen nichts Entsprechendes zur Basekapazität definiert wird. Ausgangspunkt bei diesen Definitionen ist wieder das Kohlensäuregleichgewicht und als Bestimmungsmethode dieser Kenngrößen dient wieder eine Säuretitration. Auf Grund der in den Normen angeführten Definitionsgleichungen werden neben dem Puffersystem der Kohlensäure auch im Wasser eventuell vorhandene andere Puffersysteme mitberücksichtigt.

Eine Besonderheit ist die Carbonatalkalinität, die durch ein spezielles Analysenverfahren bei ihrer Bestimmung den Einfluß von anderen Puffersystemen als das der Kohlensäure minimiert und trotzdem den gesamten Anteil an Kohlensäure und deren Anionen bestimmt. Daraus folgt, daß die Carbonatalkalinität dem m-Wert numerisch nahezu identisch ist.

Da für den m- und p-Wert, die Säure- und Basekapazität (K_s und K_b) bzw. die Alkalinitäten A_T , A_p und A_c jeweils zum Teil andere Definitionen gelten, kann eine Umrechnung meist nur näherungsweise durchgeführt werden. Für Abschätzungen können die Beziehungen in Tabelle 1 und die Gln. (62) und (63) herangezogen werden.

8. ANHANG

8.1 Umrechnungstabelle von Erdalkali- und Hydrogencarbonatkonzentrationen in deutsche Härtegrade

Folgende Tabelle dient zur Umrechnung von Erdalkali- und Hydrogencarbonatkonzentrationen in deutsche Härtegrade und umgekehrt.

Die Definition der deutschen Härtegrade lautet: $1 \text{ }^\circ\text{dH} = 10 \text{ mg CaO/l}$.

Als Konzentrationen können sowohl molare (mmol/l) als auch Massenkonzentrationen (mg/l) verwendet werden.

	$^\circ\text{dH}$	mg Ca^{2+}/l	mg Mg^{2+}/l	mmol Ea^{2+}/l	mg HCO_3^-/l	mmol HCO_3^-/l
$^\circ\text{dH}$	1	7,1470	4,3342	0,1783	21,7615	0,3567
mg Ca^{2+}/l	0,1399	1	0,6064	0,0250	3,0449	0,0499
mg Mg^{2+}/l	0,2307	1,6490	1	0,0411	5,0209	0,0823
mmol Ea^{2+}/l *	5,6077	40,078	24,305	1	122,0318	2
mg HCO_3^-/l	0,0460	0,3284	0,1992	0,0082	1	0,0164
mmol HCO_3^-/l	2,804	20,039	12,1525	0,5	61,0159	1

* Ea^{2+} ... Erdalkaliumion (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) oder die Summe an Erdalkaliumionen

Aus der Umrechnungstabelle ergibt sich der Umrechnungsfaktor, wenn man in der Zeile der bekannten Einheit bis zur Spalte der Einheit geht in die umgerechnet werden soll. Das Symbol Ea^{2+} steht entweder für ein einzelnes Erdalkaliumion (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) oder für die Summe von mehreren Erdalkaliumionen.

8.2 Berechnung der Carbonathärte (KH) aus dem m- und p-Wert

Mit Hilfe der folgenden Formeln kann die Carbonathärte aus den m- und p-Werten berechnet werden. Je nach Größe des m- und p-Wertes sind verschiedene Gleichungen zu verwenden. Die m- und p-Werte müssen in mmol/l eingesetzt werden.

m- und p-Wert in mmol/l	Carbonathärte in mmol/l	Carbonathärte in °dH
$2p < m$	$KH = m$	$KH = 2,804 \cdot m$
$2p > m > p$	$KH = 2 \cdot (m - p)$	$KH = 5,6077 \cdot (m - p)$
$p = m$	$KH = 0$	$KH = 0$

8.3 Berechnung des m-Wertes aus der Säurekapazität $K_{S4,3}$

Die Säurekapazität $K_{S4,3}$ kann aus dem m-Wert nur näherungsweise berechnet werden. Je nach Ionenstärke des Wassers gelten folgende Gleichungen:

Ionenstärke I des Wassers in mmol/l	Näherungswert für den m-Wert in mmol/l
$0 < I < 10$	$m \approx K_{S4,3} - 0,05$
$10 < I < 30$	$m \approx K_{S4,3} - 0,06$

8.3.1 Berechnung der Ionenstärke I eines Wassers

Exakte Berechnung

Die Ionenstärke eines Wassers errechnet sich aus den molaren Konzentrationen aller im Wasser gelösten Ionen und den entsprechenden Ionenladungen. Berechnet kann sie nach folgender Gleichung werden:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [X]_i z_i^2$$

$[X]_i$.. Konzentration des i-ten Iones in mmol/l

z_i Ladung des i-ten Iones

NAnzahl der verschiedenen Ionen in der Lösung

IIonenstärke in mmol/l

Näherungsweise Berechnung

Näherungsweise kann die Ionenstärke für Wässer mit überwiegendem Anteil an zweiwertigen Ionen mit folgender mathematischen Formel aus der Leitfähigkeit berechnet werden (MAIER, GROHMANN, 1977):

$$I = \frac{\kappa_{25^\circ}}{60,4}$$

bzw.:

$$I = \frac{\kappa_{20^\circ}}{54,5}$$

IIonenstärke in mmol/l

κ_{25° spezifische elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S/cm}$ bei 25°C

κ_{20° spezifische elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S/cm}$ bei 20°C

8.4 Berechnung des m-Wertes und des p-Wertes aus der Säurekapazität $K_{S\ 8,2}$ und der Basekapazität $K_{B\ 4,3}$ und $K_{B\ 8,2}$

Es gelten folgende Beziehungen (sämtliche Größen sind in mmol/l einzusetzen):

$$K_{S\ 8,2} = + \text{p-Wert}$$

$$K_{B\ 4,3} = - \text{p-Wert}$$

$$K_{B\ 8,2} \approx - \text{m-Wert}$$

8.5 Berechnung des m-Wertes aus der Carbonatalkalinität (A_c) und des p-Wertes aus der zusammengesetzten Alkalinität (A_p)

Analog wie bei der Berechnung des m-Wertes aus der Säurekapazität $K_{S\ 4,3}$ können zur Berechnung des m-Wertes aus der Carbonatalkalinität (A_c) und zur Berechnung des p-Wertes aus der zusammengesetzten Alkalinität (A_p) ebenfalls nur Näherungsformeln angegeben werden. Es gelten folgende Näherungen, wobei alle Größen in mmol/l einzusetzen sind:

m-Wert aus Carbonatalkalität A_c (in mmol/l)	p-Wert aus der zusammengesetzten Alkalität A_p (in mmol/l)
$m \approx A_c$	$p \approx A_p$

8.6 Berechnungsbeispiele:

Beispiel 1:

Wieviel Härtegrade entspricht eine Massenkonzentration an Magnesium von 22 mg/l ?

Der Umrechnungsfaktor ergibt sich aus der Tabelle zu 0,2307. Daher entsprechen 22 mg Mg^{2+}/l : $22 \cdot 0,2307 = 5,08$ °dH.

Beispiel 2:

Wieviel Härtegrade entspricht eine molare Summenkonzentration an Erdalkalien von 4 mmol/l ?

Der Umrechnungsfaktor von molarer Erdalkalikkonzentration zu Härtegraden ist laut Tabelle 5,6077. Daher ist die entsprechende Härte: $4 \cdot 5,6077 = 22,43$ °dH

Beispiel 3:

Wieviel mg/l und mmol/l Ca^{2+} ist die äquivalente Menge zu 40 mg HCO_3^-/l ?

Der Umrechnungsfaktor zur Umrechnung in mg Ca^{2+}/l ergibt sich aus der Tabelle zu 0,3284. Die äquivalente Menge an Ca^{2+} erhält man durch folgende Multiplikation:

$$40 \cdot 0,3284 = 13,136 \text{ mg } Ca^{2+}/l.$$

Analog erhält man den Umrechnungsfaktor zur Berechnung der molaren Konzentration aus der Tabelle, der nun lautet: 0,0082. Die molare Konzentration an Ca^{2+} folgt somit aus folgender Multiplikation: $40 \cdot 0,0082 = 0,328$ mmol Ca^{2+}/l .

Beispiel 4:

Wie groß ist die Carbonathärte in mmol/l und °dH, wenn der m-Wert 6 mmol/ und der p-Wert 0 mmol/l beträgt ?

In diesem Fall gilt $2p < m$, womit die Carbonathärte in mmol/l gleich dem m-Wert und in °dH gleich dem m-Wert multipliziert mit 2,804 ist:

$$KH = 6 \text{ mmol/l}$$

$$KH = 2,804 \cdot 6 = 16,8 \text{ °dH}$$

Beispiel 5:

Wie groß ist die Carbonathärte in mmol/l und °dH, wenn der m-Wert 6 mmol/l und der p-Wert 4 mmol/l beträgt ?

In diesem Fall gilt $2p > m > p$ ($8 > 6 > 4$), womit sich die Carbonathärte in mmol/l zu $2 \cdot (m-p)$ und in °dH zu $5,6077 \cdot (m - p)$ ergibt:

$$KH = 2 \cdot (6 - 4) = 4 \text{ mmol/l}$$

$$KH = 5,6077 \cdot (6 - 4) = 11,2 \text{ °dH}$$

Beispiel 6:

Wie groß ist die Ionenstärke eines Wassers mit folgenden molaren Konzentrationen an gelösten Salzen (in der Klammer sind die jeweiligen Massenkonzentrationen angegeben):

5 mmol/l (810,549 mg/l) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

0,7 mmol/l (40,9101 mg/l) NaCl

0,3 mmol/l (52,2774 mg/l) K_2SO_4

0,08 mmol/l (6,4034 mg/l) NH_4NO_3

Ion X	[X] in mmol/l	Ionenladung z	z ²	[X]*z ²
Ca ²⁺	5	+2	4	20
Na ⁺	0,7	+1	1	0,7
K ⁺	0,6	+1	1	0,6
NH ₄ ⁺	0,08	+1	1	0,08
HCO ₃ ⁻	10	-1	1	10
Cl ⁻	0,7	-1	1	0,7
SO ₄ ²⁻	0,3	-2	4	1,2
NO ₃ ⁻	0,08	-1	1	0,08
Summe	17,46	-	-	33,36

Die Ionenstärke dieser Lösung beträgt $33,36/2 = 16,68$ mmol/l

Beispiel 7:

Wie groß ist die Ionenstärke eines Wasser mit folgender Wasseranalyse. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C beträgt 648 µS/cm. (QUENTIN, 1988):

Ion	Konz. in mg/l	[X] in mmol/l	Ladung z	z ²	[X]*z ²
Na ⁺	3,4	0,15	+1	1	0,15
K ⁺	1,5	0,04	+1	1	0,04
Mg ²⁺	20,7	0,85	+2	4	3,40
Ca ²⁺	116,2	2,90	+2	4	11,6
Cl ⁻	7,8	0,22	-1	1	0,22
SO ₄ ²⁻	24,2	0,025	-2	4	1,00
NO ₃ ⁻	9,4	0,15	-1	1	0,15
HCO ₃ ⁻	411,1	6,74	-1	1	6,74
Summe	594,3	11,075	-	-	23,30

Die Ionenstärke beträgt: $23,30/2 = 11,65$ mmol/l.

Bei der Berechnung der Ionenstärke aus Analysendaten brauchen nur die Hauptkomponenten der Wasserinhaltsstoffe berücksichtigt werden.

Näherungsweise Berechnung der Ionenstärke nach der Formel von MAIER und GROHMANN:

$$I = \frac{648}{60,4} = 10,73 \text{ mmol/l}$$

8.7 Freie, zugehörige und kalkaggressive Kohlensäure

Löst man Kohlendioxid in Wasser so stellt sich je nach pH-Wert eine Konzentration an gelöstem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat ein. Das gelöste Kohlendioxid bildet mit Wasser eine lockere Additionsverbindung, die **freie Kohlensäure** bezeichnet wird. Je niedriger der pH-Wert des Wassers ist, desto mehr freie Kohlensäure liegt im Gleichgewicht vor. Da im natürlichen Wasser oft noch Kalk in gelöster Form enthalten ist, kommt zusätzlich zum normalen Kohlensäuregleichgewicht das chemische Gleichgewicht mit den härtebildenden Elementen dazu. Die Gesamtheit dieser Gleichgewichte werden Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht genannt und spielt eine große Rolle bei der Korrosion von Rohrleitungen. Je nach der Richtung, in der das Wasser vom Gleichgewicht entfernt ist, unterscheidet man zwischen aggressivem und kalkabscheidendem Wasser.

Im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird eine Mindestmenge an freier Kohlensäure benötigt um den Kalk in Lösung zu halten. Dieser Anteil wird **zugehörige Kohlensäure** genannt. Enthält ein Wasser mehr freie Kohlensäure als es dem Gleichgewicht entspricht, so bezeichnet man diesen Teil der Kohlensäure als **Überschußkohlensäure**. Wasser mit Überschußkohlensäure besitzen einen niedrigeren pH-Wert als es dem Gleichgewichts-pH-Wert entspricht, sind kalklösend und metallangreifend. Wird Kalk von einem Wasser mit Überschußkohlensäure gelöst, so entstehen zusätzlich Hydrogencarbonate aus dem Kalk. Für diese Hydrogencarbonate ist aber wieder eine zugehörige Kohlensäure nötig, um die zusätzlich in Lösung gegangenen Hydrogencarbonate in Lösung zu halten. Diese Menge an Überschußkohlensäure kann somit nicht zur Kalklösung beitragen. Zieht man die Menge, die zur Kalkauflösung nichts beitragen kann von der Überschußkohlensäure ab, so bekommt man genau den Teil der Überschußkohlensäure, der für die Kalkauflösung verantwortlich ist und nennt ihn **kalkaggressive Kohlensäure**.

Besitzt ein Wasser weniger an zugehöriger Kohlensäure als es dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entspricht, so tritt eine Kalkabscheidung ein. In diesem Fall ist der pH-Wert des Wassers höher als es dem Gleichgewichts-pH-Wert entspricht.

Ein Wasser, das im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht ist, kann, je nach Härte des Wassers, im Leitungsnetz eine Schutzschicht bilden. So zeigt sich, daß sehr weiche Wässer keine Schutzschicht ausbilden.

In der Norm „DIN 38 404 Teil 10, Calciumcarbonatsättigung eines Wassers“ sind Bestimmungs- und Berechnungsmethoden angeführt, mit denen man feststellen kann, ob ein Wasser kalkaggressiv oder kalklösend ist.

9. LITERATUR

Bliefert C., pH-Wert-Berechnungen, Verlag Chemie 1978

DEV D 8, Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions, 6. Lieferung, Ausgabe 1971

DEV G 1, Bestimmung des gelösten Kohlendioxids, 6. Lieferung, Ausgabe 1971

DEV H 7/8, Säure- und Basenverbrauch, 6. Lieferung, Ausgabe 1971

DIN 38 404 - Teil 10, Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C), Carbonat-sättigung eines Wassers (C 10), Mai 1979

DIN 38 409 - Teil 6, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Härte eines Wassers

DIN 38 409 - Teil 7, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H7), Mai 1979

Höll K., Wasser, Untersuchung Beurteilung Aufbereitung Chemie Bakteriologie Virologie Biologie, Verlag Walter de Gruyter, 7. Auflage 1986

Hütter L.A., Wasser und Wasseruntersuchung, Laborbücher Chemie, Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, 4. Auflage 1990

Maier D., Grohmann A., Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit, Z. Wasser Abwasser Forsch. 10, S. 9 - 12, 1977

ÖNORM EN ISO 9963-1, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Alkalinität, Teil 1: Bestimmung der gesamten und der zusammengesetzten Alkalinität, 1. Februar 1996

ÖNORM EN ISO 9963-2, Wasserbeschaffenheit, Bestimmung der Alkalinität, Teil 2: Bestimmung der Carbonatalkalinität, 1. Februar 1996

Quentin K.E., Trinkwasser, Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser, Springer-Verlag, 1988

