Über die aggressive Kohlensäure und die Wasserstoffionen- konzentration bei der Wasseruntersuchung.

Erwiderung an Herrn Prof. Dr. J. Tillmans.

Von

J. M. Kolthoff.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Reichsuniversität
Utrecht.

[Eingegangen am 11. Januar 1922.]

Ich bin Herrn Prof. Dr. J. Tillmans¹⁾ sehr dankbar für die kritischen Bemerkungen, welche er über meine Arbeiten über „die Bestimmung der aggressiven Kohlensäure“²⁾ und über „die Bestimmung, Berechnung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Trinkwasseruntersuchung“³⁾ gemacht hat. Ich habe mir die Sache noch einmal überlegt und muß gestehen, daß Herr Tillmans mit verschiedenen Bemerkungen recht gehabt hat, im großen ganzen bleibt mein Standpunkt, wie aus dem Nachstehenden unzweideutig hervorgeht, jedoch unverändert. Ich will den verschiedenen Punkten, zu denen Herr Tillmans Stellung nimmt, folgen. Daß ich mit meiner Antwort einige Zeit gewartet habe, erklärt sich daraus, daß ich zur Bestätigung meiner damals mitgeteilten Auffassung noch verschiedene Versuche angestellt habe.

Zuerst hebt Tillmans hervor, daß das von mir aus seinen Versuchen berechnete Löslichkeitsprodukt von kohlensaurem Kalk $1,6 \times 10^{-8}$ ist, während dieser Wert nach den Versuchen von anderen Autoren höchstens $1,2 \times 10^{-8}$ beträgt. Weder Tillmans noch ich können diese Abweichung mit Bestimmtheit erklären. Ich muß ihm jedoch nachgeben, daß die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit von fein gepulvertem Marmor mehr in Übereinstimmung sind mit seinen Versuchen in Kohlensäurelösungen wie mit denen, welche sich aus dem Löslichkeitsprodukte der anderen Autoren ableiten lassen. Zur Übersichtlichkeit gebe ich in der nachfolgenden Tabelle die verschiedenen Mengen freier Kohlensäure an, welche zu den verschiedenen Mengen gebundener Kohlensäure gehören. In der zweiten Spalte ist die Menge freier Kohlensäure wie früher berechnet, unter der Annahme, daß das Ionenprodukt $1,2 \times 10^{-8}$ ist, während bei der Berechnung in der dritten Spalte der Wert von $1,6 \times 10^{-8}$ angenommen ist. In der vierten Spalte ist die Menge, welche Tillmans und Heublein bestimmt haben, angegeben und in der fünften die berechneten Werte von Auerbach.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1921, 42, 98–105.

²⁾ Diese Zeitschrift 1921, 41, 97–112.

³⁾ Diese Zeitschrift 1921, 41, 112–122.

Freie Kohlensäure in Gleichgewicht mit gelöstem Marmor.

Gebundene Kohlensäure in mg je Liter	Freie Kohlensäure, berechnet aus dem		Von Till- mans und Heublein ge- fundene freie Kohlensäure	Von Auer- bach be- rechnete freie Kohlensäure
	Löslichkeits- produkt $1,2 \times 10^{-8}$	Löslichkeits- produkt $1,6 \times 10^{-8}$		
25	0,43	0,57	0,75	0,4
30	0,71	0,94	1,0	0,7
35	1,0	1,33	1,4	1,1
40	1,6	2,13	1,75	1,6
45	2,25	2,99	2,4	2,3
50	3,05	4,05	3,0	3,2
55	4,05	5,4	3,9	4,2
60	5,2	6,9	4,8	5,5
65	6,6	8,8	6,0	7,0
70	8,05	10,7	7,5	8,7
75	9,8	13,1	9,25	10,7
80	11,8	15,7	11,5	13,0
85	14,0	17,6	14,1	15,6
90	16,5	21,9	17,2	18,5
95	19,25	25,5	20,75	21,7
100	21,8	29,0	25,0	25,4
105	25,1	33,4	29,5	29,5
110	29,1	38,8	35,0	34,1
115	33,1	44,1	40,75	39
120	37,2	49,6	47,0	44
125	41,6	55,5	54,0	50
130	46,5	62,0	61,0	56
135	51,3	68,4	68,5	63
140	56,8	75,7	76,4	70
145	62,4	83,2	85,0	77
150	68,2	90,9	93,5	86
155	74,8	99,7	103,0	95
160	82,0	109,3	112,5	104
165	89,4	119	122,5	114
170	98,4	131,2	132,9	125
175	106,5	142	143,8	136
180	115,0	153,3	154,5	148

Wie sich aus dieser Tabelle deutlich ergibt, stimmen die unter Verwendung des Löslichkeitsprodukts von $1,2 \times 10^{-8}$ berechneten Werte für die Mengen freie Kohlensäure befriedigend überein mit denen, welche von Tillmans und Heublein experimentell bestimmt sind, bis zu einer Konzentration der gebundenen Kohlensäure von 110 mg im Liter oder bis zu einer Bicarbonatkonzentration von 5 Milliäquivalenten im Liter. Bei größeren Konzentrationen der gebundenen Kohlensäure geben die mit einem Löslichkeitsprodukte von $1,6 \times 10^{-8}$ berechneten Werte genau übereinstimmende Werte mit denen, welche Tillmans und Heublein bestimmten. Daß man nicht mit ein und demselben Wert für das Löslichkeitsprodukt übereinstimmende Werte mit den experimentell bestimmten findet,

erklärt sich möglicherweise aus der ungenauen Kenntnis des Dissoziationsgrades des Calciumbicarbonats. Wie ich früher schon angab, leitete ich den Dissoziationsgrad des Calciumbicarbonats aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kendall (1912) ab. Wenn nun das Calciumbicarbonat in Lösung etwa ein wenig komplex-dissoziiert ist, so leitet man aus der elektrischen Leitfähigkeit bekanntlich nicht den richtigen Wert für den Dissoziationsgrad ab, sondern einen zu großen. Jedenfalls will ich Herrn Tillmans gern zugeben, daß das Experiment über die Theorie gehen muß. Aus dem Obenstehenden ergibt sich dann, daß man bis zur Bicarbonatkonzentration von 5 Milliäquivalenten je Liter den zugehörenden Wert der freien Kohlensäure mit dem Löslichkeitsprodukte von $1,2 \times 10^{-8}$ berechnen muß, und bei größeren Bicarbonatkonzentrationen mit dem Produkt von $1,6 \times 10^{-8}$. Die besprochene Sache ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern sie ist auch von praktischer Bedeutung. Wie ich schon in meiner vorigen Mitteilung betonte, kann man die Tabelle von Tillmans und Heublein nur benutzen, wenn die Bicarbonatkonzentration der des Calciums äquivalent ist. Wenn das nicht der Fall ist, so muß man die Tabelle verwenden, welche ich¹⁾ angegeben habe. Ich habe die Werte berechnet unter der Annahme, daß das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats gleich $1,2 \times 10^{-8}$ ist. Wie wir oben gesehen haben, ist dies richtig bis zu einer Bicarbonatkonzentration von 5 Milliäquivalenten je Liter. Ist letztere größer, so findet man mit dem Löslichkeitsprodukt von $1,6 \times 10^{-8}$ besser übereinstimmende Werte. Ich habe die Tabelle daher für Konzentrationen größer als 5 Milliäquivalente aufs neue berechnet und gebe sie übersichtlichkeithalber auf S. 187 nochmals im ganzen wieder.

Über die von mir angegebene Berechnung der Menge aggressiver Kohlensäure aus dieser Tabelle bemerkt Tillmans, daß sie zwar theoretisch richtig ist, daß sie aber zeitraubender ist als die unbedingt exakte Ausführung des Marmorversuchs nach Heyer. Letzteres ist natürlich nicht richtig; wenn man die Zusammensetzung des Wassers kennt, kann man doch innerhalb einiger Minuten die Menge aggressiver Kohlensäure aus obestehender Tabelle ableiten. Wenn man den Marmorversuch von Heyer anstellt, so dauert es wenigstens einige Tage, bevor man ein Ergebnis hat. Dennoch will ich den einfachen und sehr genauen Marmorversuch gern in allen Fällen nochmals empfehlen, denn er gibt direkt an, wieviel aggressive Kohlensäure das Wasser enthält²⁾.

Die Erklärung der Tatsache, daß Tillmans bei seiner Berechnung der Menge aggressiver Kohlensäure keine Übereinstimmung mit den praktisch bestimmten Werten fand, gibt er schon selbst an³⁾. Er hat nämlich bei der Berechnung die Spaltung der Salze als 100%ig angenommen. Nun spielt eben der Dissoziationsgrad eine große Rolle, wie sich aus der von mir abgeleiteten Gleichung ergibt:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\alpha^3 [\text{HCO}_3']^2 [\text{Ca}]}{1,13 \times 10^{-4}}.$$

Wenn z. B. der Dissoziationsgrad α gleich 0,8 ist, so kann man diesen Wert nicht vernachlässigen, weil α^3 dann gleich 0,51 ist. Wenn man diesen Wert nicht in Rechnung bringen würde, so würde man die berechnete Menge CO_2 zweimal zu hoch finden.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1921, 41, 108.

²⁾ Vergl. schon Kolthoff, Diese Zeitschrift 1921, 41, 107.

³⁾ Vergl. Tillmans, Diese Zeitschrift 1921, 42, 101.

Millimole Kohlensäure pro Liter im Gleichgewicht mit CaCO_3 und verschiedenen Konzentrationen Ca^{++} und HCO_3' (ausgedrückt in m. aeq. p. l. oder normil).

m.aeq.Bi- carbonat	Milligramm-Äquivalente Calciumion												
	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	0,0002	0,0004	0,00095	0,0013	0,00316	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	0,0020	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	0,0200	0,040	0,100	0,200	0,402	0,604	0,805	1,006	1,176	1,312	1,42	1,56	1,73
5,4	0,0214	0,0425	0,106	0,214	0,429	0,618	0,858	1,073	1,266	1,41	1,53	1,68	1,86
5,6	0,0229	0,045	0,114	0,229	0,458	0,688	0,917	1,146	1,36	1,52	1,65	1,80	2,00
5,8	0,0245	0,0459	0,122	0,245	0,490	0,736	0,981	1,22	1,46	1,62	1,77	1,93	2,14
6,0	0,0258	0,052	0,129	0,258	0,517	0,776	1,034	1,29	1,553	1,74	1,89	2,06	2,30
6,2	0,0274	0,054	0,137	0,274	0,549	0,824	1,098	1,34	1,648	1,86	2,02	2,21	2,46
6,4	0,0290	0,0580	0,145	0,290	0,581	0,872	1,162	1,38	1,744	1,98	2,16	2,36	2,62
6,6	0,0300	0,060	0,150	0,300	0,600	0,900	1,200	1,5	1,80	2,12	2,29	2,50	2,78
6,8	0,0324	0,064	0,161	0,324	0,648	0,9712	1,296	1,606	1,92	2,25	2,44	2,66	2,96
7,0	0,0340	0,078	0,169	0,340	0,680	1,020	1,360	1,70	2,04	2,38	2,58	2,82	3,13

Ogleich die Berechnung der aggressiven Kohlensäure nach meiner Tabelle nicht sehr übersichtlich ist, kann man sie doch innerhalb zwei Minuten ausführen. Einfacher kann man sie noch graphisch auffinden, etwa auf die Weise, wie Auerbach (1912) schon angegeben hat. Ich habe in umstehender Figur (S. 188) die Menge Bicarbonat in Milliäquivalenten auf der Ordinatenachse und die Menge Kohlensäure in Millimolen auf der Abscissenachse angegeben. Auf der Abscissenachse sind 0,1 Millimole Kohlensäure gleich groß angegeben wie 0,5 Milliäquivalente Bicarbonat auf der Ordinatenachse. Wie man weiter in der Figur sieht, sind für die verschiedenen Verhältnisse Bicarbonat: Calcium (zwischen 1,6 : 1 bis 1 : 2) die Kurven konstruiert.

Die Punkte jeder Kurve geben an, welche Kohlensäuremenge im Gleichgewicht ist mit Marmor als Bodenkörper bei den verschiedenen Bicarbonat- und Calciumkonzentrationen. Ohne weiteres ist aus den Kurven abzulesen, daß die Menge aggressiver Kohlensäure ganz verschieden ist, je nachdem das Verhältnis Bicarbonat: Calcium sich ändert. Die Berechnung der Menge aggressiver Kohlensäure gestaltet sich graphisch auch sehr einfach. Wenn z. B. die Bicarbonatkonzentration gleich 4 ist und CO_2 gleich 1,0, dann stellt C den zu diesen Konzentrationen gehörenden Punkt dar. In diesem Falle ist in allen von den von uns gezeichneten Verhältnissen Bicarbonat: Calcium aggressive Kohlensäure in der Flüssigkeit. Wenn die Kohlensäure aggressiv wirkt, so entstehen aus einem Millimol Kohlensäure zwei Milliäquivalente Bicarbonat und Calcium. Wären nun die Ordinate und die Abscisse in gleicher Größe gezeichnet,

so müßte man aus C ein rechtwinkliges Dreieck konstruieren, so daß $\text{tg}C$ gleich 2 wäre. Weil nun die Abscisse in unserem Falle fünfmal so groß gezeichnet ist wie die Ordinate, so muß $\text{tg}C$ nicht gleich 2, sondern gleich $\frac{2}{5} = \frac{1}{2,5}$ sein. In dem von

uns gezeichneten Falle ist also $\frac{DE}{EC} = \frac{BA}{AC} = \frac{FG}{GC} = \frac{1}{2,5}$. Die Kohlensäure wird nun

so lange aggressiv wirken, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dies ist der Fall bei dem Schnittpunkt der Geraden CD mit einer der gezeichneten Kurven. Wenn z. B. das Verhältnis Bicarbonat: Calcium gleich 1:2 ist, so ist der Schnittpunkt bei D erreicht. DE gibt dann die Zunahme der Bicarbonat- und Calciumkonzentration in Milliäquivalenten. Die Hälfte dieses Werts entspricht der Menge aggressiver Kohlensäure in Millimolen. Multipliziert man die Hälfte von DE mit 4,4, so hat

man die Menge aggressiver Kohlensäure im Liter. Weil in unserem Falle 20 mm einem Milliäquivalente Bicarbonat entsprechen, so ergibt sich aus dem Obenstehenden, daß man die Länge von $\cdot DE$, in Millimetern ausgedrückt, nur mit 1,1 zu multiplizieren braucht zur Auffindung der Anzahl Milligramme aggressiver Kohlensäure im Liter.

Wenn das Verhältnis Bicarbonat: Calcium gleich 1:1 ist, so gibt $BA \times 1,1$ die Menge aggressiver Kohlensäure in Milligrammen im Liter an usw.

Bei obenstehender Ableitung ist nicht in Rechnung gezogen, daß das Verhältnis Bicarbonat: Calcium sich ein wenig ändert, wenn die Kohlensäure aggressiv wirkt. Jedoch wird die Abweichung hierdurch so gering, daß sie praktisch keinen Fehler verursacht.

Daß man mit Hilfe der Figur brauchbare Werte für die aggressive Kohlensäure ableitet, ergibt sich zwanglos aus nachstehenden Beispielen.

$$[CO_2] = 1; [HCO_3'] = 4:$$

Verhältnis $HCO_3 : Ca$	Aggressive Kohlensäure in mg im Liter		
	nach der Figur	nach der Tabelle Kolthoff	nach Till- mans und Heublein
4:8	8,0	9,0	16
4:4	16,5	17,6	16
4:2,5	24,2	22,4	16

Ich hoffe, daß es mir in dieser Weise gelungen ist, auch bei andern Verhältnissen von Bicarbonat: Calcium als 1:1 einfach die Menge aggressiver Kohlensäure graphisch ableiten zu können.

Befassen wir uns weiter mit den Bemerkungen, welche Herr Tillmans macht, so ist es mir unbegreiflich, daß er sagt, daß ich die Bedeutung der Anwesenheit des Natriumbicarbonats richtig angebe, jedoch die des Magnesiums vernachlässige. Es ist doch gleichgültig, ob das Bicarbonat an Natrium oder Magnesium gebunden ist. Nicht diese Kationen beherrschen die aggressive Wirkung der Kohlensäure, sondern nur das Bicarbonat und Calcium. Zwar hat das Magnesiumbicarbonat einen etwas geringeren Dissoziationsgrad wie das Natriumbicarbonat, jedoch verursacht dieser Unterschied bei den relativ geringen Magnesiumgehalten von Trinkwässern keine merkbare Abweichung. Wie sich aus nachstehenden Beispielen ergibt, haben sogar größere Mengen Magnesium keinen Einfluß. Die Berechnung der aggressiven Kohlensäure wird also auch bei Anwesenheit von viel Magnesium nicht komplizierter.

Die unten angeführten Versuche sind nach Heyer ausgeführt. Die Arbeits- und Bestimmungsmethoden waren dieselben wie sie früher¹⁾ ausführlicher erörtert sind. Die freie Kohlensäure wurde wieder mittels Titrierung mit Natronlauge bis zur bleibenden und eben wahrnehmbaren Rosafärbung des Phenolphthaleins bestimmt. Die früher bestimmten Korrekturen (S. 106) bei verschiedenem Bicarbonatgehalt und wechselnder Härte brachte ich auch hier in Rechnung. Das gelöste Bicarbonat wurde nach schneller Filtrierung mit 0,1 N.-Salzsäure auf Dimethylgelb bestimmt. Für den notwendigen Überschuß an Reagens für das Umschlagen des Indikators wurde eine Korrektur angebracht.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1921, 41, 110. Ich gab dort schon dieselbe Erklärung über die Bedeutung des Magnesiums wie hier.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung in Milliäquivalenten je Liter							Aggressive Kohlensäure in mg im Liter		
								gefunden	berechnet nach der Tabelle von	
	Na	HCO ₃	CO ₂	Ca	Cl	Mg	SO ₄		Kolthoff	Tillmans u. Heublein
1	2,5	2,5	1	—	—	—	—	37,5	39,6	27,5
2	2,5	2,5	1	2,5	2,2	—	—	30,8	29,5	27,5
3	2,5	2,5	1	—	—	1	1	36,5	39,6	27,5
4	2,5	2,5	1	—	—	2,5	2,5	37,5	39,6	27,5
5	2,5	2,5	1	2,5	2,5	2,5	2,5	29,5	29,5	27,5
6	2,5	2,5	1	2,5	2,5	2,5	2,5	29,9	29,5	27,5
7	2,5	2,5	1	2,5	2,5	5	5	29,5	29,5	27,5
8	2,5	2,5	1	5	5	5	5	26,4	25,5	27,5
9	5	5	1,5	—	—	—	—	42,4	43,5	15
10	5	5	1,5	—	—	2,5	2,5	44	43,5	15
11	5	5	1,5	—	—	5	5	43,6	43,5	15
12	5	5	1,5	2,5	2,5	5	5	33	28,5	15
13	5	5	1,5	5	5	5	5	27,2	18	15

Wie sich aus der Tabelle ergibt, hat das Magnesium, das als Sulfat zugesetzt wurde, sogar bis zu Konzentrationen von 5 Milliäquivalenten im Liter, also einer Härte von 14 D° entsprechend, keinen Einfluß auf die aggressive Wirkung der Kohlensäure.

Bei dem letzten Versuch ist die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Wert der aggressiven Kohlensäure nicht gut. Wahrscheinlich hatte sich bei dieser großen Härte (28 D°) das Gleichgewicht nach 3 Tage langem Schütteln noch nicht eingestellt; denn bei Versuch 8 mußte 7 Tage geschüttelt werden, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht war.

Tillmans macht auch eine Bemerkung über die Kohlensäurebestimmung, welche ich angeführt habe, und über den Einfluß der Härte auf die Korrektur. Er sagt, daß er keinen Einfluß von Calcium- und Magnesiumionen auf die Farbe des Phenolphthaleins in Bicarbonatlösungen hat feststellen können. Dennoch kann man diesen Einfluß qualitativ mittels eines einfachen Versuches nachweisen. Man fügt zu einer verdünnten Bicarbonatlösung eine bestimmte Menge Phenolphthalein. Zu einem Teil der so erhaltenen Lösung fügt man Calciumchloridlösung. Die Rosafärbung der Lösung wird schwächer, und verschwindet zuletzt sogar, wenn genügend Calciumlösung hinzugefügt ist. Hieraus ergibt sich schon, daß die Menge Säure, welche zum Entfärben einer mit Phenolphthalein versetzten Bicarbonatlösung nötig ist, um so geringer ist, je größer der Calciumgehalt ist. Daher muß man auch bei der Kohlensäurebestimmung nach Tillmans, bei der man die gerade zur Anfärbung von Bicarbonatlösungen notwendige Menge Phenolphthalein zusetzt, eine Korrektur für die Härte anbringen, wenn man sehr genaue Ergebnisse erhalten will.

Im Anfange seiner kritischen Abhandlung macht Tillmans eine richtige Bemerkung über den Hydrolysegrad einer Calciumcarbonatlösung. Bei der Berechnung der Hydroxylionenkonzentration einer reinen Calciumcarbonatlösung habe ich mich geirrt, und zwar ist das p_{OH} nicht 5,11, sondern 4,11, wie Tillmans jetzt auch angibt. Ich hatte diesen Wert früher auch berechnet, jedoch aus Versehen für p_{OH} 5,11 statt 4,11 geschrieben. Dasselbe gilt für die praktische Angabe dieses Wertes.

Zur bestimmten Aufklärung habe ich den Versuch in der letzten Zeit wiederholt, und bestimmte ich die Löslichkeit von reinem Calciumcarbonat und den Wasserstoffexponent der gesättigten Lösung.

Ich verwendete wieder ein Präparat von Kahlbaum, das zuerst 20-mal mit Wasser ausgekocht war. Das Lösungswasser ist in folgender Weise sehr einfach kohlensäurefrei zu erhalten: Man füllt eine Flasche von Jenaer oder Köln-Ehrenfelder Glas oder von einer anderen guten Glassorte mit Leitfähigkeitswasser. Die Flasche wird mittels eines Korken geschlossen, durch welche ein Rohr geht, das mit Ätzkalk gefüllt ist. Oben wird das Rohr mit einem Korken geschlossen. Unten in dem verjüngten Teil des Rohres legt man etwas Baumwolle, damit kein Kalkstaub in das Wasser fällt. Nach einigen Tagen Stehen (im Winter etwa nach einer Woche) ist das Wasser völlig kohlensäurefrei.

In derartig bereitetem Wasser wurde die Löslichkeit und der Hydrolysegrad des Calciumcarbonats bestimmt. Der Versuch wurde bei 14° ausgeführt. Nach dem Schütteln und Absitzen wurde das p_{H} in der klaren Lösung mittels Thymolphthalein colorimetrisch bestimmt. p_{H} war 10,2. Weil $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 14° etwa 14,35 ist, so ist p_{OH} nach der colorimetrischen Bestimmung $14,35 - 10,2 = 4,15$. Nach der Berechnung beträgt dieser Wert 4,11.

Die Löslichkeit wurde titrimetrisch bestimmt. Die klare Lösung wurde nach dem Absitzen durch ein Schnellfilter filtriert. 250 ccm wurden mit 0,01 N.-Salzsäure auf Dimethylgelb titriert. Unter denselben Verhältnissen wie bei dem Versuche wurde bestimmt, wie groß der notwendige Überschuß an Reagens war; letzteren brachte ich in Abzug.

250 ccm Filtrat verbrauchten 8,0, 7,8, 8,2, im Mittel 8,0 ccm 0,01 N.-Salzsäure. Diese Titerzahl entspricht einer Löslichkeit von 16 mg Calciumcarbonat je Liter. Wie ich damals mitteilte, fand Kendall bei 25° eine Löslichkeit bei Calcit von 14,3 mg je Liter, bei Aragonit von 15,3 mg und bei präcipitiertem Calciumcarbonat von 14,45 mg je Liter. Der von mir gefundene Wert stimmt also ziemlich gut überein mit den Ergebnissen von Kendall.

Zu meiner zweiten Arbeit über die Wasserstoffionenkonzentration des Wassers macht Tillmans auch einige Bemerkungen.

Zunächst hätte ich keinen geeigneten Indicator für die Bestimmung von p_{H} zwischen 6,8 und 6,0 angewendet. Wie sich aus vielen Versuchen, welche ich in der letzten Zeit angestellt habe, nochmals ergab, ist Azolithmin für diesen Zweck gar nicht geeignet. Der Salzfehler ist sehr groß und kann bei Trinkwasser sogar 0,5 in p_{H} betragen¹⁾. Sehr gut brauchbar dahingegen ist Dibromorthokresolsulfophthalein (Bromkresolpurpur), eines der Sulfophthaleine, welche von Clark und Lubs²⁾ als Indicatoren empfohlen sind. Der Indicator hat sein Umwandlungsintervall zwischen $p_{\text{H}} = 5,2$ bis 6,8, in alkalischer Lösung ist die Farbe purpur, in saurer Lösung gelb. Wie sich aus verschiedenen Versuchen ergab¹⁾, ist der Salzfehler des Indicators sehr gering, und er kann bei der Trinkwasseruntersuchung vernachlässigt werden. Eine 0,1%-ige Vorratlösung des Indicators in 20%-igem Weingeist ist für den Zweck geeignet. Wenn p_{H} kleiner ist als 6,0, ist Methylrot als Indikator zu empfehlen.

¹⁾ Vergl. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. 1922, 41, 54.

²⁾ Journ. of Bact. 1917, 2, 110.

Zuletzt bemerkt Herr Tillmans, daß es nicht zweckmäßig sei, die Kohlensäuremenge aus der Wasserstoffionen- und Bicarbonatkonzentration mit Hilfe der bekannten Gleichung:

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{3 \times 10^{-7}}$$

zu berechnen, weil die colorimetrische Bestimmung von $[\text{H}^+]$ mit zu großen Fehlern behaftet sei. Mit einigen Beispielen aus den von Massink bestimmten Zahlen wird dies näher von ihm dargelegt. Ich will dazu folgendes bemerken:

a) Gerade wenn die Kohlensäurekonzentration klein und der Bicarbonatgehalt relativ groß ist, wie dies bei vielen natürlichen Wässern mit einem p_H größer als 7,2 der Fall ist, ist der berechnete Wert oft genauer als der experimentell bestimmte.

b) Bei einiger Übung kann man das p_H leicht mit einer Genauigkeit von 0,1 bestimmen. Wenn man mehrere Puffermischungen in Vorrat hält, welche untereinander jeweils nicht mehr als 0,1 in p_H verschieden sind, kann man p_H sogar bis zu einer Genauigkeit von 0,05 bestimmen. Dies entspricht einem Fehler in der Wasserstoffionenkonzentration und also auch in der Kohlensäuremenge von etwa 10%.
c) Bei Anwesenheit von größeren Mengen Kohlensäure (und Abwesenheit von Eisen) gibt die direkte Bestimmung mittels Titrierung genauere Werte als die Berechnung. Ich will Herrn Tillmans gern zugeben, daß man in diesem Falle besser die direkte Bestimmung vornehmen kann.

Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der berechnete Wert der freien Kohlensäure, welche in Gleichgewicht ist mit einer Lösung von Calciumbicarbonat und Calciumcarbonat als Bodenkörper, stimmt mit dem von Tillmans und Heublein experimentell bestimmten überein bis zu einer Bicarbonatkonzentration von 5 Milliäquivalenten je Liter, wenn man ein Löslichkeitsprodukt von $1,2 \times 10^{-8}$ nimmt. Steigt die Bicarbonatkonzentration, so erhält man genau übereinstimmende Werte bei Anwendung eines Löslichkeitsproduktes von $1,6 \times 10^{-10}$. Bei der Aufstellung der Tabelle, welche die Menge freier Kohlensäure angibt, die mit verschiedenen Bicarbonat- und Calciumkonzentrationen in Gleichgewicht ist, habe ich dieser Tatsache Rechnung getragen.

2. Graphisch kann man mit Hilfe der gegebenen Figur leicht die Menge der aggressiven Kohlensäure ableiten.

3. Das p_H einer gesättigten Calciumcarbonatlösung beträgt bei 14° 10,2. Die Löslichkeit wurde bei dieser Temperatur zu 16 mg je Liter gefunden.

4. Bei der Bestimmung von p_H zwischen 6,8 und 6,0 kann Dibromorthokresolsulfophthalein (Bromkresolpurpur) als Indikator empfohlen werden.