Kapitel 8
Wasserchemische Berechnungen

8.1 System Kohlenstoffdioxid – Wasser – Calcium

Das System Kohlenstoffdioxid – Wasser – Calcium ist eines der wichtigsten Systeme der Wasserchemie. Von ihm werden folgende Faktoren beeinflusst:

- Wasserhärte (Carbonathärte)
- Aggressivität
- Geschmack.

Formen des Vorkommens von Kohlenstoffdioxid

freies CO_2		gebundenes CO_2	
überschüssiges CO_2	zugehöriges CO_2	halb gebundenes CO_2 (HCO_3^-)	ganz gebundenes CO_2 (CO_3^{2-})
aggressiv, greift z. B. Metalle, Kalk, auch in Beton, an.	nicht aggressiv, notwendig zum In-Lösung-halten des Calciumhydrogencarbonats.	nicht aggressiv.	nicht aggressiv.

Anorganisch gebundener Kohlenstoff kommt im Wasser also als CO_2-Gasmolekül, als HCO_3^-- und als CO_3^{2-}-Ion vor.

8.1.1 Berechnung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs

Vor einem rechnerischen Ansatz werden noch einige Überlegungen zum Vorhandensein der vorgenannten Moleküle bzw. Ionen angestellt.

S. Wilhelm, *Wasseraufbereitung*
DOI: 10.1007/978-3-540-68887-7, © Springer 2008

Für alle weiteren Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass die Konzentration anderer schwacher Säuren und Basen (anderer Puffersysteme), neben der Kohlensäure und ihren Anionen, gering ist.

Eine wässrige Kohlenstoffdioxidlösung wird mit Calciumhydroxid titriert.

$$\mathbf{0 < pH < 4{,}3}$$

Bei pH-Werten $< 4{,}3$ sind nur H^+-Ionen starker Mineralsäuren vorhanden, die Kohlensäure ist noch nicht dissoziiert und zerfällt aufgrund ihrer Unbeständigkeit gemäß

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

Die H^+-Ionen aus der Dissoziation starker Mineralsäuren verbinden sich mit den OH^--Ionen des Calciumhydroxids zu undissziiertem H_2O;

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

dadurch steigt der pH-Wert an. Erst wenn durch die Laugezugabe der pH-Wert 4,3 überschritten wird, beginnt sich die Kohlensäure zu bilden und sofort in ihrer 1. Dissoziationsstufe zu dissoziieren.

$$\mathbf{4{,}3 < pH < 8{,}2}$$
$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Wird weiterhin mit Calciumhydroxid titriert, so werden die H^+-Ionen aus der 1. Dissoziationstufe der Kohlensäure durch die OH^--Ionen des $Ca(OH)_2$ zu undissoziiertem H_2O gebunden; dadurch dissoziiert die Kohlensäure immer weiter, bis sie beim pH-Wert 8,2 vollständig dissoziiert ist. Die entstehenden H^+-Ionen sind vollständig zu undissoziiertem Wasser gebunden worden, übrig bleiben die HCO_3^--Anionen.

$$\mathbf{pH > 8{,}2}$$

Nachdem die in der 1. Dissoziationsstufe der Kohlensäure entstandenen H^+-Ionen alle durch die OH^--Ionen des Calciumhydroxids zu neutralem Wasser gebunden wurden, beginnt die 2. Dissoziationsstufe der Kohlensäure; das HCO_3^--Anion dissoziiert nach folgender Gleichung weiter:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

CO_3^{2-}-Ionen können also erst bei pH-Werten $> 8{,}2$ auftreten. Wird weiterhin mit Calciumhydroxid titriert, werden jetzt die aus der 2. Dissoziationsstufe stammenden H^+-Ionen durch die OH^--Ionen des $Ca(OH)_2$ zu neutralem Wasser gebunden. Erst wenn keine HCO_3^--Ionen mehr vorhanden sind, treten freie OH^--Ionen im Wasser auf.

Die pH-Werte 4,3 und 8,2 charakterisieren also die Dissoziationsstufen der Kohlensäure; sie entsprechen den pH-Sprüngen der Kohlensäure auf der Titrationskurve. Sie kommen durch die Pufferwirkung des Systems zustande.

Wird das Erläuterte graphisch aufgetragen, ergibt sich Abb. 8.1; f ist eine dimensionslose Zahl, deren Wert nur vom pH-Wert der Lösung bestimmt wird.

Die verbrauchte Lauge- bzw. Säuremenge bis zum pH-Wert 4,3 bzw. 8,2 wird als Basen- bzw. Säurekapazität (früher positive und negative p- und m-Werte) bis zum entsprechenden pH-Wert bezeichnet. Jetzt können die Definitionsgleichungen für Säure- und Basenkapazitäten anhand Abb. 8.1 formuliert werden.

$K_S(8{,}2)$

Zunächst werden durch die zutitrierte Säure alle OH^--Ionen zu neutralem Wasser gebunden:

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

Sind alle freien OH^--Ionen abgebunden, werden bis zum pH-Wert 8,2 alle CO_3^{2-}-Ionen in HCO_3^--Ionen überführt:

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$$

Die Säurekapazität zum pH-Wert 8,2 ist also

$$K_S(8{,}2) = c(OH^-) + c(CO_3^{2-})$$

$K_S(4{,}3)$

Bis zum pH-Wert 8,2 wurden alle CO_3^{2-}-Ionen in HCO_3^--Ionen überführt. Bei weiterer Säurezugabe beginnt jetzt die Bildung von undissoziierter H_2CO_3:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

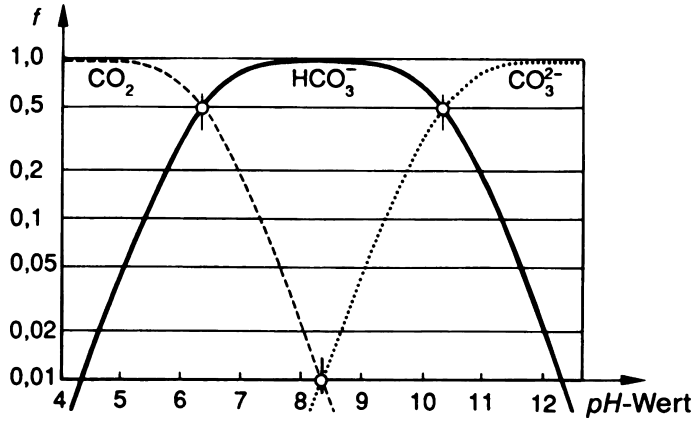


Abb. 8.1 Vorhandensein von CO_2, HCO_3^- und CO_3^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert

Da H_2CO_3 unbeständig ist und zu H_2O und CO_2 zerfällt, wurde in Abb. 8.1 die Stoffmengenkonzentration an Kohlenstoffdioxid aufgenommen. Bis zum pH-Wert 4,3 werden alle HCO_3^--Ionen in H_2CO_3 überführt.

Die Säurekapazität zum pH-Wert 4,3 ist also

$$K_S(4{,}3) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-)$$

Der Faktor 2 bei der Stoffmengenkonzentration an Carbonationen kommt dadurch zustande, dass die $c(CO_3^{2-})$ zunächst in $c(HCO_3^-)$ und dann in H_2CO_3, überführt, also zweimal titriert, wird.

Liegt der pH-Wert des Wassers $< 4{,}3$, was bei natürlichen Wässern nicht der Fall ist, dann werden die Basenkapazitäten zu den pH-Werten 4,3 und 8,2 durch Laugezugabe bestimmt.

Wird das Erreichen der pH-Werte 4,3 und 8,2 aus dem alkalischen Bereich als positiv festgelegt, so ist das Erreichen dieser pH-Werte aus dem sauren Bereich mit negativem Vorzeichen zu kennzeichnen.

$K_B(4{,}3)$

Bis zum pH-Wert 4,3 ist die Kohlensäure praktisch nicht dissoziiert, so dass nur H^+-Ionen aus den Dissoziationsgleichgewichten starker Mineralsäuren titriert werden.

Die Basenkapazität bis zum pH-Wert 4,3 ist also

$$K_B(4{,}3) = -c(H^+)$$

$K_B(8{,}2)$

Ab dem pH-Wert 4,3 bis zum pH-Wert 8,2 wird die gesamte Kohlensäure (in nachfolgender Formel als $c(CO_2)$ ausgedrückt) in ihrer ersten Dissoziationsstufe zu H^+- und HCO_3^--Ionen dissoziiert, da alle OH^--Ionen der Lauge zu undissoziiertem Wasser abgebunden werden.

Die Basenkapazität bis zum pH-Wert 8,2 ist demnach

$$K_B(8{,}2) = -c(H^+) - c(CO_2)$$

Werden Säure- und Basenkapazitätswerte zu den pH-Werten 4,3 und 8,2 zu je einem Kapazitätswert zusammengefasst, der sowohl für saure als auch für alkalische Wässer gilt, dann ergeben sich folgende Definitionsgleichungen:

$$\boldsymbol{K(8{,}2) = c(OH^-) + c(CO_3^{2-}) - c(CO_2) - c(H^+)}$$
$$\boldsymbol{K(4{,}3) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) - c(H^+)}$$

Die Summe des anorganisch gebundenen Kohlenstoffes im Wasser wird als $c(DIC)$ bezeichnet. Er entspricht der Summe der Stoffmengenkonzentrationen an Carbonat- und Hydrogencarbonationen und Kohlenstoffdioxidmolekülen.

Bildet man die Differenz $K(4{,}3) - K(8{,}2)$, so ergibt sich $c(\mathrm{DIC})$:

$$c(\mathrm{DIC}) = c(\mathrm{OH^-}) + 2c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) - c(\mathrm{H^+}) - c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{CO_2}) + c(\mathrm{H^+})$$

$$c(\mathrm{DIC}) = c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) + c(\mathrm{CO_2})$$

$$c(\mathrm{DIC}) = K(4{,}3) - K(8{,}2)$$

8.1.2 Ermittlung des pH-Wertes mittels $K_S(4{,}3)_r$

Die einfachste Möglichkeit, die Einzelanteile der Stoffmengenkonzentrationen an $c(\mathrm{CO_3^{2-}})$, $c(\mathrm{HCO_3^-})$ und $c(\mathrm{CO_2})$ im Wasser zu bestimmen, führt über die Bestimmung des pH-Wertes und der Kapazitäten zu den pH-Werten 4,3 und 8,2.

Es gibt auch andere Möglichkeiten, die aber wesentlich schwerer zu verstehen und auszuführen sind. Deshalb wird hier auf ihre Darlegung verzichtet.

Diese vereinfachte Methode kann im pH-Bereich 4,5–9,5 nur angewendet werden, wenn der aus Abb. 8.2 mittels des relativen $K_S(4{,}3)$-Wertes ($K_S(4{,}3)_r$) ermittelte pH-Wert auf maximal 0,1 pH-Einheiten mit dem elektrometrisch gemessenen pH-Wert übereinstimmt.

Außerdem werden im pH-Bereich 4,5–9,5 die sehr niedrigen Stoffmengenkonzentrationen an $c(\mathrm{H^+})$ und $c(\mathrm{OH^-})$ vernachlässigt.

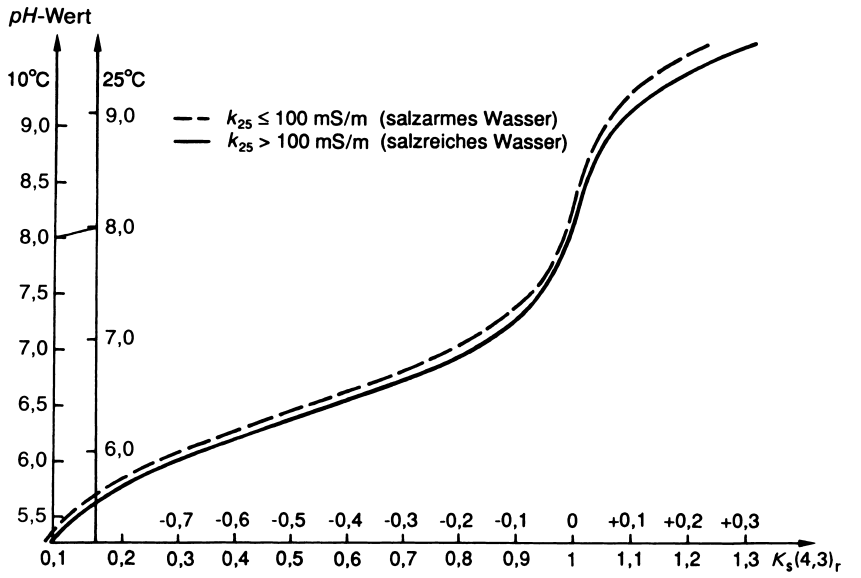


Abb. 8.2 Relativer Säureverbrauch zu den pH-Werten 8,2 und 4,3 in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Temperatur und der Ionenstärke

Nachfolgend sind einige Beispiele zur Bestimmung der Stoffmengenkonzentrationen an $c(CO_3^{2-})$, $c(HCO_3^-)$ und $c(CO_2)$ im Wasser angeführt.

Die Übereinstimmung des ermittelten pH-Wertes mit dem elektrometrisch gemessenen pH-Wert auf max. 0,1 pH-Einheiten ist die Voraussetzung dafür, dass die Stoffmengenkonzentrationen an $c(CO_3^{2-})$, $c(HCO_3^-)$ und $c(CO_2)$ im Wasser nach diesem vereinfachten Verfahren errechnet werden können. Sie beweist, dass keine anderen Puffersysteme im Wasser vorhanden sind. Zunächst wird der relative $K_S(4{,}3)$-Wert nach folgender Formel ermittelt:

$$K_S(4{,}3)_r = K(4{,}3)/(K(4{,}3) - K(8{,}2))$$

Mit dem Ergebnis geht man in Abb. 8.2 und ermittelt aus der Titrationskurve bei bestimmtem Salzgehalt und bestimmter Temperatur den pH-Wert. Unter ionenarmen Wässern sind Wässer mit Leitwerten $k_{25} \leq 100\,\mathrm{mS/m}$, unter ionenreichen Wässern solche mit $k_{25} > 100\,\mathrm{mS/m}$ zu verstehen. Ist die Differenz zwischen gemessenem und mittels Abb. 8.2 ermitteltem pH-Wert $> 0{,}1$ pH-Einheiten, sind noch andere schwach dissoziierte Säuren oder Basen mit einem ihrer Salze (Puffersysteme) im Wasser; die vereinfachte Berechnungsmethode kann nicht angewandt werden.

8.1.3 Berechnung der Stoffmengenkonzentration an $c(CO_2)$

pH < 4,3

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_3^{2-})$, $c(HCO_3^-)$ und $c(OH^-)$ sind vernachlässigbar klein. Aus der Definitionsgleichung erhält man

$$K(8{,}2) = -c(CO_2) - c(H^+)$$
$$c(CO_2) = -K(8{,}2) - c(H^+)$$

Beispiel

$$pH = 4{,}0\,; \quad K_B(4{,}3) = -0{,}1\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad K_B(8{,}2) = -3{,}2\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c(CO_2) = ?$$
$$\log c(H^+) = -4{,}0\,; \quad c(H^+) = 10^{-4}\,\mathrm{mol/l} = 10^{-1}\,\mathrm{mmol/l}$$
$$c(CO_2) = -(-3{,}2) - 0{,}1 = 3{,}1\,\mathrm{mmol/l}$$

4,3 < pH < 8,2

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_3^{2-})$, $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ sind vernachlässigbar klein.

Aus der Definitionsgleichung wird

$$K(8{,}2) = -c(CO_2)$$
$$c(CO_2) = -K(8{,}2)$$

Beispiel

$$K_{25} = 35\,\mathrm{mS/m}\,; \quad \vartheta = 25\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 7{,}2\,;$$
$$K_S(4{,}3) = 6{,}4\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad K_B(8{,}2) = -0{,}9\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c(CO_2) = ?$$
$$K_S(4{,}3)_r = 6{,}4/(6{,}4 + 0{,}9) = 0{,}88 \rightarrow \text{ Abb. 8.2 } \rightarrow pH = 7{,}1$$

pH ermittelt und pH gemessen stimmen innerhalb der erlaubten Toleranz überein, also kann das vereinfachte Verfahren angewandt werden.

$$c(CO_2) = -(-0{,}9) = 0{,}9\,\mathrm{mmol/l}$$

8.1.4 Berechnung der Stoffmengenkonzentration an $c(HCO_3^-)$

4,3 < pH < 8,2

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_3^{2-})$, $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ sind vernachlässigbar klein.

Aus der Definitionsgleichung wird

$$K(4{,}3) = c(HCO_3^-)$$
$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3)$$

Beispiel

$$K_{25} = 35\,\mathrm{mS/m}\,; \quad \vartheta = 25\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 7{,}2\,;$$
$$K_S(4{,}3) = 6{,}4\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad K_B(8{,}2) = -0{,}9\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c(HCO_3^-) = ?$$

Die Voraussetzungen des Beispiels sind mit denen des vorangegangenen Beispiels identisch, so dass der nochmalige Nachweis der Übereinstimmung des ermittelten und des gemessenen pH-Wertes entfällt.

$$c(HCO_3^-) = K_S(4{,}3) = 6{,}4\,\mathrm{mmol/l}$$

8,2 < pH < 9,5

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_2)$, $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ sind vernachlässigbar klein.

Aus den Definitionsgleichungen wird

$$K(8{,}2) = c\,(CO_3^{2-})$$
$$K(4{,}3) = 2c\,(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-)$$
$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3) - 2c\,(CO_3^{2-})$$
$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3) - 2K(8{,}2)$$

Beispiel

$$K_{25} = 50\,\mathrm{mS/m}\,; \quad \vartheta = 15\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 9{,}2\,;$$
$$K_S(4{,}3) = 0{,}4\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad K_S(8{,}2) = 0{,}03\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c(HCO_3^-) = ?$$
$$K_S(4{,}3)_r = 0{,}4/(0{,}4 - 0{,}03) = 1{,}08 \rightarrow \text{ Abb. 8.2 } \rightarrow pH = 9{,}2$$

pH-ermittelt und pH-gemessen stimmen überein, es kann das vereinfachte Verfahren angewandt werden.

$$c(HCO_3^-) = 0{,}4 - 2 \cdot 0{,}03 = 0{,}34\,\mathrm{mmol/l}$$

pH > 9,5

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_2)$ und $c(H^+)$ sind vernachlässigbar klein, $c(OH^-)$ ist zu berücksichtigen.

Aus den Definitionsgleichungen wird

$$K(8{,}2) = c\,(CO_3^{2-}) + c(OH^-)$$
$$K(4{,}3) = 2c\,(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) + c(OH^-)$$
$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3) - 2c\,(CO_3^{2-}) - c(OH^-)$$
$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3) - 2c\,(CO_3^{2-}) - 2c(OH^-) + c(OH^-)$$

Die beiden Gleichungen ineinander eingesetzt, ergibt

$$c(HCO_3^-) = K(4{,}3) - 2K(8{,}2) + c(OH^-)$$

Beispiel

$$\vartheta = 25\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 10{,}26\,; \quad K_S(4{,}3) = 1{,}03\,\mathrm{mmol/l}\,;$$
$$K_S(8{,}2) = 0{,}42\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c(HCO_3^-) = ?$$
$$\log c(H^+) + \log c(OH^-) = -14$$
$$\log c(OH^-) = 10{,}26 - 14$$
$$c(OH^-) = 1{,}82 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol/l} = 0{,}18\,\mathrm{mmol/l}$$
$$c(HCO_3^-) = 1{,}03 - 2 \cdot 0{,}42 + 0{,}18 = 0{,}37\,\mathrm{mmol/l}$$

8.1.5 Berechnung der Stoffmengenkonzentration an $c(CO_3^{2-})$

8,2 < pH < 9,5

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_2)$, $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ sind vernachlässigbar klein.

Aus der Definitionsgleichung wird

$$K(8{,}2) = c\,(\mathrm{CO_3^{2-}})$$
$$c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = K(8{,}2)$$

Beispiel

$$K_{25} = 50\,\mathrm{mS/m}\,; \quad \vartheta = 15\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 9{,}2\,;$$
$$K_S(4{,}3) = 0{,}4\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad K_S(8{,}2) = 0{,}03\,\mathrm{mmol/l}\,;$$
$$c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = ?$$

Die Voraussetzungen des Beispiels sind mit denen des vorgenannten Beispiels identisch, so dass der nochmalige Nachweis der Übereinstimmung des ermittelten und des gemessenen pH-Wertes entfällt:

$$c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = 0{,}03\,\mathrm{mmol/l}$$

pH > 9,5

Die Stoffmengenkonzentrationen $c(\mathrm{CO_2})$, und $c(\mathrm{H^+})$ sind vernachlässigbar klein, $c(\mathrm{OH^-})$ ist zu berücksichtigen.

Aus der Definitionsgleichung wird

$$K(8{,}2) = c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{OH^-})$$
$$c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = K(8{,}2) - c(\mathrm{OH^-})$$

Beispiel

$$\vartheta = 25\,^{\circ}\mathrm{C}\,; \quad pH = 10{,}26\,; \quad K_S(4{,}3) = 1{,}03\,\mathrm{mmol/l}\,;$$
$$K_S(8{,}2) = 0{,}42\,\mathrm{mmol/l}\,; \quad c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = ?$$
$$c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) = 0{,}42 - 0{,}18 = 0{,}24\,\mathrm{mmol/l}$$

Die vorangehend aus den Definitionsgleichungen entwickelten Gleichungen können zu Tabelle 8.1 zusammengefasst werden.

Natürliche Wässer haben immer einen $K_B(8{,}2)$-Wert, fast nie einen $K_S(8{,}2)$-Wert. Bei aufbereiteten Brauchwässern, die keine Basenkapazitätswerte aufweisen – also nur Säurekapazitätswerte haben – können die Stoffmengenkonzentrationen an $c(\mathrm{OH^-})$, $c(\mathrm{HCO_3^-})$ und $c(\mathrm{CO_3^{2-}})$ aus Tabelle 8.2 abgeschätzt werden.

Erläuterungen zu Tabelle 8.2:

$K_S(4{,}3) > 2\ K_S(8{,}2)$

$\mathrm{OH^-}$-Ionen und $\mathrm{HCO_3^-}$-Ionen können nicht zusammen vorkommen.

Tabelle 8.1 Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentration an $c(CO_2)$, $c(HCO_3^-)$ und $c(CO_3^{2-})$ vom pH-Wert

pH < 4,3

$c(CO_2) = -K_B(8,2) - c(H^+)$ mmol/l
$c(HCO_3^-) = 0$ mmol/l
$c(CO_3^{2-}) = 0$ mmol/l

4,3 < pH < 8,2

$c(CO_2) = -K_B(8,2)$ mmol/l
$c(HCO_3^-) = K_S(4,3)$ mmol/l
$c(CO_3^{2-}) = 0$ mmol/l

8,2 < pH < 9,5

$c(CO_2) = 0$ mmol/l
$c(HCO_3^-) = K_S(4,3) - 2K_S(8,2)$ mmol/l
$c(CO_3^{2-}) = K_S(8,2)$ mmol/l

pH > 9,5

$c(CO_2) = 0$ mmol/l
$c(HCO_3^-) = K_S(4,3) - 2K_S(8,2) + c(OH^-)$ mmol/l
$c(CO_3^{2-}) = K_S(8,2) - c(OH^-)$ mmol/l

Tabelle 8.2 Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentrationen an $c(OH^-)$, $c(HCO_3^-)$ und $c(CO_3^{2-})$ von der Säurekapazität bei Wässern, die ausschließlich Säurekapazitätswerte aufweisen

	$\frac{c(OH^-)}{\text{mmol/l}}$	$\frac{c(CO_3^{2-})}{\text{mmol/l}}$	$\frac{c(HCO_3^-)}{\text{mmol/l}}$
$K_S(4,3) > 0;\quad K_S(8,2) = 0$	0	0	$K_S(4,3)$
$K_S(4,3) > 2K_S(8,2)$	0	$K_S(8,2)$	$K_S(4,3) - 2K_S(8,2)$
$K_S(4,3) = 2K_S(8,2)$	0	$K_S(8,2)$	0
$K_S(4,3) < 2K_S(8,2)$	$2K_S(8,2) - K_S(4,3)$	$K_S(4,3) - K_S(8,2)$	0
$K_S(4,3) = K_S(8,2)$	$K_S(8,2)$	0	0

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Folglich: $c(CO_3^{2-}) = K_S(8,2)$

$$c(HCO_3^-) = K_S(4,3) - 2K_S(8,2)$$

$K_S(4,3) < 2\,K_S(8,2)$

$c(HCO_3^-)$ ist zwangsläufig Null.

$$K_S(4,3) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-})$$
$$K_S(8,2) = c(OH^-) + c(CO_3^{2-})$$
$$c(CO_3^{2-}) = K_S(8,2) - c(OH^-)$$

$$K_S(4,3) = 2K_S(8,2) - c(OH^-)$$
$$c(OH^-) = 2K_S(8,2) - K_S(4,3)$$

8.2 Wasserhärte

DIN 32625 empfiehlt, den Begriff der Härte nicht mehr zu verwenden. Wenn es unumgänglich ist, dann ist nur von Härte, ohne Zusatzbegriffe, zu sprechen. Darunter ist die Summe der Äquivalentkonzentrationen

$$c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+} + 1/2Sr^{2+} + 1/2Ba^{2+})$$

zu verstehen; also die Summe der Äquivalentkonzentrationen der Erdalkali-Kationen. Da in natürlichen Wässern praktisch keine Strontium- und Barium-Ionen vorkommen, kann man in der Wasserchemie die Härte vereinfacht als Summe der Äquivalentkonzentrationen $c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+})$ definieren. DIN 32625 lässt weitere Unterteilungen des Härtebegriffes nicht zu. Dies ist sicher logisch, aber zumindest in den nächsten Jahren kaum praktikabel, da die Praktiker in Wasserwerken und der einschlägigen Lieferindustrie mit nachfolgenden Begriffen auch weiterhin arbeiten werden:

Gesamthärte (GH)	= Summe der Äquivalentkonzentrationen an $c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+})$.
Carbonathärte (CH)	= temporäre Härte = vorübergehende Härte = Stoffmengenkonzentration an $c(HCO_3^-)$.
Nichtcarbonathärte (NCH)	= permanente Härte = bleibende Härte = Summe der Äquivalentkonzentrationen an $c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+})$, die nicht als Hydrogencarbonate vorliegen, $c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+} - HCO_3^-)$.
Resthärte (RH)	= Härte (GH, CH, NCH) nach irgendeiner Aufbereitungsmaßnahme.

8.3 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Die Novellierung der Trinkwasserverordnung vom Mai 1986 fixierte erstmals einen Grenzwert für die Calcitsättigung eines Wassers. Die Trinkwasserverordnung erlaubt – mit gewissen Einschränkungen – eine maximale Unterschreitung des pH-Wertes der Calcitsättigung um 0,2 pH-Einheiten. Dieser Grenzwert brachte viele

deutsche Wasserversorgungsunternehmen in die Zwangslage ihr Trinkwasser zu entsäuern.

In der Trinkwasserverordnung 2001, die seit dem 01.01.2003 gültig ist, wird in Anlage III unter der Nr. 18 Bezug genommen auf die Wasserstoffionenkonzentration. Am Ausgang des Wasserwerks darf die berechnete Calcitlösekapazität 5 mg/l $CaCO_3$ nicht überschreiten; diese Forderung gilt als erfüllt, wenn der pH-Wert am Wasserwerksausgang 7,7 und größer ist. Die Calcitlösekapazität darf bei Mischwässern im Netz eine Grenze von 10 mg/l nicht überschreiten.

Es kann nicht Aufgabe dieses Buches sein, einen gesetzlich festgelegten Grenzwert zu diskutieren. Allerdings kann man verlangen, dass die Berechnungsmethode zur Calcitsättigung den heutigen Erkenntnissen und Rechenmöglichkeiten entspricht. Dies ist nach DIN 38404 Teil 10, Ausgabe April 1995, der Fall. Nachfolgend werden zunächst der theoretische Hintergrund und die Berechnungsformeln zur genaueren Berechnung der Calcitsättigung erläutert. Anschließend wird auf Lösungsmöglichkeiten mithilfe der Rechenverfahren C 10-R 2 und C 10-R 3 mithilfe eines Computerprogramms eingegangen, das von dem Labor für Wassertechnik der FH Trier entwickelt wurde. Auf das Rechenverfahren C 10-R 1 wird nicht eingegangen, weil es ungenauere Werte als die Analysenverfahren liefert.

8.3.1 Allgemeine Theorie

In der einfachen Form des Quotienten der Stoffmengenkonzentrationen kann das Massenwirkungsgesetz nur auf homogene Systeme in *unendlich* verdünnter Lösung angewendet werden.

$$\mathrm{DE} \rightleftharpoons \mathrm{D^+} + \mathrm{E^-}$$

$$K = \frac{c(\mathrm{D^+}) \cdot c(\mathrm{E^-})}{c(\mathrm{DE})}$$

Die Massenwirkungsgesetzkonstante K (im Beispiel identisch mit der Dissoziationskonstanten) ist abhängig vom Druck, von der Temperatur und von der Gesamtionenstärke (Fremdioneneinfluss) der Lösung.

Natürliche Wässer und die Wässer der meisten technischen Wasserkreisläufe sind *endlich* verdünnte Lösungen. Deshalb müssen die Stoffmengenkonzentrationen $c(\mathrm{X})$ durch die Ionenaktivitäten $a(\mathrm{X})$ ersetzt werden.

$$K^* = \frac{a(\mathrm{D^+}) \cdot a(\mathrm{E^-})}{a(\mathrm{DE})}$$

Die Ionenaktivität $a(\mathrm{X})$ ist das Produkt aus der Stoffmengenkonzentration $c(\mathrm{X})$ und einem individuellen Aktivitätskoeffizienten $f(\mathrm{X})$.

$$K^* = \frac{c(\mathrm{D^+}) \cdot f(\mathrm{D^+}) \cdot c(\mathrm{E^-}) \cdot f(\mathrm{E^-})}{c(\mathrm{DE}) \cdot f(\mathrm{DE})}$$

$$K^* = \frac{c(\mathrm{D}^+) \cdot c(\mathrm{E}^-)}{c(\mathrm{DE})} \cdot \frac{f(\mathrm{D}^+) \cdot f(\mathrm{E}^-)}{f(\mathrm{DE})}$$

$$K^* = K \cdot \frac{f(\mathrm{D}^+) \cdot f(\mathrm{E}^-)}{f(\mathrm{DE})}$$

$$K = \frac{K^*}{\frac{f(\mathrm{D}^+) \cdot f(\mathrm{E}^-)}{f(\mathrm{DE})}}$$

Der Aktivitätskoeffizient $f(\mathrm{X})$ ist immer kleiner als 1. Er drückt aus, dass ein Teil der gelösten Teilchen mit anderen gelösten Teilchen Wechselbeziehungen eingeht und deswegen nicht für die Gleichgewichtseinstellung zur Verfügung steht.

Die Massenwirkungsgesetzkonstante K ist ausgedrückt als der Quotient aus einer nur von Druck und Temperatur abhängigen thermodynamischen Konstanten K^* und den Aktivitätskoeffizienten. Der Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen lässt sich nach folgender Gleichung errechnen:

$$\log f_1 = \frac{-0{,}5 \cdot I^{1/2}}{1 + 1{,}4 \cdot I^{1/2}}$$

Andere Ansätze, z. B. der nach Hückel führen, bei dem hier angestrebten Ziel der Errechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung, zu Abweichungen in der dritten Nachkommastelle des Ergebnisses. Daher werden sie nicht berücksichtigt. Die Aktivitätskoeffizienten für mehrwertige Ionen errechnen sich nach folgender Gleichung:

$$f(\mathrm{X}) = (f_1)^{z^2}$$

Da bei der pH-Messung mit der Glaselektrode unmittelbar die Aktivitäten $a(\mathrm{H}^+)$ und $a(\mathrm{OH}^-)$ gemessen werden, entfallen bei Gleichungen, in denen die Stoffmengenkonzentrationen $c(\mathrm{H}^+)$ und $c(\mathrm{OH}^-)$ vorkommen, die Aktivitätskoeffizienten $f(\mathrm{H}^+)$ und $f(\mathrm{OH}^-)$. Die allgemeine Formulierung für die Massenwirkungsgesetzkonstante K lautet daher:

$$K = \frac{K^*}{(f_1)^{\Sigma z^2}}$$

Lösbar sind thermodynamische Gleichungen in wässrigen Lösungen nur, wenn entweder der Druck oder die Temperatur konstant gehalten werden. Deshalb werden bei den Betrachtungen Druckänderungen vernachlässigt. Temperaturänderungen werden durch das Van't-Hoff-Gesetz berücksichtigt.

$$\log K^* = \log K_0^* + A \cdot (1/T_0 - 1/T) + B \cdot (\ln(T/T_0) + T_0/T - 1)$$

8.3.2 Rechenverfahren C 10-R 2 nach DIN 38404 Teil 10, Ausgabe 04. 1995

In die Berechnung der Calcitsättigung nach DIN 38404 Teil 10, Rechenverfahren C 10-R 2 werden lediglich die beiden Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure

und das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat in die Gleichgewichtsbetrachtungen einbezogen. Unberücksichtigt bleiben alle anderen schwach dissoziierten Salze im Wasser.

$$\begin{aligned} CO_2 + H_2O &\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \\ HCO_3^- &\rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \\ CaCO_{3(s)} &\rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \end{aligned}$$

Die Konzentrationen an undissoziierten Wasser- und Calciumcarbonatmolekülen werden in die Dissoziationskonstanten einbezogen, da die Gesamtmasse an Wasser- und Calciumcarbonatmolekülen durch den geringen Anteil der zu Ionen dissoziierten Moleküle praktisch unbeeinflusst bleibt.

$$\begin{aligned} K_1^*(CO_2) &= \frac{a(HCO_3^-) \cdot a(H^+)}{a(CO_2)} \\ K_2^*(HCO_3^-) &= \frac{a(H^+) \cdot a\,(CO_3^{2-})}{a(HCO_3^-)} \\ K_{10}^*(CaCO_3) &= a(Ca^{2+}) \cdot a\,(CO_3^{2-}) \end{aligned}$$

Setzt man für die Aktivitäten das Produkt der Stoffmengenkonzentrationen und der Aktivitätskoeffizienten (mit Ausnahme der Aktivitäten der Wasserstoff- und Hydroxidionen, die ja direkt gemessen werden), dann ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} K_1^*(CO_2) &= \frac{a(H^+) \cdot a(HCO_3^-) \cdot f_1^1}{c(CO_2)} \\ K_2^*(HCO_3^-) &= \frac{a(H^+) \cdot c\,(CO_3^{2-}) \cdot f_1^3}{c(HCO_3^-)} \\ K_{10}^*(CaCO_3) &= c(Ca^{2+}) \cdot c\,(CO_3^{2-}) \cdot f_1^8 \end{aligned}$$

8.3.2.1 Berechnung des Gleichgewichts-Kohlenstoffdioxids

Löst man die Gleichung

$$K_{10}^*(CaCO_3) = c(Ca^{2+}) \cdot c\,(CO_3^{2-}) \cdot f_1^8$$

nach $c\,(CO_3^{2-})$ auf und setzt dies in die nach $a(H^+)$ aufgelöste Gleichung

$$K_2^*(HCO_3^-) = \frac{a(H^+) \cdot c\,(CO_3^{2-}) \cdot f_1^3}{c(HCO_3^-)}$$

ein, dann ergeben sich nachfolgende Gleichungen:

$$c\,(CO_3^{2-}) = \frac{K_{10}^*(CaCO_3)}{f_1^8 \cdot c(Ca^{2+})}$$

$$a(H^+) = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^8 \cdot c(Ca^{2+})}{f_1^3 \cdot K_{10}^*(CaCO_3)}$$

$$a(H^+) = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^5 \cdot c(Ca^{2+})}{K_{10}^*(CaCO_3)}$$

Setzt man die Gleichung

$$a(H^+) = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^5 \cdot c(Ca^{2+})}{K_{10}^*(CaCO_3)}$$

in die Gleichung

$$K_1^*(CO_2) = \frac{a(H^+) \cdot a(HCO_3^-) \cdot f_1^1}{c(CO_2)}$$

ein, dann ergibt sich für die Stoffmengenkonzentration an Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht:

$$c(CO_2)_{G1} = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^5 \cdot c(Ca^{2+}) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^1}{K_{10}^*(CaCO_3) \cdot K_1^*(CO_2)}$$

$$c(CO_2)_{G1} = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot f_1^6 \cdot c^2(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+})}{K_{10}^*(CaCO_3) \cdot K_1^*(CO_2)}$$

Zur besseren Handhabung der Berechnungsformel werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$L_5 = \frac{K_2^*(HCO_3^-)}{K_{10}^*(CaCO_3) \cdot K_1^*(CO_2)}$$

$$L_6 = f_1^6$$

Es entsteht folgende Berechnungsformel zur Berechnung des Gleichgewichts-Kohlenstoffdioxids:

$$\boxed{c(CO_2)_{G1} = L_5 \cdot L_6 \cdot c^2(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+})}$$

Die Zahlenwerte für L_5 und L_6 sind den Tabellen 8.3 und 8.4 zu entnehmen.

8.3.2.2 Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes pH_L

$$a(H^+) = \frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot f_1^5}{K_{10}^*(CaCO_3)} \cdot c(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+})$$

$$pH = -\log a(H^+)$$

$$pH_L = -\log \left[\frac{K_2^*(HCO_3^-) \cdot f_1^5}{K_{10}^*(CaCO_3)} \cdot c(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+}) \right]$$

Tabelle 8.3 Zahlenwert L_5 in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ

$\frac{\vartheta}{°C}$	$\frac{L_5}{l^2/mol^2}$	$\frac{\vartheta}{°C}$	$\frac{L_5}{l^2/mol^2}$
0	20906	26	32907
1	21180	27	33627
2	21466	28	34372
3	21764	29	35143
4	22075	30	35941
5	22399	31	36766
6	22736	32	37620
7	23087	33	38503
8	23452	34	39416
9	23831	35	40361
10	24225	36	41339
11	24634	37	42350
12	25059	38	43396
13	25499	39	44477
14	25956	40	45596
15	26430	41	46754
16	26921	42	47951
17	27430	43	49190
18	27957	44	50471
19	28503	45	51796
20	29069	46	53167
21	29654	47	54585
22	30261	48	56053
23	30888	49	57571
24	31538	50	59141
25	32211	51	60766

$$pH_L = -5\log f_1 - \log\frac{K_2^*(HCO_3^-)}{K_{10}^*(CaCO_3)} - \log c(HCO_3^-) - \log c(Ca^{2+})$$

$$pH_L = -5\log f_1 + \log\frac{K_{10}^*(CaCO_3)}{K_2^*(HCO_3^-)} - \log c(HCO_3^-) - \log c(Ca^{2+})$$

Zur besseren Handhabung der Berechnungsformel werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$L_1 = -5\log f_1$$

$$L_2 = \log\frac{K_{10}^*(CaCO_3)}{K_2^*(HCO_3^-)}$$

Es entsteht folgende Berechnungsformel zur Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung:

$$\boxed{pH_L = L_1 + L_2 - \log c(HCO_3^-) - \log c(Ca^{2+})}$$

Die Zahlenwerte für L_1 und L_2 sind den Tabellen 8.5 und 8.6 zu entnehmen.

Tabelle 8.4 Zahlenwert L_6 aus der Ionenstärke oder der Leitfähigkeit k_{25}

k_{25} mS/m	I mmol/l	L_6 –	k_{25} mS/m	I mmol/l	L_6 –
2,5	0,40	0,8738	102,5	16,53	0,4711
5,0	0,81	0,8281	105,0	16,94	0,4675
7,5	1,21	0,7952	107,5	17,34	0,4639
10,0	1,61	0,7690	110,0	17,74	0,4605
12,5	2,02	0,7469	112,5	18,15	0,4571
15,0	2,42	0,7277	115,0	18,55	0,4538
17,5	2,82	0,7106	117,5	18,95	0,4505
20,0	3,23	0,6953	120,0	19,35	0,4474
22,5	3,63	0,6813	122,5	19,76	0,4443
25,0	4,03	0,6684	125,0	20,16	0,4412
27,5	4,44	0,6565	127,5	20,56	0,4382
30,0	4,84	0,6454	130,0	20,97	0,4353
32,5	5,24	0,6350	132,5	21,37	0,4325
35,0	5,65	0,6252	135,0	21,77	0,4296
37,5	6,05	0,6160	137,5	22,18	0,4269
40,0	6,45	0,6073	140,0	22,58	0,4242
42,5	6,85	0,5990	142,5	22,98	0,4215
45,0	7,26	0,5911	145,0	23,39	0,4189
47,5	7,66	0,5836	147,5	23,79	0,4163
50,0	8,06	0,5763	150,0	24,19	0,4138
52,5	8,47	0,5694	152,5	24,60	0,4113
55,0	8,87	0,5628	155,0	25,00	0,4089
57,5	9,27	0,5564	157,5	25,40	0,4065
60,0	9,68	0,5503	160,0	25,81	0,4042
62,5	10,08	0,5444	162,5	26,21	0,4018
65,0	10,48	0,5387	165,0	26,61	0,3996
67,5	10,89	0,5332	167,5	27,02	0,3973
70,0	11,29	0,5279	170,0	27,42	0,3951
72,5	11,69	0,5227	172,5	27,82	0,3929
75,0	12,10	0,5177	175,0	28,23	0,3908
77,5	12,50	0,5128	177,5	28,63	0,3887
80,0	12,90	0,5081	180,0	29,03	0,3866
82,5	13,31	0,5036	182,5	29,44	0,3846
85,0	13,71	0,4991	185,0	29,84	0,3826
87,5	14,11	0,4948	187,5	30,24	0,3806
90,0	14,52	0,4906	190,0	30,65	0,3786
92,5	14,92	0,4865	192,5	31,05	0,3767
95,0	15,32	0,4825	195,0	31,45	0,3748
97,5	15,73	0,4786	197,5	31,85	0,3729
100,0	16,13	0,4748	200,0	32,26	0,3711

Zur Ermittlung der Faktoren L_6 und L_1 mittels Tabellen 8.4 und 8.5 muss entweder aus der Wasseranalyse die elektrische Leitfähigkeit k_{25} bekannt sein oder die Ionenstärke I errechnet werden. Die Ionenstärke I einer Ionenart ist das Produkt aus der Äquivalentkonzentration $c(1/z\mathrm{X})$ der Ionenart und einem Faktor $z/2$, wobei z der Ionenwertigkeit entspricht.

$$I(\mathrm{X}) = c(1/z\mathrm{X}) \cdot z/2$$

Tabelle 8.5 Zahlenwert L_1 aus der Ionenstärke oder der Leitfähigkeit k_{25}

k_{25}	I	L_1	k_{25}	I	L_1
mS/m	mmol/l	–	mS/m	mmol/l	–
2,5	0,40	0,0488	102,5	16,53	0,2724
5,0	0,81	0,0683	105,0	16,94	0,2752
7,5	1,21	0,0829	107,5	17,34	0,2780
10,0	1,61	0,0951	110,0	17,74	0,2807
12,5	2,02	0,1056	112,5	18,15	0,2833
15,0	2,42	0,1150	115,0	18,55	0,2860
17,5	2,82	0,1236	117,5	18,95	0,2885
20,0	3,23	0,1315	120,0	19,35	0,2911
22,5	3,63	0,1389	122,5	19,76	0,2936
25,0	4,03	0,1458	125,0	20,16	0,2961
27,5	4,44	0,1523	127,5	20,56	0,2986
30,0	4,84	0,1585	130,0	20,97	0,3010
32,5	5,24	0,1643	132,5	21,37	0,3034
35,0	5,65	0,1700	135,0	21,77	0,3057
37,5	6,05	0,1753	137,5	22,18	0,3081
40,0	6,45	0,1805	140,0	22,58	0,3104
42,5	6,85	0,1855	142,5	22,98	0,3127
45,0	7,26	0,1903	145,0	23,39	0,3149
47,5	7,66	0,1949	147,5	23,79	0,3171
50,0	8,06	0,1994	150,0	24,19	0,3193
52,5	8,47	0,2038	152,5	24,60	0,3215
55,0	8,87	0,2080	155,0	25,00	0,3236
57,5	9,27	0,2122	157,5	25,40	0,3258
60,0	9,68	0,2162	160,0	25,81	0,3279
62,5	10,08	0,2201	162,5	26,21	0,3300
65,0	10,48	0,2239	165,0	26,61	0,3320
67,5	10,89	0,2276	167,5	27,02	0,3340
70,0	11,29	0,2312	170,0	27,42	0,3361
72,5	11,69	0,2348	172,5	27,82	0,3381
75,0	12,10	0,2383	175,0	28,23	0,3400
77,5	12,50	0,2417	177,5	28,63	0,3420
80,0	12,90	0,2450	180,0	29,03	0,3439
82,5	13,31	0,2483	182,5	29,44	0,3458
85,0	13,71	0,2515	185,0	29,84	0,3477
87,5	14,11	0,2546	187,5	30,24	0,3496
90,0	14,52	0,2577	190,0	30,65	0,3515
92,5	14,92	0,2608	192,5	31,05	0,3533
95,0	15,32	0,2638	195,0	31,45	0,3552
97,5	15,73	0,2667	197,5	31,85	0,3570
100,0	16,13	0,2696	200,0	32,26	0,3588

Die Gesamtionenstärke wird durch Addition der Ionenstärken der stark dissoziierten Kationen Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} und K^{+}, und der Anionen HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- und NO_3^- errechnet.

Der Umgang mit den Gleichungen zur Berechnung des Gleichgewichts-Kohlenstoffdioxids und des pH-Wertes der Calcitsättigung wird an einem Beispiel erläutert.

Tabelle 8.6 Zahlenwert L_2 in Abhängigkeit von der Temperatur (ϑ)

$\frac{\vartheta}{°C}$	$\frac{L_2}{-}$	$\frac{\vartheta}{°C}$	$\frac{L_2}{-}$
0	2,2520	26	1,8334
1	2,2342	27	1,8189
2	2,2167	28	1,8045
3	2,1992	29	1,7902
4	2,1819	30	1,7761
5	2,1647	31	1,7620
6	2,1477	32	1,7480
7	2,1308	33	1,7341
8	2,1140	34	1,7204
9	2,0974	35	1,7067
10	2,0809	36	1,6931
11	2,0645	37	1,6797
12	2,0483	38	1,6663
13	2,0321	39	1,6530
14	2,0161	40	1,6398
15	2,0003	41	1,6267
16	1,9845	42	1,6137
17	1,9689	43	1,6008
18	1,9534	44	1,5880
19	1,9380	45	1,5753
20	1,9227	46	1,5627
21	1,9075	47	1,5501
22	1,8925	48	1,5377
23	1,8775	49	1,5253
24	1,8627	50	1,5130
25	1,8480	51	1,5008

Beispiel

Auszug aus einer Wasseranalyse; $z/2$ und I werden aus der Wasseranalyse errechnet.

$\vartheta = 20\,°C$; $pH = 8{,}0$

	$c(1/z\mathrm{X})$ (mmol/l)	$z/2$	I (mmol/l)
$c(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+})$	2,50	–	–
$c(1/2Ca^{2+})$	1,50	1	1,50
$c(1/2Mg^{2+})$	1,00	1	1,00
$c(Na^{+})$	0,74	0,5	0,37
$c(K^{+})$	n. n.	0,5	–
$c(HCO_3^{-})$	1,10	0,5	0,55
$c(1/2SO_4^{2-})$	1,31	1	1,31
$c(Cl^{-})$	0,74	0,5	0,37
$c(NO_3^{-})$	0,09	0,5	0,05
		Gesamtionenstärke $I =$	5,15

$$\boxed{c(CO_2)_{Gl} = L_5 \cdot L_6 \cdot c^2(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+})}$$

$$c(CO_2)_{Gl} = 29\,069 \cdot 0{,}6375 \cdot 1{,}1^2 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}75 \cdot 10^{-3}$$
$$c(CO_2)_{Gl} = 16\,817{,}3 \times 10^{-9}\,\text{mol/l}$$
$$c(CO_2)_{Gl} = 1{,}68 \times 10^{-5}\,\text{mol/l}$$
$$c(CO_2)_{Gl} = 1{,}68 \times 10^{-2}\,\text{mmol/l}$$
$$\rho^*(CO_2)_{Gl} = M(CO_2) \cdot c(CO_2)_{Gl}$$
$$\rho^*(CO_2)_{Gl} = 44{,}009 \cdot 1{,}68 \times 10^{-2} = 0{,}74\,\text{mg/l}$$

$$\boxed{pH_L = L_1 + L_2 - \log c(HCO_3^-) - \log c(Ca^{2+})}$$

$$pH_L = 0{,}1630 + 1{,}9227 - \log 1{,}1 \times 10^{-3} - \log 0{,}75 \times 10^{-3}$$
$$pH_L = 0{,}1630 + 1{,}9227 - 2{,}9586 + 3{,}1249$$
$$pH_L = 8{,}17$$

8.3.3 Rechenverfahren C 10-R 3 nach DIN 38404, Teil 10, Ausgabe 01.4995

8.3.3.1 Grundlagen

In die Berechnung der Calcitsättigung nach DIN 38404 Teil 10, Rechenverfahren C 10-R 3 werden neben den beiden Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure und dem Löslichkeitsprodukt vom Calciumcarbonat alle anderen schwach dissoziierten Salze der Metalle Calcium und Magnesium einbezogen.

Die stark dissoziierten Natrium- und Kaliumsalze und die ebenfalls stark dissoziierten Chloride und Nitrate der Metalle Calcium und Magnesium bleiben bei den Gleichgewichtsbetrachtungen unberücksichtigt. Es wird angenommen, dass die genannten Salze vollständig dissoziiert sind. In die Berechnung gehen sie natürlich ein. Es wird aber vorausgesetzt, dass die Ionen dieser Salze keine Komplexierung erfahren.

Folgende Gleichgewichte werden betrachtet:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$
$$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$$
$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$MgHCO_3^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + HCO_3^{2-}$$

$$\mathrm{MgCO_3} \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}}$$
$$\mathrm{MgSO_4} \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}}$$
$$\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{OH^-}$$
$$\mathrm{CaCO_{3(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}}$$

Die ersten beiden Gleichungen betreffen das Gleichgewicht des Gases CO_2 in Wasser in einem abgeschlossenen System.

Von der dritten bis zur achten Gleichung wird das Gleichgewicht komplexer Verbindungen und Ionen in echter wässriger Lösung beschrieben. Komplexverbindungen sind Verbindungen oder Ionen, die aus mehr als zwei Atomarten bestehen.

Die letzte Gleichung beschreibt das Gleichgewicht eines ungelösten Bodenkörpers aus Calcit mit der wässrigen Lösung. Das Herleiten der Gleichungen für die Dissoziationskonstanten K_1 bis K_{10} wird nachfolgend anhand der ersten Gleichung

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{HCO_3^-}$$

demonstriert.

$$K_1^* = \frac{a(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot a(\mathrm{H^+})}{a(\mathrm{CO_2})} = \frac{c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot f(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{a(\mathrm{CO_2})}$$

$$K_1^* = \frac{c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{c(\mathrm{CO_2})} \cdot f(\mathrm{HCO_3^-})$$

$$K_1^* = K_1 \cdot f(K_1)$$

$$K_1 = \frac{K_1^*}{f(K_1)}$$

Auf die gleiche Art lassen sich aus anderen Gleichungen die nachfolgenden Beziehungen ableiten:

$$K_2 = \frac{K_2^*}{f(K_2)}$$

$$K_3 = \frac{K_3^*}{f(K_3)}$$

$$K_4 = \frac{K_4^*}{f(K_4)}$$

$$K_5 = \frac{K_5^*}{f(K_5)}$$

$$K_6 = \frac{K_6^*}{f(K_6)}$$

$$K_7 = \frac{K_7^*}{f(K_7)}$$

Tabelle 8.7 Thermodynamische Konstanten zur Beschreibung des Gleichgewichts

Konstante	$\log K_0^*$	A	B	$\sum z^2$
K_1^*	−6,356	483,2	−17,2	1
K_2^*	−10,329	780,9	−15,1	3
K_3^*	−1,212	−415,2	0	4
K_4^*	−3,2	−835,7	0	8
K_5^*	−2,31	−397	−8,9	8
K_6^*	−1,068	−378,7	0	4
K_7^*	−2,947	−679	−3,7	8
K_8^*	−2,265	−1071	−6,3	8
K_9^*	−13,996	2954	−10,4	0
K_{10}^*	−8,481	−522,3	−14,1	8

$$K_8 = \frac{K_8^*}{f(K_8)}$$

$$K_9 = \frac{K_9^*}{f(K_9)}$$

$$K_{10} = \frac{K_{10}^*}{f(K_{10})}$$

Mittels dieser Gleichungen und der in Tabelle 8.7 angegebenen thermodynamischen Konstanten zur Beschreibung der Gleichgewichte der angegebenen zehn Gleichungen können die Massenwirkungsgesetzkonstanten K_1 bis K_{10} errechnet werden.

Die Zahlenwerte der Konstanten wurden der Ausgabe 04.1995, DIN 38404 Teil 10 entnommen.

8.3.3.2 Calcitsättigung

In der chemischen Verfahrenstechnik löst man Stoffumsatzprobleme häufig durch den Ansatz einer Massenbilanz in einem geschlossenen System und durch einen kinetischen Ansatz. Nachfolgend wird durch eine Massenbilanz und durch die Elektroneutralitätsbedingung eine Basisgleichung entwickelt, mit deren Hilfe die Calcitsättigung aus einfach und sicher zu analysierenden Wasseranalysenwerten errechnet werden kann.

Massenbilanz

Die Massenbilanz setzt ein geschlossenes System voraus. In einem geschlossenen System ist z. B. die Summe der Calciummasse aller Calciumverbindungen konstant, obwohl sich die Einzelmassenanteile an Calcium in verschiedenen Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gesamtionenstärke verändern. Es werden in den Gleichgewichtsbeziehungen z. B. folgende Verbindungen des Calciums

berücksichtigt:

$$Ca^{2+}\,, \qquad CaHCO_3^+\,, \qquad CaCO_3\,, \qquad CaSO_4$$

Die Gesamtmasse an Calcium im System $m(\mathrm{Ca})$ errechnet sich aus folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} m(\mathrm{Ca}) = {} & m(\mathrm{Ca^{2+}}) + m(\mathrm{CaHCO_3^+}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaHCO_3^+}) \\ & + m(\mathrm{CaCO_3}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaCO_3}) + m(\mathrm{CaSO_4}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaCO_4}) \end{aligned}$$

Bezieht man die Massenbilanz auf einen Liter Probevolumen, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \rho^*(\mathrm{Ca}) = {} & \rho^*(\mathrm{Ca^{2+}}) + \rho^*(\mathrm{CaHCO_3^+}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaHCO_3^+}) \\ & + \rho^*(\mathrm{CaCO_3}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaCO_3}) + \rho^*(\mathrm{CaSO_4}) \cdot M(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{CaCO_4}) \end{aligned}$$

Dividiert man diese Gleichung durch $M(\mathrm{Ca})$, so entsteht folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \rho^*(\mathrm{Ca})/M(\mathrm{Ca}) = {} & \rho^*(\mathrm{Ca^{2+}})/M(\mathrm{Ca}) + \rho^*(\mathrm{CaHCO_3^+})/M(\mathrm{CaHCO_3^+}) \\ & + \rho^*(\mathrm{CaCO_3})/M(\mathrm{CaCO_3}) + \rho^*(\mathrm{CaSO_4})/M(\mathrm{CaSO_4}) \end{aligned}$$

Da der Quotient $\rho^*(\mathrm{X})/M(\mathrm{X})$ die Stoffmengenkonzentration $c(\mathrm{X})$ ergibt, ergeben sich insgesamt folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} c(\mathrm{Ca}) &= c(\mathrm{Ca^{2+}}) + c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{CaSO_4}) \\ c(\mathrm{Mg}) &= c(\mathrm{Mg^{2+}}) + c\,(\mathrm{MgHCO_3^+}) + c(\mathrm{MgCO_3}) + c(\mathrm{MgSO_4}) \\ c(\mathrm{SO_4}) &= c\,(\mathrm{SO_4^{2-}}) + c(\mathrm{CaSO_4}) + c(\mathrm{MgSO_4}) \\ c(\mathrm{CO_3}) &= c(\mathrm{DIC}) = c(\mathrm{CO_2}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot FC_1 + c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot FC_2 \end{aligned}$$

Die Komplexbildungsfaktoren FC_1 und FC_2 errechnen sich nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} FC_1 &= 1 + (c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c\,(\mathrm{MgHCO_3^+}))\,/\,c\,(\mathrm{HCO_3^-}) \\ FC_2 &= 1 + (c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{MgCO_3}))/c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) \end{aligned}$$

Führt man in die Massenbilanzgleichungen die Gleichgewichtsbeziehungen ein, erhält man die weiter unten angegebenen Basisgleichungen. Die Umformung ist beispielhaft an der Massenbilanzgleichung für Calcium durchgeführt.

$$c(\mathrm{Ca}) = c(\mathrm{Ca^{2+}}) + c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{CaSO_4})$$

Aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\mathrm{CaHCO_3^+} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{HCO_3^-}$$

ergibt sich:

$$c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) = \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot c(\mathrm{HCO_3^-})}{K_3}$$

Aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{CO_3^{2-}}$$

ergibt sich:

$$c(\mathrm{HCO_3^-}) = \frac{c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{K_2}$$

Setzt man beide Gleichungen ineinander ein, dann erhält man für das Glied $c(\mathrm{CaHCO_3^+})$ der Gleichung

$$c(\mathrm{Ca}) = c(\mathrm{Ca^{2+}}) + c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{CaSO_4})$$

den folgenden Ausdruck:

$$c\,(\mathrm{CaHCO_3^+}) = \frac{c(\mathrm{CO^{2+}}) \cdot c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{K_2 \cdot K_3}$$

Aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\mathrm{CaCO_3} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}}$$

erhält man für das Glied $c(\mathrm{CaCO_3})$:

$$c(\mathrm{CaCO_3}) = \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot c\,(\mathrm{CO_3^{2-}})}{K_4}$$

Aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\mathrm{CaSO_4} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}}$$

erhält man für das Glied $c(\mathrm{CaSO_4})$:

$$c(\mathrm{CaSO_4}) = \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot c\,(\mathrm{SO_4^{2-}})}{K_5}$$

Diese Gleichungen für die einzelnen Glieder eingesetzt ergeben:

$$c(\mathrm{Ca}) = c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot \left[1 + \frac{c\,(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{K_2 \cdot K_3} + \frac{c\,(\mathrm{CO_3^{2-}})}{K_4} + \frac{c\,(\mathrm{SO_4^{2-}})}{K_5}\right]$$

In ähnlicher Weise werden aus den angegebenen Gleichungen folgende Beziehungen entwickelt:

$$c(\mathrm{Mg}) = c(\mathrm{Mg^{2+}}) \cdot \left[1 + \frac{c(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{K_2 \cdot K_6} + \frac{c(\mathrm{CO_3^{2-}})}{K_7} + \frac{c(\mathrm{SO_4^{2-}})}{K_8}\right]$$

$$c(\mathrm{SO_4}) = c(\mathrm{SO_4^{2-}}) \cdot \left[1 + \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}})}{K_5} + \frac{c(\mathrm{Mg^{2+}})}{K_8}\right]$$

$$c(\mathrm{DIC}) = c(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot \left[\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1}{K_2} + FC_2\right]$$

$$FC_1 = 1 + \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}})}{K_3} + \frac{c(\mathrm{Mg^{2+}})}{K_6}$$

$$FC_2 = 1 + \frac{c(\mathrm{Ca^{2+}})}{K_4} + \frac{c(\mathrm{Mg^{2+}})}{K_7}$$

Elektroneutralitätsbedingung

Die Elektroneutralitätsbedingung sagt aus, dass die Summe aller Kationenäquivalente bzw. Kationenäquivalentkonzentrationen in allen Wässern genauso groß sein muss wie die Summe aller Anionenäquivalente bzw. Anionenäquivalentkonzentrationen. Das bedeutet, dass alle Wässer sich elektrisch neutral verhalten.

Berücksichtigt man, dass die Äquivalentkonzentration eines Stoffes $c(1/z\mathrm{X})$ gleich dem Produkt aus der Wertigkeit z und der Stoffmengenkonzentration $c(\mathrm{X})$ ist $(c(1/z\mathrm{X}) = z \cdot c(\mathrm{X}))$, ergibt sich für übliche Wässer (für Meerwasser müssten auch noch andere Ionen berücksichtigt werden) folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} &2{\cdot}c(\mathrm{Ca^{2+}}) + 2 \cdot c(\mathrm{Mg^{2+}}) + c(\mathrm{Na^+}) + c(\mathrm{K^+}) + c(\mathrm{H^+}) \\ &\quad + c(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{MgHCO_3^+}) \\ &= 2 \cdot c(\mathrm{SO_4^{2-}}) + c(\mathrm{NO_3^-}) + c(\mathrm{Cl^-}) + c(\mathrm{OH^-}) + 2c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) \end{aligned}$$

Werden die Stoffmengenkonzentrationen der Ionen der starken Elektrolyte durch ihre Gesamtkonzentration ersetzt, erhält man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} &2 \cdot [c(\mathrm{Ca}) - c(\mathrm{CaHCO_3^+}) - c(\mathrm{CaCO_3}) - c(\mathrm{CaSO_4})] + 2 \cdot [c(\mathrm{Mg}) - c(\mathrm{MgHCO_3^+}) \\ &\quad - c(\mathrm{MgCO_3}) - c(\mathrm{MgSO_4})] + c(\mathrm{Na}) + c(\mathrm{K}) + c(\mathrm{H^+}) \\ &\quad + c(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{MgHCO_3^+}) \\ &= 2 \cdot [c(\mathrm{SO_4}) - c(\mathrm{CaSO_4}) - c(\mathrm{MgSO_4})] + c(\mathrm{NO_3}) + c(\mathrm{Cl}) + c(\mathrm{OH^-}) \\ &\quad + 2 \cdot c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) \end{aligned}$$

Sortiert an die Gleichung nach schwachen und starken Elektrolyten, erhält man eine weitere von Temperatur und Gesamtionenstärke unabhängige Größe, den sogenannten *m*-Wert.

$$\begin{aligned} 2 \cdot c(\mathrm{Ca}) + 2 \cdot c(\mathrm{Mg}) + c(\mathrm{Na}) + c(\mathrm{K}) - 2 \cdot c(\mathrm{SO_4}) - c(\mathrm{NO_3}) - c(\mathrm{Cl}) \\ = 2 \cdot c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + 2 \cdot c(\mathrm{CaCO_3}) + 2 \cdot c(\mathrm{MgCO_3}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) \\ + c(\mathrm{CaHCO_3^+}) + c(\mathrm{MgHCO_3}) + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+}) \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann mittels der Gleichungen für die Komplexbildungsfaktoren noch umformuliert werden:

$$FC_1 = 1 + \left(c\left(\mathrm{CaHCO_3^+}\right) + c\left(\mathrm{MgHCO_3^+}\right)\right)/c(\mathrm{HCO_3^-})$$
$$FC_2 = 1 + \left(c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{MgCO_3})\right)/c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right)$$
$$FC_2 = \frac{c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{MgCO_3})}{c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right)}$$
$$FC_2 \cdot c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) = c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) + c(\mathrm{CaCO_3}) + c(\mathrm{MgCO_3})$$

$$\begin{aligned} &2 \cdot c(\mathrm{Ca}) + 2 \cdot c(\mathrm{Mg}) + c(\mathrm{Na}) + c(\mathrm{K}) - 2 \cdot c(\mathrm{SO_4}) - c(\mathrm{NO_3}) - c(\mathrm{Cl}) \\ &= 2 \cdot c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) \cdot FC_2 + c\left(\mathrm{HCO_3^-}\right) \cdot FC_1 + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+}) \end{aligned}$$

Die Summe der Gesamtkonzentration der starken Elektrolyte (links vom Gleichheitszeichen) wird als *m* (stark), die der schwachen Elektrolyte (rechts vom Gleichheitszeichen) als *m* (schwach) bezeichnet.

m (schwach) kann für verschiedene Temperaturen und pH-Werte berechnet werden. Es wird im weiteren Text nur noch als *m*-Wert angesprochen werden.

$$m = 2 \cdot c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) \cdot FC_2 + c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot FC_1 + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

Basisgleichung zur Bestimmung des Gleichgewichtssystems

$c(\mathrm{DIC})$ und *m*-Wert sind zwei wassercharakteristische Größen, welche von Druck, Temperatur und Gesamtionenstärke unabhängig sind. In einem geschlossenen System sind demzufolge diese beiden Größen konstant. Aus den beiden Größen lässt sich die Gleichgewichtslage der Lösung für jede Temperatur und jeden pH-Wert berechnen.

Ziel der folgenden Ableitung ist das Formulieren einer Basisgleichung, welche das Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert eindeutig beschreibt. Verwendung finden die Gleichungen für die Konstanten $c(\mathrm{DIC})$ und *m*-Wert:

$$c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) = \frac{c(\mathrm{DIC})}{\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1 + K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+})}{K_2} \cdot FC_1 + FC_2}$$
$$m = 2 \cdot c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) \cdot FC_2 + \frac{c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right) \cdot c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1}{K_2} + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

Setzt man diese beiden Gleichungen ineinander ein, so ergibt sich:

$$m = \frac{2 \cdot c(\mathrm{DIC}) \cdot FC_2 \cdot K_2}{\left[\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+})}{K_2} \cdot FC_1 + FC_2\right] \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{DIC}) \cdot c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1}{\left[\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1^2 \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+})}{K_2} \cdot FC_1 + FC_2\right] \cdot K_2} + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

$$m = c(\mathrm{DIC}) \cdot \frac{2 \cdot FC_2 \cdot K_2 + c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1 \cdot K_2/K_2}{\left[\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1^2 \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+})}{K_2} \cdot FC_1 + FC_2\right] \cdot K_2} + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

$$m = c(\mathrm{DIC}) \cdot \frac{2 \cdot FC_2 + c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1/K_2}{\left[\frac{c^2(\mathrm{H^+})}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\mathrm{H^+})}{K_2} \cdot FC_1 + FC_2\right]} + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

Wird der Quotient im Zähler und im Nenner mit $K_1 \cdot K_2$ erweitert, dann ergibt sich folgender Ausdruck:

$$m = c(\mathrm{DIC}) \cdot \frac{2 \cdot FC_2 \cdot K_1 \cdot K_2 + c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1 \cdot K_1}{c^2(\mathrm{H^+}) + c(\mathrm{H^+}) \cdot K_1 \cdot FC_1 + FC_2 \cdot K_1 \cdot K_2} + c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+})$$

Für den Quotienten wird φ und für die Differenz der Stoffmengenkonzentrationen an Hydroxid- und Wasserstoffionen Φ gesetzt.

$$\varphi = \frac{2 \cdot FC_2 \cdot K_1 \cdot K_2 + c(\mathrm{H^+}) \cdot FC_1 \cdot K_1}{c^2(\mathrm{H^+}) + c(\mathrm{H^+}) \cdot K_1 \cdot FC_1 + FC_2 \cdot K_1 \cdot K_2}$$

φ wird als Ladungsbilanzfaktor bezeichnet.

$$\Phi = c(\mathrm{OH^-}) - c(\mathrm{H^+}) = K_9/c(\mathrm{H^+}) + c(\mathrm{H^+})$$

Die endgültige Basisgleichung lautet also:

$$m = \varphi \cdot c(\mathrm{DIC}) + \Phi$$

8.3.3.3 Anwendung der Basisgleichung

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage des Wassers müssen die Gesamtkonzentrationen $c(\mathrm{Ca})$, $c(\mathrm{Mg})$, $c(\mathrm{Na})$, $c(\mathrm{K})$, $c(\mathrm{SO_4})$, $c(\mathrm{NO_3})$ und $c(\mathrm{Cl})$ bekannt sein.

Außerdem müssen zwei der vier analytischen Größen pH, $K_S(4{,}3)$, $K_B(8{,}2)$ und $c(\mathrm{DIC})$ gegeben sein.

Mit diesen Angaben lassen sich aus der Basisgleichung der m-Wert und – falls nicht bekannt – $c(\mathrm{DIC})$ im Gleichgewicht ermitteln.

Für die Berechnung sind, je nachdem welche beiden der vier analytischen Größen gegeben sind, sechs Fälle zu unterscheiden.

Bekannt sind:

- **pH und $K_S(4{,}3)$ oder**
- pH und $K_B(8{,}2)$ oder
- $K_S(4{,}3)$ und $K_B(8{,}2)$ oder
- $c(\mathrm{DIC})$ und pH oder
- $c(\mathrm{DIC})$ und $K_S(4{,}3)$ oder
- $c(\mathrm{DIC})$ und $K_S(8{,}2)$.

Die sichersten beiden Ausgangs-Analysenwerte sind der pH-Wert und der $K_S(4{,}3)$-Wert. Die analytische Bestimmung des $K_B(8{,}2)$ ist sehr umstritten und zumindest als ungenau zu bezeichnen. Da $c(\mathrm{DIC})$ unter Zuhilfenahme des analytischen $K_B(8{,}2)$ errechnet wird, ist dieser Wert ebenfalls mit Zweifeln behaftet. **Deshalb ist bei der Berechnung der Calcitsättigung grundsätzlich vom pH-Wert und $K_S(4{,}3)$ auszugehen.** Es ist unvorstellbar, dass diese beiden Analysenwerte in einer Wasseranalyse unbekannt sind.

Trotzdem wird die Vorgehensweise am Beispiel der Berechnung des m-Wertes und $c(\mathrm{DIC})$ aus $K_S(4{,}3)$ und $K_B(8{,}2)$ erklärt. Anhand dieses Beispiels soll der Berechnungsgang erläutert werden.

In der Ausgangslage gilt für das Wasser die Basisgleichung

$$m = \varphi \cdot c(\mathrm{DIC}) + \Phi \,.$$

Wird durch Zugabe von Salzsäure bestimmter Konzentration zum Wasser der $K_S(4{,}3)$-Wert bestimmt, so wird der m-Wert reduziert, da dem Wasser Chloridionen zugeführt werden. Der Zahlenwert für $c(\mathrm{DIC})$ bleibt jedoch unverändert. Im Gleichgewicht beim pH-Wert 4,3 verändert sich die Basisgleichung also wie folgt:

$$m - K_S(4{,}3) = \varphi(4{,}3) \cdot c(\mathrm{DIC}) + \Phi(4{,}3)$$

Wird durch die Zugabe von Natronlauge bestimmter Konzentration zum Wasser der $K_B(8{,}2)$-Wert bestimmt, so wird der m-Wert erhöht, da dem Wasser Natriumionen zugeführt werden. Der Zahlenwert für $c(\mathrm{DIC})$ bleibt jedoch unverändert. Im Gleichgewicht beim pH-Wert 8,2 verändert sich die Basisgleichung also wie folgt:

$$m + K_B(8{,}2) = \varphi(8{,}2) \cdot c(\mathrm{DIC}) + \Phi(8{,}2)$$

Setzt man beide Basisgleichungen ineinander ein, erhält man für $c(\mathrm{DIC})$:

$$c(\mathrm{DIC}) = \frac{\Phi(4{,}3) - \Phi(8{,}2) + K_B(8{,}2) + K_S(4{,}3)}{\varphi(8{,}2) - \varphi(4{,}3)}$$

Durch Auflösen der zweiten Basisgleichung nach m erhält man:

$$m = \varphi(8{,}2) \cdot c(\mathrm{DIC}) + \Phi(8{,}2) - K_B(8{,}2)$$

Die Ermittlung des m-Wertes und von $c(\mathrm{DIC})$ erfolgt mittels eines Näherungsverfahrens, da die Ladungsbilanzfaktoren φ nicht nur eine Funktion der Stoffmengenkonzentration an Wasserstoffionen sind, sondern zusätzlich noch die Komplexbildungsfaktoren FC_1 und FC_2 beinhalten.

Die Ausführung der Berechnung erfolgt also sinnvoll mithilfe eines Computerprogramms.

Das Labor für Wassertechnik der Fachhochschule Trier hat zur Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung ein Computerprogramm entwickelt, dessen Peripherie auch Mischwasserberechnungen, Berechnungen zur Aufbereitung (Entcarboni-

sierung, Entsäuerung, Aufhärtung) und Korrosionsbetrachtungen erlaubt. Der Vertrieb des Programms erfolgt über den Autor.

8.4 Prüfung der Ladungsbilanz einer Trinkwasseranalyse

Bei der Auswertung von Wasseranalysen bestimmt man die Summe der Äquivalentkonzentrationen aller Anionen und setzt diese aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gleich der Summe der Äquivalentkonzentrationen aller Kationen. Es muss darauf geachtet werden, dass bei der Bilanzierung von Wasseranalysen immer die *Äquivalent-* und nicht die *Stoffmengenkonzentrationen* anzusetzen sind.

Unter der Voraussetzung, dass die chemischen Analyseparameter korrekt *und* vollständig erfasst sind, können die Analyseergebnisse überprüft werden. Für diese Kontrolle müssen sämtliche Konzentrationen aller Hauptinhaltsstoffe des Wassers einschließlich der Alkalimetalle vorliegen.

Je nach Analyseverfahren und Messgenauigkeit kann sich hierbei jedoch ein Ionenbilanzfehler einstellen, der im Allgemeinen nicht mehr als 5% und bei mineralstoffarmen Wässern nicht mehr als 10% betragen soll. Bei größeren Abweichungen ist eine Kontrollanalyse durchzuführen.

Eine weitere Nutzungsmöglichkeit der Ionenbilanz ist die Abschätzung einer nicht analysierten Komponente durch die indirekte Zuweisung des Bilanzdefizits. In der Vergangenheit wurde dieser „Ladungsausgleich“ z. B. zur Bestimmung der Äquivalentkonzentrationen von Natrium und Kalium verwendet.

Computerprogramme zur Bestimmung der Calcitlöslichkeit führen in der Regel einen Ladungsausgleich dadurch aus, dass der pH-Wert, der DIC oder die Konzentration eines Kations bzw. Anions verändert werden. Durch Verwenden umfangreicher thermodynamischer Datenbanken können das Calcitgleichgewicht wie auch andere Phasengleichgewichte mit hoher Genauigkeit berechnet werden. Wichtig sind hierbei u. a. die Angaben zur „Bewertungstemperatur“, zur Temperatur der pH-Messung und zur Titrationstemperatur, die das Ergebnis der Berechnung beeinflussen können.

Das folgende Beispiel gibt die Auswertung einer Trinkwasseranalyse mithilfe des Programms „Wasser 2000“ wieder.

Auszug aus der Wasseranalyse: (Hauptinhaltsstoffe)

$\vartheta_B = 10\,^\circ\mathrm{C}$; $\mathrm{pH}(\vartheta = 11\,^\circ\mathrm{C}) = 8{,}3$; $K_S(4{,}3)(\vartheta = 20\,^\circ\mathrm{C}) = 1{,}13\,\mathrm{mmol/l}$

Gesamtkonzentrationen	mmol/l
$c(\mathrm{Ca})$	0,678
$c(\mathrm{Mg})$	0,119
$c(\mathrm{Na})$	0,109
$c(\mathrm{K})$	0,018
$c(\mathrm{SO_4})$	0,121
$c(\mathrm{Cl})$	0,386
$c(\mathrm{NO_3})$	0,089

Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung (Computer-Programm):

Konzentrationen der Kohlensäure

Größe	Einheit	
$c(CO_2)$	mmol/l	0,014
$c(HCO_3^-)$	mmol/l	1,055
$c(CO_3^{2-})$	mmol/l	0,008

Konzentrationen der Komplexverbindungen von Calcium und Magnesium

$c(CaCO_3)$	mmol/l	0,004
$c(MgCO_3)$	mmol/l	0,000
$c(CaHCO_3^+)$	mmol/l	0,008
$c(MgHCO_3^+)$	mmol/l	0,001
$c(CaSO_4)$	mmol/l	0,008
$c(MgSO_4)$	mmol/l	0,001

Konzentrationen der Ionen

$c(Ca^{2+})$	mmol/l	0,659
$c(Mg^{2+})$	mmol/l	0,117
$c(Na^+)$	mmol/l	0,109
$c(K^+)$	mmol/l	0,018
$c(SO_4^{2-})$	mmol/l	0,112
$c(NO_3^-)$	mmol/l	0,089
$c(Cl^-)$	mmol/l	0,386

Sonstige wichtige Kenngrößen

Ionenstärke	mmol/l	2,666
Ionenst. k25	mmol/l	2,711
GH	°dH	4,469
CH	°dH	2,953
Kationen	mmol/l	1,687
Anionen	mmol/l	1,770
(Anionen – Kationen)	mmol/l	0,083
Ladungsbilanz	%	2,411

Wasserspezifische Kenngrößen

c(DIC)	mmol/l	1,090

Das Wasser ist calcitlösend.

Sättigungsindex bei Bewertungstemperatur ϑ_B:	$SI = -0{,}047$
pH-Wert des Wassers bei ϑ_B:	$pH = 8{,}313$
pH-Wert nach Sättigung mit Calcit bei ϑ_B:	$pH_C = 8{,}357$
Delta pH-Wert des Wassers bei ϑ_B:	$\Delta pH = -0{,}044$
Calcitlösekapazität bei Bewertungstemperatur:	$D = 0{,}003$ mmol/l

http://www.springer.com/978-3-540-25163-7

Wasseraufbereitung
Chemie und chemische Verfahrenstechnik
Wilhelm, S.
2008, XII, 342 S., Hardcover
ISBN: 978-3-540-25163-7