

Bernburg  
Dessau  
Köthen



**Hochschule Anhalt**  
Anhalt University of Applied Sciences

**FB Angewandte Biowissenschaften  
und Prozesstechnik (BWP)**

# **Untersuchungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht**

## **Diplomarbeit**

**Zur Erlangung des akademischen Grades**

**Diplom Ingenieur (FH)**

**Daniel Beckmann**

Mat. Nr.: 4050654

Studiengang: Verfahrenstechnik

Erstgutachter: Prof. Dr. Klaus Lorenz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Lothar Martens

Datum der Abgabe: 13.08.2015

## **Inhaltsverzeichnis**

Symbolverzeichnis .....	1
Abkürzungsverzeichnis .....	2
Abbildungsverzeichnis .....	3
Tabellenverzeichnis.....	4
1. Einleitung .....	5
2. Wasserchemische Grundlagen .....	6
2.1 Das Grundwasser.....	6
2.2 Das chemischen Gleichgewicht .....	10
2.3 Säure-Base-Reaktionen .....	17
2.4 Das Puffersystem.....	21
2.5 Charakterisierung von Wasser .....	24
3. Die Rechenverfahren nach DIN 38404-10:1995-04 .....	32
3.1 Berechnungsgrundlagen .....	32
3.2 Rechenverfahren C 10-R 1: nach Austausch von Kohlenstoffdioxid .....	38
3.3 Rechenverfahren C 10-R 2: nach Strohecker und Langelier.....	40
3.4 Rechenverfahren C 10-R 3: nach Einstellung der Calcitsättigung.....	45
4. Untersuchungen mit Mathcad .....	52
4.1 Untersuchungen zum Sättigungs-pH-Wert .....	52
4.2 Untersuchungen zur Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid .....	60
5. Zusammenfassung .....	63

Anhang A: Rechenverfahren C 10-R 1 pHA.....	64
Anhang B: Rechenverfahren C 10-R 2 pHL .....	66
Anhang C: Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid CO <sub>2</sub> , GL.....	68
Anhang D: Rechenverfahren C 10-R 3 pHC.....	69
Anhang E: Untersuchungen zum Sättigungs-pH-Wert .....	75
Anhang F: Untersuchungen zur Sättigungskonzentration von CO <sub>2</sub> .....	79
Quellenverzeichnis .....	81
Hilfsmittel.....	82
Eidesstattliche Erklärung.....	83

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	-	Reaktionsspezifischer Parameter für Van't-Hof-Gesetz
a(X)	mol/l, mmol/l	Ionenaktivität von Stoff X
B	-	Reaktionsspezifischer Parameter für Van't-Hof-Gesetz
c(DIC)	mol/l, mmol/l	Konzentration des gesamten anorganisch gelösten Kohlenstoffs
c(X)	mol/l, mmol/l	Stoffmengenkonzentration von Stoff X
D	mg/l	Calcitlöse/ -abscheidekapazität Calcit pro Liter Wasser
$f_1(X)$	-	Aktivitätskoeffizient von Ion X
$F_{C1}$	mol/l, mmol/l	Komplexbildungsfaktor von Hydrogencarbonat
$F_{C2}$	mol/l, mmol/l	Komplexbildungsfaktor von Carbonat
$F_{Ca}$	mol/l, mmol/l	Komplexbildungsfaktor von Calcium
I	mol/l, mmol/l	Ionenstärke
$K_B$	mol/l, mmol/l	Basekapazität / Dissoziationskonstante der Base
$K_S$	mol/l, mmol/l	Säurekapazität / Dissoziationskonstante der Säuren
$K_L$	mol/l, mmol/l	Löslichkeitsprodukt
$k_x$	1/s	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion x
$K_x$	mol/l, mmol/l	Gleichgewichtskonstante/Dissoziationskonstante der Reaktion x
$K_x^*$	mol/l, mmol/l	Gleichgewichtskonstante/Dissoziationskonstante der Reaktion x unter Einbeziehung der Ionenaktivität
$K_W$	mol/l, mmol/l	Ionenprodukt des Wassers
m-Wert	mol/l, mmol/l	Säurekapazität bis zu einem pH-Wert von 4,3
pH	-	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoff-Ionenkonzentration, in der rechnerischen Betrachtung der gemessene pH-Wert
$pH_A$	-	Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlendioxid aus DIN 38404-10:1995-04
$pH_C$	-	Sättigungs-pH-Wert nach Calcitsättigung aus DIN 38404-10:1995-04
$pH_L$	-	Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier aus DIN 38404-10:1995-04
$pH_t$	-	Laut DIN 38404-10:1995-04 der gemessene pH-Wert bei Messtemperatur
$pH_{tb}$	-	Laut DIN 38404-10:1995-04 der pH-Wert bei der Bewertungstemperatur
$pK_B$	-	Negativer dekadischer Logarithmus der Basekapazität
$pK_S$	-	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekapazität

<b>pK<sub>w</sub></b>	-	Negativer dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser
p-Wert	mol/l, mmol/l	Basekapazität bis zu einem pH-Wert von 8,2
<b>Q</b>	-	Ionensumme
<b>S<sub>I</sub></b>	-	Sättigungsindex des Calcits
<b>t<sub>R</sub></b>	s, min, h	Reaktionsgeschwindigkeit
<b>T</b>	°C, K	Temperatur
<b>z</b>	-	Ionenwertigkeit

### Griechische Symbole

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
<b>v<sub>x</sub></b>	mol /l*s	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion x
<b>ρ(X)</b>	mg/l, g/l	Massenkonzentration von Stoff X
<b>χ<sub>25</sub></b>	mS/m	Elektrische Leitfähigkeit (bei 25°C)

### Abkürzungsverzeichnis

CH	Carbonathärte
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
GH	Gesamthärte
NCH	Nichtcarbonathärte
TIC	Total Inorganic Carbon

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1	Anteile der Süßwasserressourcen der Erde.	6
Abb. 2-2	Entnommene Wassermenge unterteilt in Wasserarten.	7
Abb. 2-3	Verschiedene Umwelteinflüsse bei der Entstehung von Grundwasser.	8
Abb. 2-4	Statistik zur Nitratkonzentration im Grundwasser.	9
Abb. 2-5	Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit.	11
Abb. 2-6	Konzentrationen der Reaktanden in Abhängigkeit von der Zeit.	11
Abb. 2-7	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen und Salzen in Wasser.	14
Abb. 2-8	Entstehung des Hydronium-Ions.	17
Abb. 2-9	Entstehung des Hydroxid-Ions am Beispiel Wasser und Ammoniak.	18
Abb. 2-10	Hydratisierung von Natrium- und Chlorid-Ionen.	18
Abb. 2-11	pH-Wert Verlauf während der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, aufgetragen für verschiedene $pK_s$ -Werte.	22
Abb. 2-12	Existenzbereiche der gelösten Kohlenstoffformen in Abhängigkeit vom pH-Wert.	25
Abb. 2-13	Prüfschema zur Notwendigkeit einer Entsäuerung.	31
Abb. 4-1	Blockschema zur Anwendung der Rechenverfahren nach DIN 38404-10:1995-04.	52
Abb. 4-2	Temperaturabhängigkeit der Sättigungs-pH-Werte.	54
Abb. 4-3	Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts $pH_L$ von der Ionensumme $Q$ .	56
Abb. 4-4	Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts $pH_L$ von der Ionenstärke $I$ .	57
Abb. 4-5	Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts $pH_L$ von der Konzentration an Hydrogencarbonat.	57
Abb. 4-6	Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts $pH_L$ von der Konzentration an Hydrogencarbonat bei verschiedenen Calciumkonzentrationen.	58
Abb. 4-7	Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts $pH_A$ von der Konzentration an Calcium und Hydrogencarbonat.	59
Abb. 4-8	Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid $c(CO_{2,GL})$ von der Temperatur.	61
Abb. 4-9	Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid $c(CO_{2,GL})$ von der Konzentration an Hydrogencarbonat.	61
Abb. A-1	Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung des Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlenstoffdioxid $pH_A$ .	64
Abb. B-1	Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung des Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier $pH_L$ .	66
Abb. C-1	Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht $CO_{2,GL}$ .	68
Abb. D-1	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für $pH_C$ .	69
Abb. D-2	Analysewerte und Definitionen der benötigten Schätzwerte für $pH_C$ .	71
Abb. D-3	Das Gleichungssystem nach dem Rechenverfahren C 10-R3 ergibt und mit Hilfe von Mathcad gelöst werden soll.	72
Abb. D-4	Nebenbedingungen für Schätzwerte zum Lösen des Gleichungssystems.	73
Abb. D-5	Auswertung des Gleichungssystems aus C 10-R3 mit Hilfe des Befehls „minfehl“.	74

Abb. E-1	Berechnungsgleichung für $pH_L$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	75
Abb. E-2	Ergebnisse der Berechnung von $pH_L(T)$ .	75
Abb. E-3	Darstellung der Regressionskurve von $pH_L(T)$ .	76
Abb. E-4	Berechnungsgleichungen für $pH_L$ in Abhängigkeit von $Q$ , Ionenstärke und Hydrogencarbonat.	77
Abb. E-5	Berechnungsgleichung für $pH_L$ in Abhängigkeit von Calcit.	78
Abb. F-1	Berechnungsgleichung und Auswertung für $c(CO_{2,GL})$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	79
Abb. F-2	Berechnungsgleichung und Auswertung für $c(CO_{2,GL})$ in Abhängigkeit von Calcit.	80

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1	Die Gleichgewichtsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts.	16
Tabelle 2-2	Basisreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts.	25
Tabelle 2-3	Übersicht zu den Berechnungen der Stoffmengenkonzentration auf Grundlage der Säure- und Basekapazität zu den pH-Werten 4,3 und 8,2.	29
Tabelle 2-4	Härtebereiche nach §7 (1) 5 WRMG.	30
Tabelle 3-1	Überblick zu den Konstanten der Gleichgewichtsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts.	34
Tabelle 3-2	Die Sättigungs-pH-Werte nach DIN 38404-10:1995-04.	35
Tabelle 3-3	Erforderliche Analysewerte für C 10-RI: $pH_A$	39
Tabelle 3-4	Sättigungs-pH-Wert $pH_A$ in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration und $K_S(4,3)$ bei einer Temperatur von 10°C.	40
Tabelle 3-5	Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem $pH_A$ -Wert.	40
Tabelle 3-6	Übersicht zu den relevanten Gleichgewichtsreaktionen nach dem Rechenverfahren C 10-R 2.	41
Tabelle 3-7	Erforderliche Analysewerte für C 10-R2: $pH_L$	43
Tabelle 3-8	Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem $pH_L$ -Wert.	44
Tabelle 3-9	Erforderliche Analysewerte für C 10-R3: $pH_C$	46
Tabelle 3-10	Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem $pH_C$ -Wert.	50
Tabelle A-1	Vergleich der Rechenergebnisse mit der DIN 38404-10:1995-04.	65
Tabelle B-1	Vergleich der Rechenergebnisse mit der DIN 38404-10:1995-04.	67

## 1. Einleitung

In Deutschland ist es seit jeher Tradition natürliche Gewässer zu beobachten und die Zusammensetzung zu beschreiben. Vor allem bei den Mineralwässern. In diesem Zusammenhang spielte schon immer die Kohlensäure eine wichtige Rolle. Sie galt als der Stoff, der Mineralien auflöst und für die Zusammensetzung der Mineralwässer verantwortlich ist. Diese Speziesverteilung (Mineralgehalt) wurde erstmals 1832 von dem Dresdner Apotheker Struwe experimentell nachempfunden. Damals war die Erzeugung eines künstlichen Mineralwassers aus den Mineralen der Gegend, Wasser und Kohlensäure eine große Sensation und ein Beweis dafür, „dass der Mensch die Natur nachzuahmen vermochte“<sup>1</sup>. [1]

Dieses Wissen über die Zusammensetzung natürlicher Gewässer ist bis heute die Grundlage für die Bewertung von Wasser, vor allem dem Trinkwasser. Die Kenntnis über die Wasserbeschaffenheit ist vor allem in der Wasserversorgung von großer Bedeutung. Denn die Voraussetzung für eine gute Wasserinfrastruktur, ist ein gut ausgebautes und intaktes Rohrleitungsnetz. Aus diesem Grund ist das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für Wasserwerke von enormer Bedeutung. Befindet sich Trinkwasser nicht in den gesetzlich vorgegebenen Grenzen nahe des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, kann es zu Korrosionen oder Kalkablagerungen in den Rohrleitungen kommen. Dies wäre der schlimmste anzunehmende Fall in jedem Wasserwerk. Ein solcher Grenzwert wurde erstmals im Mai 1986 in der Trinkwasserverordnung festgelegt. In der Praxis nutzt man daher zur Beschreibung von der Trinkwasserbeschaffenheit vor allem das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und die sogenannte Wasserhärte. Damit das Trinkwasser sich in dem gewünschten Zustand befindet, werden Aufbereitungsverfahren wie die Entsäuerung angewendet. Diese Verfahren werden vor allem bei der Problematik von Mischwässern angewendet. [2] [3]

Im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht werden der Sättigungs-pH-Wert und die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid in dieser Arbeit genauer untersucht. Dazu werden verschiedene Modelle aus der Wasserchemie als Berechnungsgrundlage verwendet. Im Vorfeld werden die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts und der Wasserchemie beschrieben.

---

<sup>1</sup> Höll, Karl: Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, Walter de Gruyter, 2002, Seite 77



## 2. Wasserchemische Grundlagen

### 2.1 Das Grundwasser

Laut der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe beziehen wir unser Trinkwasser zu über 70% aus dem Grundwasser. In einigen Ländern, zum Beispiel in Dänemark, Litauen und Österreich, erfolgt die Trinkwasserversorgung ausschließlich aus dieser Quelle. Weltweit entstehen schätzungsweise 12.700 km<sup>3</sup> Grundwasser pro Jahr und davon werden jährlich 1000 km<sup>3</sup> für die Wasserversorgung gefördert. Insgesamt macht das Grundwasser mehr als 30% der weltweiten Süßwasserressourcen aus, dies sind mehr als 10 Millionen km<sup>3</sup>. Dem gegenüber bildet das Oberflächenwasser, in Form von Seen, Flüssen und Feuchtgebieten, nicht einmal ein halbes Prozent der Süßwasserressourcen. Der Rest ist in Form von Schnee und Eis, vor allem an den Polkappen und Grönland, gebunden. Dieser Aufteilung des Süßwassers ist in Abbildung 2-1 schematisch in einem Kreisdiagramm dargestellt. [4]

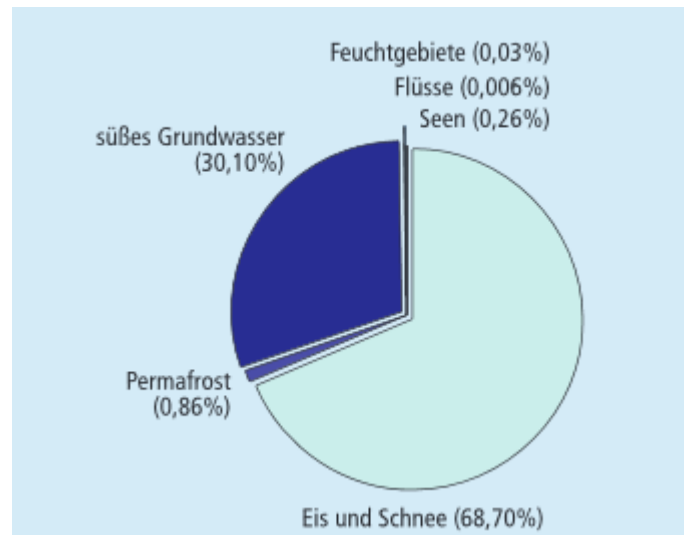


Abb. 2-1: Anteile der Süßwasserressourcen der Erde. [5]

Insgesamt leben schätzungsweise weltweit 1,5 Milliarden Menschen vom Grundwasser. Daher ist es von hoher Bedeutung es als qualitativ hochwertige und sichere Lebensgrundlage zu wahren. Eine nachhaltige und vernünftige Nutzung dieser Quelle ist somit unausweichlich. In Abbildung 2-2 ist die entnommene Wassermenge nach Wasserart aufgeschlüsselt. Auf Grund der immensen Wichtigkeit des Grundwassers für die Wasserversorgung soll an dieser Stelle kurz auf die Entstehung und die Beschaffenheit des Grundwassers eingegangen werden. [2] [4]

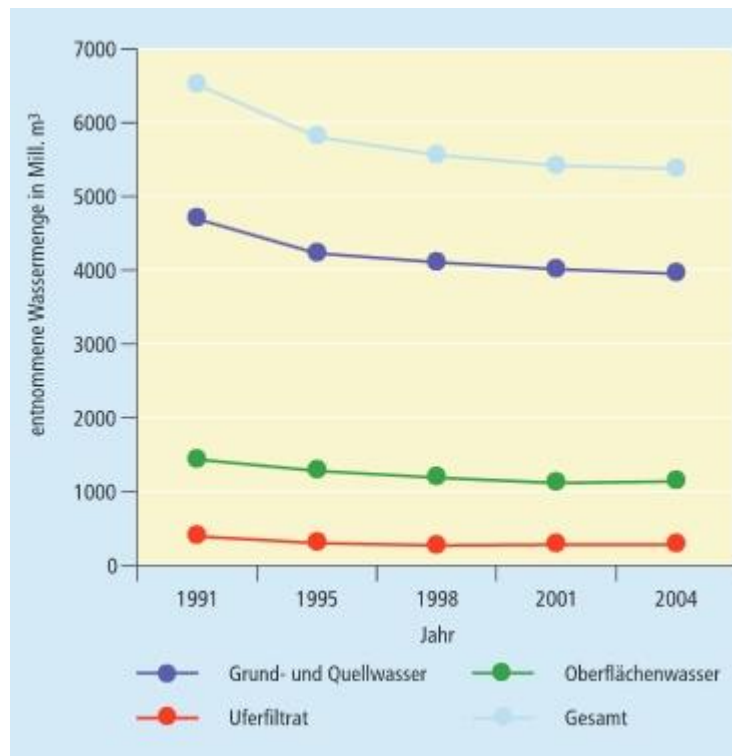


Abb. 2-2: Entnommene Wassermenge unterteilt in Wasserarten. [5]

Die einzige Eingangsgröße in der Grundwasserbildungsbilanz bildet das Niederschlagswasser. In der Atmosphäre reichern sich die Regentropfen hauptsächlich mit Stickstoff (auf Grund der hohen Konzentration) und mit Sauerstoff an und in Kleinstmengen mit Kohlenstoffdioxid. Die Beschaffenheit des Grundwassers ist aber vor allem abhängig von der Beschaffenheit des durchsickerten Bodens, von der durchströmten Gesteinsart sowie vom Fließweg und der Verweilzeit im Untergrund. Im Boden verbrauchen Mikroorganismen den im Niederschlagswasser gelösten Sauerstoff durch ihre Stoffwechselprozesse und reichern das Wasser mit Kohlenstoffdioxid an, welches als Endprodukt entsteht. Weiterhin kann aufgrund der mikrobiologischen Prozesse, wie der Sulfatreduktion, Schwefelwasserstoff durch das Wasser absorbiert werden. Durch die Anreicherung mit Kohlendioxid bildet das Wasser nun ein saures Milieu. Im weiteren Verlauf durchströmt das Wasser die Gesteinsschicht, bei der es aufgrund der sauren Eigenschaften lösliche Mineralien aufnimmt. Solche Gesteinsschichten bestehen vor allem aus Kreide- oder Kalkgestein, sowie aus Eisen- und Manganverbindungen. Bei einer unendlich langen Verweilzeit würde sich das sogenannte hydrogeochemische Gleichgewicht einstellen. Es beschreibt das Gleichgewicht zwischen der chemischen Zusammensetzung des Gesteins und der Grundwasserbeschaffenheit. In Abbildung 2-3 ist ein grobes Schema dargestellt, welches den Weg des Wassers durch die verschiedenen Schichten und dabei die Veränderung der chemischen Beschaffenheit aufzeigt. [1] [2]

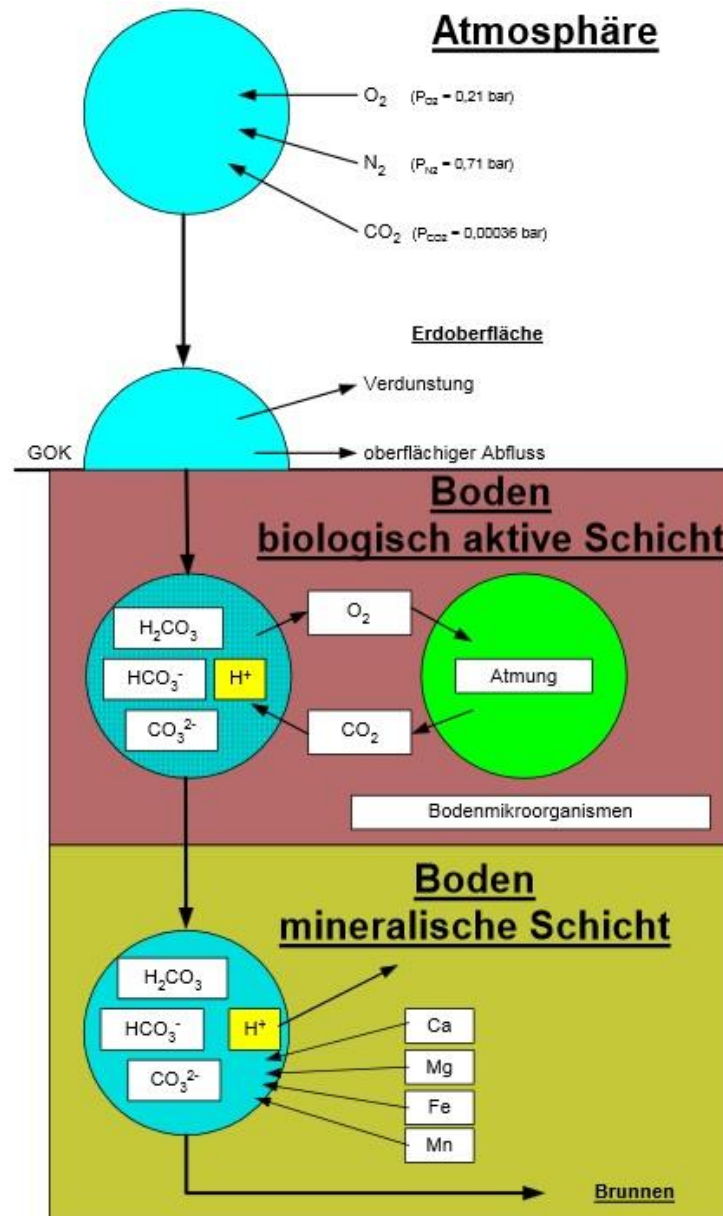


Abb. 2-3: Verschiedene Umwelteinflüsse bei der Entstehung von Grundwasser. [2]

Dieser Zusammenhang war schon im alten Rom bekannt. Der römische Naturforscher Gajus Plinius Secundus formulierte einst folgenden Satz [1]:

„Tales sunt aquae quales terrae per aquas fluunt.“ Modern ausgedrückt: Die Grundwasserbeschaffenheit ist aquifer-spezifisch.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Höll, Karl: Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, Walter de Gruyter, 2002, Seite 27

Jedoch verursachen anthropogene Einflüsse negative und langwierige Schäden am Boden und damit am Grundwasser. Große Faktoren bilden dabei die Versauerung der Böden durch Düngemittel und die Veränderung der Atmosphärenbeschaffenheit durch Schadstoffemissionen. Die dadurch in die Umwelt gelangenden Schwefel- und Stickstoffverbindungen, besonders aus der Industrie, erhöhen den Säureeintrag in der Atmos- und Pedosphäre und letztendlich in der Hydrosphäre, wodurch das Grundwasser stark beansprucht wird. In den letzten Jahren ging diese Tendenz zwar zurück, jedoch wird das natürliche hydrogeochemische Gleichgewicht zwischen Grundwasser und Gesteinsschichten weiterhin gestört. Ein Indikator für den anthropogenen Einfluss auf das Grundwasser ist die Nitratkonzentration im Grundwasser. In der Abbildung 2-4 ist Nitratkonzentration vom Grundwasser aus verschiedenen Messnetzen des Grundwasserüberwachungsprogramms dargestellt. Wie man erkennen kann, sinkt die Nitratkonzentration (EU-Nitratmessnetz) leicht, bzw. bleibt sie annähernd konstant (EUA-Messnetz). Dennoch ist der Einfluss immer noch so groß, dass das Wasser nicht ohne Aufbereitungsverfahren in das Trinkwassernetz gespeist werden kann. [1] [5] [6]

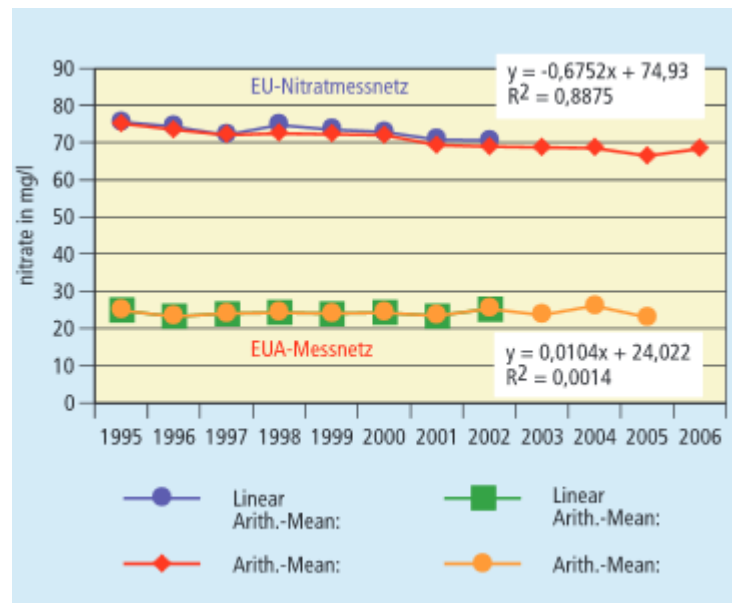


Abb. 2-4: Statistik zur Nitratkonzentration im Grundwasser. [5]

Die Fähigkeit des Wassers leichte Schwankungen, wie den Säureeintrag, auszugleichen wird als Pufferwirkung bezeichnet. Eine wichtige Größe zur Beschreibung dieses Sachverhalts ist der PH-Wert. Weiterhin hat die Konzentration von Kohlendioxid einen enormen Einfluss. Zusammen mit den gelösten Stoffen im Wasser, vor allem Calciumcarbonat (Kalk, oder im Folgenden auch als Calcit bezeichnet), bildet sich ein Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird als Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bezeichnet und erzeugt die Pufferwirkung im Wasser. Dieser Mechanismus ist die Grundlage für alle biologischen Vorgänge in Gewässern. Denn durch diese Eigenschaft bilden Gewässer erst stabile Systeme. Daneben werden durch dieses Gleichgewicht Faktoren wie Wasserhärte, Aggressivität und Geschmack des Wassers

beeinflusst. Vor allem die Wasserhärte und Aggressivität des Trinkwassers sind wichtige Eigenschaften des Trinkwasser, welche durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschrieben werden können und deshalb vor allem in der Trinkwasseraufbereitung angewendet wird. [1] [3] [7]

## 2.2 Das chemischen Gleichgewicht

Die Hauptbestandteile der meisten natürlichen Gewässer bilden die Anionen der Kohlensäure, Sulfate und die Kationen von Calcium und Magnesium. Diese Speziesverteilungen bilden zusammen mit dem Kohlendioxid eines der wichtigsten natürlichen Gleichgewichte, und zwar das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Dabei spielt vor allem der pH-Wert eine wichtige Rolle, da durch ihm chemische Gleichgewichte charakterisiert werden können. Aus diesem Grund ist der pH-Wert einer der wichtigsten Parameter in der Wasserchemie. Mit Hilfe dieses Werts kann somit die Lage und der Umsatz eines chemischen Gleichgewichts gekennzeichnet werden. Darunter zählen Säure-, Base- und verschiedene Redoxreaktionen. Des Weiteren gibt er Aufschluss über die Wirksamkeit verschiedener Wasseraufbereitungsverfahren und über das korrosive Verhalten von Wasser gegenüber verschiedener Werkstoffe. Letzteres ist zum Beispiel ausschlaggebend für die Materialwahl von Wasserversorgungleitungen. [8]

Bei der Beschreibung von Chemischen Gleichgewichten müssen mehrere Aspekte beachtet werden. Im Allgemeinen kann eine Gleichgewichtsreaktion durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Ein chemisches Gleichgewicht liegt immer dann vor, wenn in einem Stoffgemisch reversible Reaktionen zwischen den vorhandenen Teilchen ablaufen. Dies bedeutet die Reaktionen laufen in zwei Richtungen ab. Solche Reaktionen werden üblicherweise durch den Doppelpfeil  $\rightleftharpoons$  gekennzeichnet. Dabei stellt sich nach einiger Zeit ein dynamischer Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Hinreaktion genauso schnell verläuft, wie die Rückreaktion. In diesem Zustand bleiben die Konzentrationen (ohne Fremdeinwirkung) aller beteiligten Stoffe konstant. In Abbildung 2-5 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie man sieht, sind die Geschwindigkeiten beider Reaktionen nach einer spezifischen Zeit, der Reaktionszeit  $t_R$ , gleich. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion wird durch das Symbol  $v_{\rightarrow}$  und die Rückreaktion durch das Symbol  $v_{\leftarrow}$  gekennzeichnet. Das Symbol  $v_G$  steht dabei für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion und setzt sich aus der Differenz der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion zusammen. [3] [8] [9]

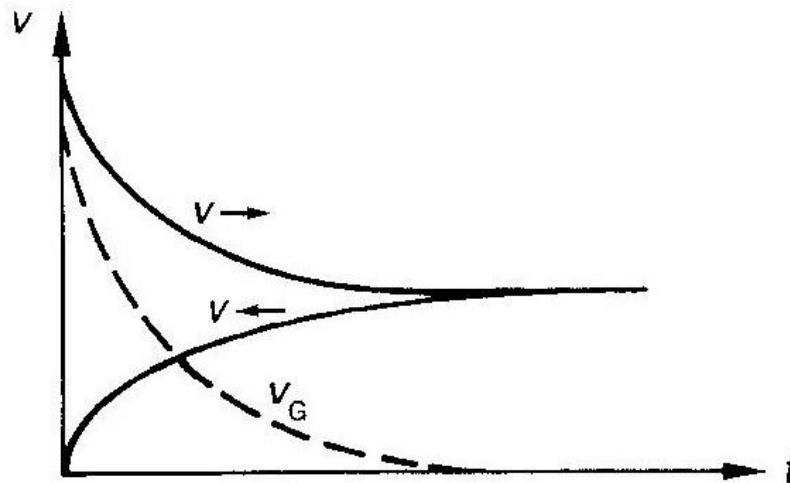


Abb. 2-5: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit. [3]

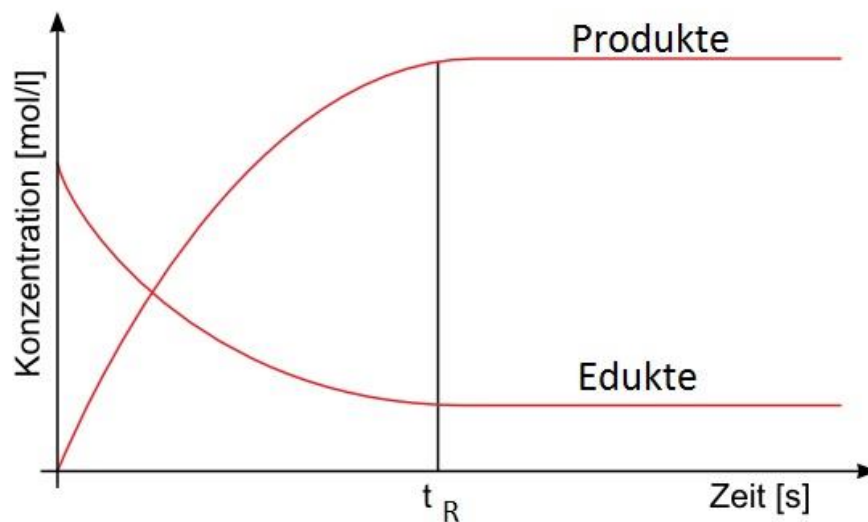


Abb. 2-6: Konzentrationen der Reaktanden in Abhängigkeit von der Zeit. [10]

In Abbildung 2-6 sind die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Dadurch, dass die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion im Gleichgewichtszustand gleich Null ist (siehe  $v_G$  in Abb. 2-5), bleiben die Stoffmengenkonzentrationen der Edukte und Produkte ab der Reaktionszeit  $t_R$  konstant. Die Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Stoffe stehen dabei in einem Verhältnis, welches durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes beginnt man mit dem reaktionskinetischen Ansatz, dieser wurde 1867 von Guldberg und Waage formuliert. Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gilt:

$$v_{hin} = -k_{hin} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) \quad (\text{G 2-2})$$

Und für die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion:

$$v_{rück} = -k_{rück} \cdot c^y(Y) \cdot c^z(Z) \quad (\text{G 2-3})$$

Da im Gleichgewichtszustand die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich sind, gilt für G2-2 und G2-3 folgender Zusammenhang:

$$-k_{hin} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = -k_{rück} \cdot c^y(Y) \cdot c^z(Z) \quad (\text{G 2-4})$$

Daraus folgt wiederum für den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  :

$$\frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{c^y(Y) \cdot c^z(Z)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K \quad (\text{G 2-5})$$

Somit erhält man die Gleichgewichtskonstante  $K$ . Diese Konstante erlaubt einige Aussagen über das System. Durch diese Konstante und dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier lässt sich die Lage, bzw. die Verschiebung der Lage, des chemischen Gleichgewichts beschreiben. Bei kleinen  $K$ -Werten ist die Gleichgewichtslage auf der linken Seite, bei hohen Werten auf der rechten Seite. Um die Richtung der Reaktionen zu beeinflussen und die Gleichgewichtslage zu beeinflussen gibt es nach Le Chatelier mehrere Möglichkeiten:

- Temperaturänderung
  - Bei einer Erhöhung der Temperatur wird die endotherme Reaktion bevorzugt, das heißt die Reaktion bei der Wärmeenergie verbraucht wird.
  - Bei einer Temperaturniedrigung läuft vorrangig die exotherme Reaktion ab, da dort Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben wird.
- Konzentrationsänderung
  - Bei einer Erhöhung der Konzentration eines beteiligten Stoffes, wird die Reaktion gefördert, bei der dieser Stoff verbraucht wird.
  - Wenn die Konzentration eines Stoffes in dem System verringert wird, wird die Reaktion begünstigt, bei der dieser Stoff entsteht.
- Druckänderung
  - Wenn bei chemischen Reaktionen Gase entstehen oder verbraucht werden, hat der Druck ebenfalls einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts.
  - Bei einer Druckerhöhung wird beispielsweise vorrangig die Reaktion ablaufen, bei der sich das Gasvolumen verringert.
  - Bei einer Druckerniedrigung wird die Reaktion begünstigt, bei der das Gasvolumen größer wird.

[9] [10] [11] [12]

Durch experimentelle Untersuchungen lassen sich für Reaktionen spezifische Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Da die Gleichgewichtskonstante ein Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen ist, ist der Wert der Konstante unabhängig von Konzentrationsänderungen, vorausgesetzt, dass der Umgebungsdruck während der Prozesse konstant bleibt. Die Lage des Gleichgewichts wird bei einer Konzentrationsänderung eines beteiligten Stoffs also nur so lange verschoben, bis das Gleichgewicht sich wieder eingestellt hat. Die Gleichgewichtskonzentrationen unterscheiden sich zwar nun von dem vorherigen Gleichgewichtszustand, jedoch ist das Verhältnis das gleiche. Man spricht dann auch von thermodynamischen Konstanten, da bei einem konstanten Umgebungsdruck nur noch eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Diese Temperaturabhängigkeit wird jedoch üblicherweise in der Wasserchemie vernachlässigt, da es in Gewässern selten zu starken Temperaturveränderungen kommt. Gleichgewichtskonstanten werden in der Regel für eine Temperatur von 25°C angegeben. [3] [11] [12]

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschreibt im Wesentlichen die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser, bzw. ab welcher Konzentration es ausfällt. Dieser Zustand wird auch als Calcitsättigung bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung, scheidet das Wasser weder Calciumcarbonat aus, noch löst es sich. Es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor, bei dem die Konzentration von Calcit durch die Sättigungskonzentration charakterisiert wird. Die Sättigungskonzentration ist die maximale Konzentration, bei der der Stoff in Lösung vorliegt. Oberhalb dieser Grenze würde der Stoff ausfallen. Die Sättigungskonzentration von gelösten Stoffen kann durch das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  beschrieben werden. Das Löslichkeitsprodukt beschreibt ein chemisches Gleichgewicht mit genau denselben Eigenschaften wie schon zuvor beschrieben. Wird ein Stoff in Wasser gelöst, stellt sich nach einer spezifischen Zeit ein Gleichgewicht ein, bei dem die Geschwindigkeit der Auflösung genau so groß ist wie die Geschwindigkeit der Fällungsreaktion. Durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man ein Konzentrationsverhältnis, welches das Löslichkeitsprodukt darstellt. Im Folgenden sind die Reaktionsgleichung und das Massenwirkungsgesetz für das Löslichkeitsgleichgewicht von Calciumcarbonat dargestellt:



$$K_L = c(Ca^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-}) = 3,8 \cdot 10^{-9} \quad (G\ 2-7)$$

Wie man erkennen kann ist die Löslichkeit eines Salzes umso höher, je größer die Gleichgewichtskonstante ist. Durch praktische Untersuchungen existieren temperaturabhängige Gleichgewichtskonstanten für die verschiedensten Salze. Durch Umstellung des Massenwirkungsgesetzes lassen sich somit die spezifischen Sättigungskonzentrationen berechnen. Die Löslichkeit von Gasen in Wasser stellt wiederum ein physikalisches Gleichgewicht dar, welches durch Henry-Gesetz beschrieben werden kann. Die starke Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentrationen von Salzen und Gasen ist in folgender



Abbildung 2-7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Löslichkeit von Gasen mit steigender Temperatur des Lösungsmittels abnimmt. Bei Salzen verhält es sich genau entgegengesetzt. [2] [8] [9] [13]

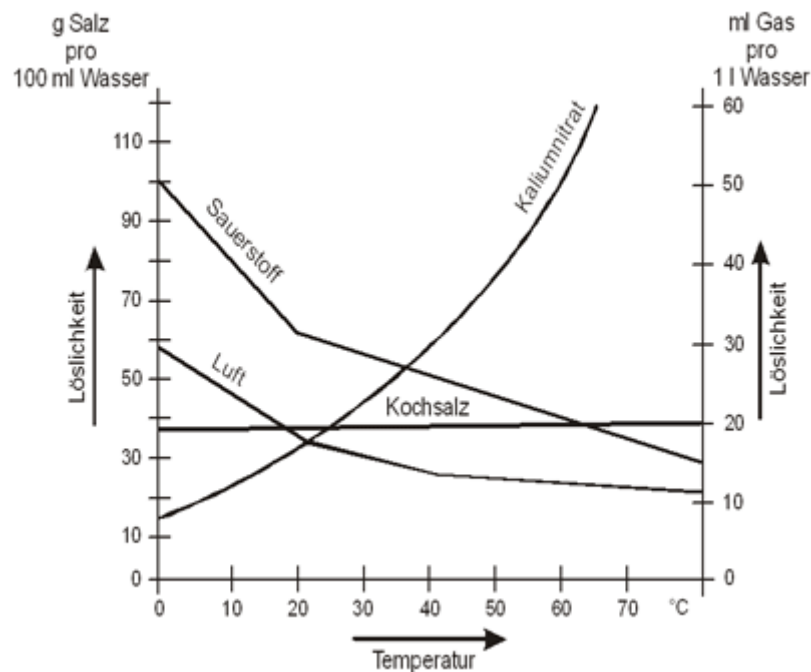
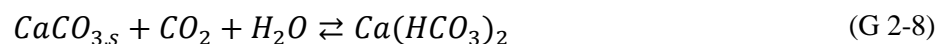


Abb. 2-7: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen und Salzen in Wasser. [14]

Der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung wurde 1912 von Tillmanns, aus seinen experimentellen Untersuchungen, in folgender Reaktionsgleichung erstmals beschrieben:

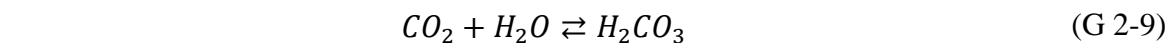


Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, dass durch die Konzentration von Kohlendioxid die Gleichgewichtslage beeinflusst werden kann. Wenn man Kohlendioxid hinzugibt, liegt es auf der Seite des Calciumhydrogencarbonats und die lösliche Menge an Calciumcarbonat steigt. Entnimmt man Kohlendioxid liegt es auf Seiten des Calciumcarbonats und es fällt aus. Damit wasserlösliches Calciumhydrogencarbonat vorliegen kann, ist also eine äquivalente Menge, bzw. verhältnismäßige Konzentration, von Kohlendioxid erforderlich. Wie man in Gleichung G2-7 erkennen kann ist die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser nur sehr gering. Sobald aber gelöstes Kohlenstoffdioxid vorhanden ist, steigt die Löslichkeit um das 100-fache. Aus diesem Grund spielt die Temperaturabhängigkeit bei dem Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat eine besondere Rolle. Wie in dem Diagramm in Abbildung 2-7 zu erkennen war, steigt mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit von Salzen und bei Gasen sinkt sie. Jedoch ist die Löslichkeit von Calciumcarbonat, wie in Gleichung G2-8 zu sehen ist, abhängig von der

Kohlenstoffdioxidkonzentration im Wasser. Aus diesem Grund sinkt, im Widerspruch zu dem Diagramm, die Löslichkeit von Calciumcarbonat bei steigender Temperatur. Dies ist auch der Grund für Kalkablagerungen in Warmwassersystemen. [1] [2] [13] [15]

Man kann Wasser daher in zwei Bereiche außerhalb des Gleichgewichts unterscheiden. Zum einen in kalkaggressiven (calcitlösend) und zum anderen in kalkabscheidendes Wasser. Der erste Fall tritt ein, wenn die Kohlendioxidkonzentration größer als die Calcitsättigungskonzentration ist. Im zweiten Fall ist sie niedriger. Der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung kann also durch zwei charakteristische Parameter beschrieben werden. Zum einen durch den sogenannten Sättigungs-pH-Wert und zum anderen durch die Sättigungskonzentration des Kohlendioxids. In der DIN 38404-10 werden verschiedene Sättigungs-pH-Werte unterschieden. Sättigungs-pH-Werte sind die pH-Werte, die sich einstellen wenn sich das Wasser im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung befindet. Wie in der Einleitung bereits aufgegriffen wurde, spielen diese Zusammenhänge vor allem in der Wasserversorgung eine wichtige Rolle. [13]

Um die komplexen Zusammenhänge und Vorgänge im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschreiben zu können, ist notwendig auf die gesamten ablaufenden Reaktionen einzugehen. Dies beginnt mit der Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser. Wie bereits erwähnt, kann durch den Eintrag von Kohlendioxid die Gleichgewichtslage verschoben werden. Bei diesem Vorgang reagiert das gelöste Kohlenstoffdioxid  $CO_2$  mit dem Wassermolekül  $H_2O$  und es bildet sich Kohlensäure  $H_2CO_3$ . Die Kohlensäure dissoziiert wiederum in zwei Dissoziationsstufen in dessen ionischen Bestandteile. Dies lässt sich vereinfacht durch folgende Gleichungen darstellen:



**2. Dissoziationsstufe:**



Die ionischen Bestandteile der Kohlensäure sind die Wasserstoffionen ( $H^+$ ), die hier vereinfacht für die Hydronium-Ionen ( $H_3O^+$ ) stehen, die Hydrogencarbonat-Ionen ( $HCO_3^-$ ) und die Carbonat-Ionen ( $CO_3^{2-}$ ). Bei diesen Gleichgewichtsreaktionen geht hervor, dass die Kohlendioxidkonzentration maßgeblich für den pH-Wert und in diesem Zusammenhang auch für den Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung entscheidend ist. Der pH-Wert ist abhängig von der Konzentration der  $H^+$ -Ionen (bzw. durch die  $H_3O^+$ -Ionen) im Wasser. [8]

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich bei einer pH-Erniedrigung (Erhöhung der  $H^+$ -Konzentration) die Gewichte beider Dissoziationsreaktionen auf die linke Seite verlagern. Dies bedeutet es wird verstärkt gelöstes Kohlendioxid und Hydrogencarbonat-Ionen gebildet. Bei einer pH-Wert-Erhöhung ist es verläuft dieser Prozess in die entgegengesetzte Richtung. Dies hat auch Einfluss auf die bereits angesprochene Calcitsättigung. Je mehr Hydrogencarbonat-Ionen,

bzw.  $H^+$ -Ionen, desto mehr Calciumcarbonat kann gelöst werden. Dies ist äquivalent zur Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration. [8]

Um das System des Gleichgewichts in natürlichen Gewässern mathematisch exakt beschreiben zu können, sind jedoch weitere Gleichgewichtsreaktionen nötig. Dabei handelt es sich um Komplexierungsreaktionen und die daraus resultierenden Komplexverbindungen. Diese berücksichtigen weitere Ionen die in Gewässern vorliegen, darunter zählen:

- Calcium- und Magnesium-Ionen ( $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ )
- Sulfat-Ionen ( $SO_4^{2-}$ )
- Komplexe (z.B.  $CaHCO_3^+$ )

Die Verbindungen der Komplexe unterteilt man in zwei Gruppen. Zum einen gibt es die Carbonato-Komplexe, Komplexe der Kohlensäure, und zum anderen die Sulfato-Komplexe, Komplexe des Sulfats. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht kann also in zwei Reaktionsgruppen unterteilt werden, welche je nach Genauigkeit der Beschreibung zu unterscheiden sind. Die Basisreaktionen spiegeln die grundlegenden Gleichgewichtsreaktionen wieder und liefern in den meisten Fällen eine ausreichend genaue Beschreibung des Systems. Bei einer exakten Beschreibung der Vorgänge, kann man die Komplexierungsreaktionen jedoch nicht vernachlässigen. In folgender Tabelle sind alle Gleichgewichtsreaktionen zusammengestellt. [3] [8]

Tabelle 2-1: Die Gleichgewichtsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. [3]

Reaktionsnummer	Gleichgewichtsreaktion
<b>1</b>	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
<b>2</b>	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
<b>3</b>	$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$
<b>4</b>	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
<b>5</b>	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
<b>6</b>	$MgHCO_3^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + HCO_3^-$
<b>7</b>	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$
<b>8</b>	$MgSO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + SO_4^{2-}$
<b>9</b>	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
<b>10</b>	$CaCO_{3,s} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

Die Basisreaktionen bilden die Gleichgewichte 1,2 und 9. Diese setzen sich aus den Gleichgewichten des Kohlenstoffdioxids in einem abgeschlossenen System und dem Ionenprodukt des Wassers zusammen. Das Ionenprodukt des Wassers wird an einer anderen Stelle genauer beschrieben. Die Gleichgewichte 3 bis 8 bilden die Komplexierungsreaktionen, welche bei einer genauen Untersuchung nicht vernachlässigt werden können. Diese setzen sich vor allem aus den Gleichgewichtsreaktionen der Komplexe zusammen. Die Reaktionen 4 und 10 unterscheiden sich insoweit, dass das  $CaCO_{3,s}$  (Calcit) der Reaktion 10 nicht in Lösung

vorliegt, sondern ausfällt. Sie stellt also das schon erwähnte Löslichkeitsprodukt der Calcitsättigung dar. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man beispielsweise für die erste Gleichgewichtsreaktion folgenden mathematischen Zusammenhang für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_1 = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{G 2-12})$$

Dies gilt analog für alle anderen Gleichgewichtsreaktionen. Solche Dissoziationsgleichgewichte stellen sich sehr schnell ein. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass die Stoffmengenkonzentrationen der Ionen immer entsprechend dem Gleichgewicht vorliegen. [2]  
[3]

### 2.3 Säure-Base-Reaktionen

Um die Gleichgewichtszustände, das Massenwirkungsgesetz und die Pufferwirkung besser verstehen und anwenden zu können, ist es notwendig, die Säure- und Basenreaktionen, bzw. das Säure-Base-Gleichgewicht zu betrachten. In dieser Arbeit wird sich auf die Säure-Base-Definition von 1923 nach Brønsted und Lowry beschränkt. In wässrigen Lösungen liegen immer dissoziierte Ionen vor, überprüft und gemessen werden kann dies durch die elektrische Leitfähigkeit. Verdeutlicht wird dies durch die Tatsache, dass reines Wasser keinen Strom leitet. Durch Zugabe von Salzen, Säuren, Basen oder Begasung mit beispielsweise Chlorwasserstoff oder Ammoniakgas, dissoziieren diese Stoffe im Wasser und bilden Ionen. Bei dieser Dissoziation entstehen die bereits aufgeführten  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Diese Ionen sind charakteristisch für die Reaktionen in Säure-Base-Gleichgewichten. In der Theorie von Brønsted und Lowry werden die  $\text{H}^+$ -Ionen als Protonen bezeichnet. Wie bereits erwähnt sind  $\text{H}^+$ -Ionen nur die vereinfachte Darstellung. Das polare Sauerstoffatom des Wassermoleküls bindet das Proton durch das vorhandene freie Elektronenpaar und es entsteht das Hydronium-Ion. Dieser Vorgang ist in folgender Abbildung 2-8 dargestellt:

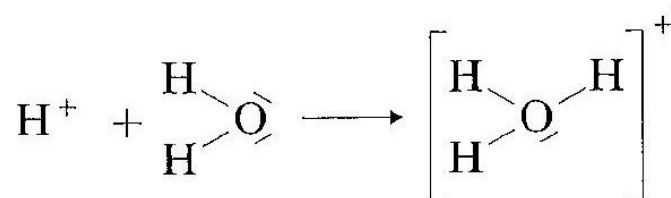


Abb. 2-8: Entstehung des Hydronium-Ions. [Hancke]

Die neu entstandene O-H-Verbindung im Hydroinium-Ion ist sehr stark polar, daher kommt dort der Protonenübergang zum Wassermolekül zu Stande. Diese Protonenübergänge sind charakteristisch für die Reaktionen in Säure-Base-Gleichgewichten. Die Säuren geben bei diesen

Reaktionen immer Protonen ( $H^+$ ) ab, man spricht deshalb auch von Protonendonatoren. Im Gegensatz zu den Säuren, nehmen Basen bei der Dissoziation Protonen auf, sie werden daher auch als Protonenakzeptoren bezeichnet. Da diese Stoffe dem Wassermolekül ein Wasserstoffatom entziehen, entsteht das negativ geladenen Hydroxidion ( $OH^-$ ). Dieser Prozess ist in Abbildung 2-9 am Beispiel von Ammoniakgas dargestellt, wenn es in Wasser eingeleitet wird. [3] [16]

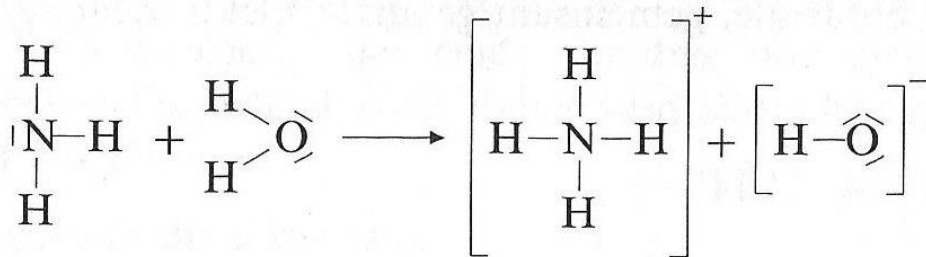


Abb. 2-9: Entstehung des Hydroxid-Ions am Beispiel Wasser und Ammoniak. [3]

Diese Polarisierung zwischen den Atomen bewirkt eine Hydratisierung. Das bedeutet, dass sich um die Ionen immer mehr Wassermoleküle anlagern und durch Wasserstoffbrückenbindungen ein Netz aus Wassermolekülen um die Ionen bildet. Anionen bilden dabei negative Ladungsschwerpunkte. Die Hydratisierung erfolgt durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen dem Anion und dem positiven Ladungsschwerpunkt des Wasserstoffatoms im Wassermolekül. Bei den positiv geladenen Kationen bilden sich Anziehungskräfte zu dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms, welches einen negativen Ladungsschwerpunkt bildet. Verdeutlicht werden diese Vorgänge in Abbildung 2-10. In dieser Abbildung ist die Hydratisierung von Natriumchlorid dargestellt. Durch Hydratisierung werden die Anziehungskräfte zwischen den Natrium- und Chlorid-Ionen soweit abgeschwächt, dass die Bildung eines neuen Kristallgitters unterbunden wird. [3] [9] [17]

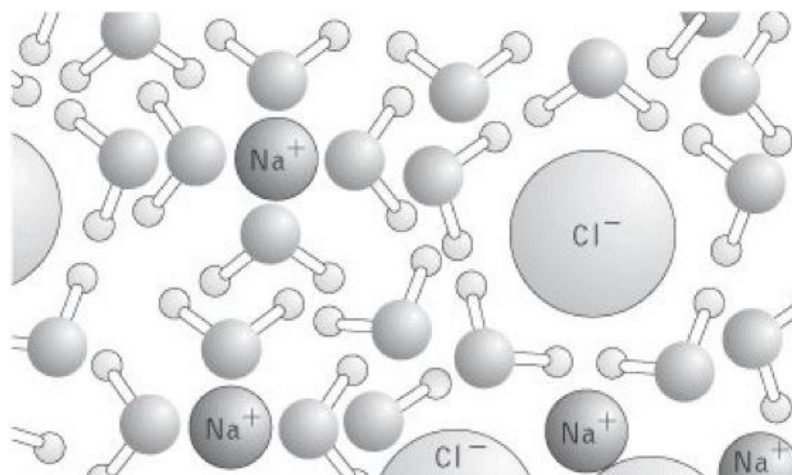
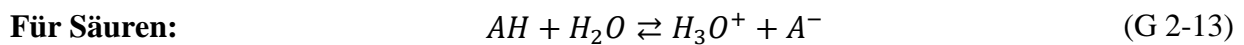


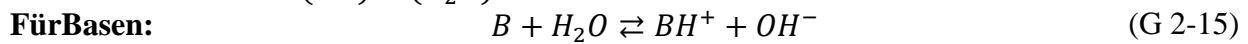
Abb. 2-10: Hydratisierung von Natrium- und Chlorid-Ionen. [17]

Diese Säure-Base-Reaktionen bzw. Protonenübergänge bilden ein chemisches Gleichgewicht, genauso wie es auch in den vorherigen Gleichgewichtsreaktionen (siehe Tabelle 2-1 in Kapitel 2.2) beschrieben wurde. Die Entstehung, Bindung und Übertragung von Protonen wird auch als Protolyse zusammengefasst. [3]

Wenn man nun das Massenwirkungsgesetz auf Säure- und Basenreaktionen anwendet, resultieren ebenfalls reaktionsspezifische Gleichgewichtskonstanten. Diese geben gleichermaßen Auskunft über die Lage des Gleichgewichts. In diesem Falle kann man Aussagen über die Stärke von Säuren und Basen treffen, bzw. wie leicht die Säure Protonen abgibt und Basen diese aufnehmen. Wenn man wässrige Säure- und Base-Lösungen betrachtet erhält man folgende verallgemeinerte Reaktionsgleichungen:



$$K = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(AH) \cdot c(H_2O)}$$
 (G 2-14)



$$K = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B) \cdot c(H_2O)}$$
 (G 2-16)

Wie man an den Gleichgewichtsreaktionen sehen kann, entstehen bei der Dissoziation der Säuren Anionen ( $A^-$ ), welche ebenfalls wie Basen in der Lage sind Protonen aufzunehmen. Gleichermäßen entstehen bei der Dissoziation der Basen Kationen ( $BH^+$ ), die wie die Säuren in der Lage sind Protonen abzugeben. Man spricht daher auch von Säure-/Basepaaren, bzw. von Säure und ihren konjugierten Basen, und anders herum. Die Dissoziation und Rückreaktion von Säuren sind die schnellsten der uns bekannten Reaktionen. Die Geschwindigkeiten liegen in einer Größenordnung von 1 Million Molumsätzen pro Sekunde. [1] [3]

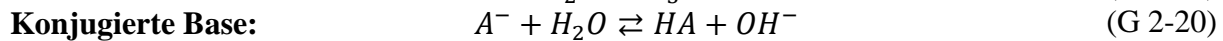
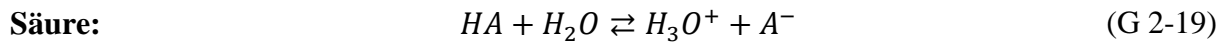
Da die Konzentration der Wassermoleküle in verdünnten wässrigen Lösungen konstant ist, kann man diese in die Gleichgewichtskonstanten der Säuren ( $K_S$ ) und Basen ( $K_B$ ) mit einbeziehen und erhält folgende Formulierungen:

$$K_S = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(AH)}$$
 (G 2-17)

$$K_B = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$
 (G 2-18)

Die resultierenden Gleichgewichtskonstanten werden üblicherweise Säurekapazität ( $K_S$ ) und Basekapazität ( $K_B$ ) genannt. Bei einem großen Wert der Säurekapazität liegt ein hoher Dissoziationsgrad  $\alpha$  vor. Das bedeutet, bei einem Dissoziationsgrad von 100 Prozent, dissoziiert die Säure praktisch vollständig in einer Lösung, somit liegen nur noch ihre konjugierten Basen und Hydronium-Ionen vor. Anders ausgedrückt, ist der Dissoziationsgrad also das Verhältnis der Hydronium-/Hydroxid-Ionen zur Anfangskonzentration der Säure/Base. Durch diesen

Sachverhalt ergibt sich, dass die konjugierten Basen von Säuren mit einem hohem  $K_S$ -Wert, zwangsläufig einen niedrigen  $K_B$ -Wert besitzen müssen. Aus diesem Grund werden diese Konstanten oftmals auch als Dissoziationskonstanten bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen den Kapazitäten einer Säure und deren konjugierte Base, lassen sich mathematisch folgendermaßen darstellen:



$$K_S \cdot K_B = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(AH)} \cdot \frac{c(AH) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) \quad (G 2-21)$$

Dieser mathematische Zusammenhang kann durch das Ionenprodukt des Wassers und dem pH-Wert verdeutlicht werden. Die Reaktionsgleichung für das Ionenprodukt ist in Tabelle 2-2 (Reaktionsnummer 9) vereinfacht dargestellt und lautet korrekterweise:



Wenn man darauf das Massenwirkungsgesetz anwendet, erhält man folgende Beziehung:

$$K_9 = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)} \quad (G 2-23)$$

Aus dem Verhältnis erkennt man, dass die Lage des Gleichgewichts für reines Wasser auf der linken Seite liegt, da der Wert sehr klein ist. Die Konzentration der Wassermoleküle ist im Gleichgewicht konstant. Aus diesem Grund kann die Konzentration mit in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Daraus erhält man dann das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$ :

$$c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_9 \cdot c^2(H_2O) \quad (G 2-24)$$

$$c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_W = K_S \cdot K_B \quad (G 2-25)$$

Bei einer Systemtemperatur von 25°C beträgt der Wert von  $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Da in reinem Wasser die Ionen zu gleichen Teilen vorliegen, gilt außerdem:

$$c^2(H_3O^+) = c^2(OH^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (G 2-26)$$

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (G 2-27)$$

Für die Stoffmengenkonzentration der  $H^+$ -Ionen bzw.  $H_3O^+$ -Ionen wurde eine bereits erwähnte Größe eingeführt, um die Potenzzahlen zu umgehen und zwar der pH-Wert. Er ist der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Konzentration. Für reines Wasser gilt:

$$pH = -\lg \frac{c(H^+)}{\text{mol/l}} = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}}{\text{mol/l}} = 7 \quad (G 2-28)$$

Reines Wasser besitzt somit einen pH-Wert von 7 und ist damit neutral. Wenn man nun eine Säure hinzugibt, erhöht sich die Konzentration der  $H^+$ -Ionen und folglich sinkt der pH-Wert. Die Lösung hat nun einen pH-Wert kleiner als 7 und wird als sauer bezeichnet. Umgekehrt ist es bei der Zugabe von Basen, wo die  $H^+$ -Ionenkonzentration sinkt. In diesem Fall ist der pH-Wert größer 7 und man spricht von einer basischen Lösung. Neben dem pH-Wert wird auch häufig der pOH-Wert verwendet. Bei dieser Größe wird jedoch die Konzentration der Hydroxid-Ionen eingesetzt und verhält sich deshalb genau umgekehrt zum pH-Wert. Beide Größen können Werte zwischen 1 und 14 annehmen. Um die Potenzen zu vermeiden, werden üblicherweise auch die Gleichgewichtskonstanten logarithmiert. Der Zusammenhang zwischen pOH-, pH-Wert und Gleichgewichtskonstanten wird in folgender Gleichung verdeutlicht:

$$pH + pOH = 14 = pK_W = pK_S + pK_B \quad (\text{G 2-29})$$

[3] [9] [18] [19]

In Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad kann man Säuren und Basen in starke, mittelstarke und schwache Säuren/Basen unterteilen. Allgemein hin kann man sie auch als Elektrolyte bezeichnen, da in Lösung Ionen vorliegen. Starke Elektrolyte dissoziieren nahezu vollständig und die Ionen liegen in äquivalenten Mengen vor. Mittelstarke Elektrolyte dissoziieren hingegen unvollständig und neben den Ionen liegen auch die Moleküle in Lösung vor. Bei schwachen Elektrolyten kommt es aus kaum zu einer Dissoziation, sodass größtenteils nur die Moleküle in Lösung vorliegen. Folglich kann man sagen: Je stärker eine Säure, desto kleiner ist der pH-Wert der Lösung und desto größer ist der  $K_S$ -Wert. [9]

## 2.4 Das Puffersystem

Eine gemeinsame Eigenschaft von Säure-Base-Gleichgewichten ist die sogenannte Pufferwirkung, durch die das Gleichgewicht in einem spezifischen Bereich stabil gehalten werden kann. Auch Gewässer besitzen die Eigenschaft ein stabiles Gleichgewicht zu bilden. Ohne diese chemischen Vorgänge wären alle Gewässer instabile Systeme, mit fatalen Folgen auf alle lebensnotwendigen biologischen Vorgänge in diesem natürlichen Gleichgewicht. Puffersysteme haben die Eigenschaft, pH-Werte in spezifischen Bereichen über längere Zeit konstant zu halten, auch nach Zugabe von Säuren, Basen oder Salzen. Diese Fähigkeit ist maßgeblich für alle Säure-Base-Gleichgewicht und wird auch als Pufferwirkung bezeichnet. Solche Pufferlösungen bestehen normalerweise aus einer hochkonzentrierten schwachen Säure und ihrer konjugierten Base. Dieses Verhalten durch die Titrationskurven verschiedener Puffersysteme veranschaulicht werden. Mehrerer solcher Titrationskurven sind in der Abbildung 2-11 in Abhängigkeit vom  $pK_S$ -Wert zu sehen. Diese Kurven sind typisch für Säuren, die mit einer starken Base titriert werden. [3] [7] [9] [18]



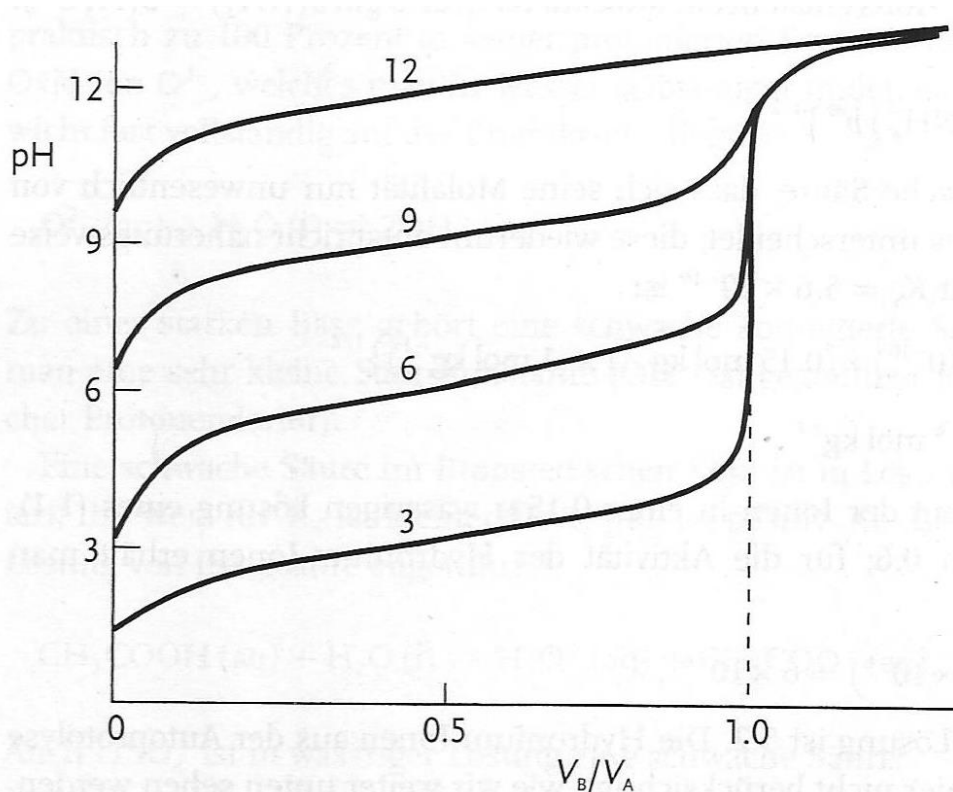


Abb. 2-11: pH-Wert Verlauf während der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, aufgetragen für verschiedene  $pK_S$ -Werte. [18]

Wie man erkennen kann, gibt es bei den Kurven Gemeinsamkeiten im Verlauf. Jeder der Kurven besitzt zwei Wendepunkte. Einer liegt bei  $pH = pK_S$  und der andere am Äquivalenzpunkt. Am Äquivalenzpunkt ist das Volumen an Säure und Base gleich. Im Bereich des ersten Wendepunkts ( $pH = pK_S$ ) liegt der sogenannte Pufferbereich. In diesem Bereich besitzt das Säure-Base-Gleichgewicht, welches sich während der Titration einstellt, die Fähigkeit den pH-Wert annähernd konstant zu halten. Für den Fall, dass eine Pufferlösung aus einer schwachen Säure besteht, ist das Verhältnis zwischen Säure und konjugierter Base üblicherweise 1:1. Der pH-Wert einer solchen Lösung entspricht dann dem  $pK_S$ -Wert der schwachen Säure und ist im Bereich von  $pK_S \pm 0,1$  stabil. Benötigt man Pufferlösungen deren pH-Wert vom  $pK_S$ -Wert abweicht, wendet man die Henderson-Hasselbalch-Gleichung an. Diese Gleichung ist für Verhältnisse Säure und konjugierte Base zwischen 1:10 und 10:1 gültig (in diesem Bereich ist die Pufferlösung auch wirksam). Ist dieses Verhältnis bekannt, lässt sich damit der pH-Wert der Pufferlösung wie folgt berechnen:

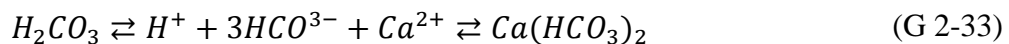
$$pH = pK_S - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad (G\ 2-30)$$

Durch diese Beziehung lassen sich Pufferlösungen herstellen, dessen pH-Werte maximal um 1 vom  $pK_S$ -Wert der Säuren abweichen. [9] [18] [19]

In natürlichen Gewässern existiert ein solches Puffersystem durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Die Wirkungsweise kann durch folgende Reaktionsgleichungen verdeutlicht werden:



Beide Dissoziationsgleichungen enthalten das Hydrogencarbonat-Ion ( $HCO_3^-$ ). Das in beiden Gleichungen enthaltene Ion ist der Wirkungsmechanismus aller Puffersysteme, da es die konjugierte Base der Säure darstellt. Der Mechanismus dieses Puffersystems kann zusammengefasst durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziationsgleichungen, erhält man folgende Formulierungen:

$$K(H_2CO_3) = \frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)} \quad (G\ 2-34)$$

$$K(Ca(HCO_3)_2) = \frac{c(Ca^{2+}) \cdot c^2(HCO_3^-)}{c(Ca(HCO_3)_2)} \quad (G\ 2-35)$$

Anhand des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts und den aufgestellten mathematischen Beziehungen, soll die Wirkungsweise eines Puffersystems nun genauer erklärt werden:

1. Durch Zugabe von Säure bzw. Protonenspendern steigt die Konzentration der  $H^+$ -Ionen. Hier kommt die Eigenschaft von Gleichgewichtskonstanten zu tragen, dass diese unabhängig von der Konzentration sind (siehe Kapitel 2.2). Damit das Verhältnis der Konzentrationen und somit der Wert der Konstanten konstant bleibt, muss mehr undissoziierte Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ) gebildet werden. Die Gleichgewichtslage verschiebt sich also auf die Rückreaktion der Gleichung G 2-31. Da die Kohlensäure jedoch eine schwache Säure ist ( $pK_s=6,52$ ) sind durch die Dissoziation nicht genug Hydrogencarbonat-Ionen ( $HCO_3^-$ ) vorhanden. Aus diesem Grund wird das Gleichgewicht der 2. Reaktion G 2-b gestört, da mehr Calciumhydrogencarbonat ( $Ca(HCO_3)_2$ ) dissoziieren muss, um mehr Hydrogencarbonat-Ionen liefern zu können, die dann mit den  $H^+$ -Ionen reagieren können. Dort verschiebt sich die Gleichgewichtslage also auf die Dissoziation von Calciumhydrogencarbonat (Calcit). Dieser Prozess läuft so lange ab, bis die hinzugekommenen  $H^+$ -Ionen wegreaktiert sind und sich das Gleichgewicht bzw. das Verhältnis der Konzentrationen wieder neu eingependelt hat. Da während dieses Vorgangs alle  $H^+$ -Ionen durch Hydrogencarbonat-Ionen neutralisiert werden, bleibt der pH-Wert während des gesamten Prozesses stabil. Dies ist solange der Fall, bis die

Reaktion G 2-32 keine Hydrogencarbonat-Ionen mehr liefern kann. Danach sinkt der pH-Wert entsprechend der zugegebenen Menge an  $H^+$ -Ionen ab.

2. Das gleiche Prinzip lässt sich auch auf die Zugabe von Basen bzw. Protonenakzeptoren anwenden. Durch die Zugabe von  $OH^-$ -Ionen reagieren diese mit  $H^+$ -Ionen zu undissoziiertem Wasser. Um das Gleichgewicht aufrechterhalten zu können, verschiebt sich somit die Lage der Reaktion G 2-31 auf die Seite der Dissoziation der Kohlensäure, um genug  $H^+$ -Ionen bereitstellen zu können. Neben den  $H^+$ -Ionen entstehen gleichzeitig auch mehr Hydrogencarbonat-Ionen. Dieser Überschuss wird wiederum durch die Bildung von undissoziiertem Calciumhydrogencarbonat in der Reaktion G 2-32 ausgeglichen. Der pH-Wert kann während des gesamten Vorgangs stabil gehalten werden, solange undissoziierte Kohlensäure vorhanden ist. Danach steigt der pH-Wert entsprechend der überschüssigen Menge an  $OH^-$ -Ionen.

[3]

Puffersysteme können also den pH-Wert bei Zugabe von Säuren und Basen durch sich einstellende Gleichgewichtszustände stabil halten. Voraussetzung für die Pufferwirkung von Wasser ist also die Anwesenheit von Ionen. Wie in Kapitel 2.3 bereits beschrieben, besitzt reines Wasser einen pH-Wert von 7. In dieser Zusammensetzung liegen also keine Ionen vor, welche Schwankungen im Gleichgewicht ausgleichen können. Aus diesem Grund bezeichnet man reines/destilliertes Wasser auch als ungepuffertes Wasser. [3] [8]

## 2.5 Charakterisierung von Wasser

Folglich spielt der pH-Wert bei der Bewertung von Gewässereigenschaften eine übergeordnete Rolle. Er wird in der Wasserchemie oftmals auch als Leitparameter festgelegt. Durch ihn können, wie bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnt, Aussagen über die Lage der Gleichgewichtsreaktionen getroffen werden und damit über Speziesverteilungen. Auf diese pH-Wert-abhängigen Gleichgewichtszustände von Wasser soll nun genauer eingegangen werden, vor allem in Bezug auf Säure-Base-Reaktionen und deren Pufferwirkung. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtszustände des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts vom pH-Wert ist im folgenden Diagramm in Abbildung 2-12 grafisch dargestellt. [1] [8] [20]

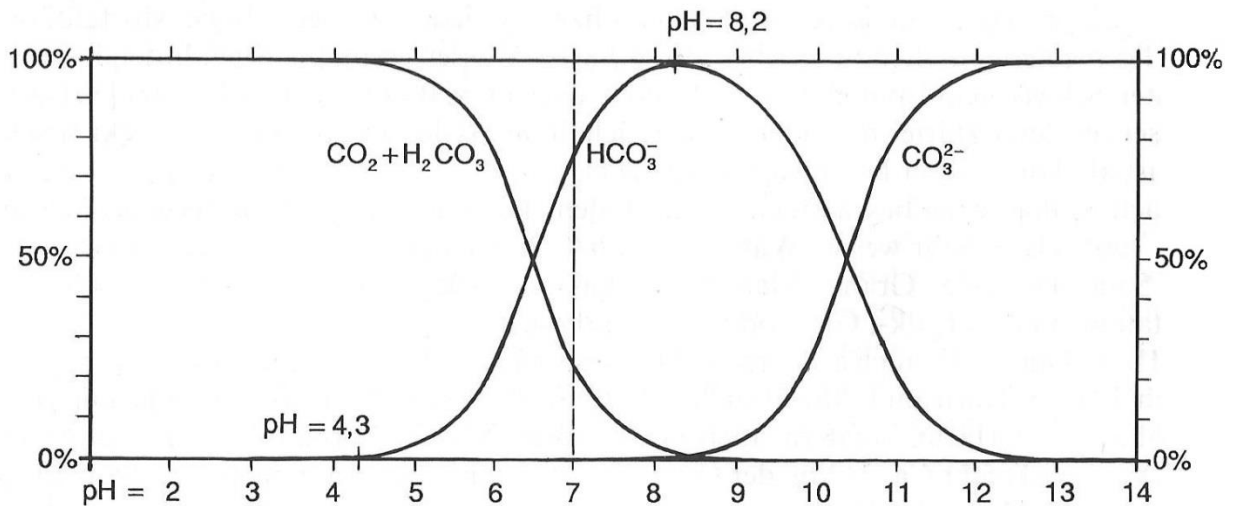


Abb. 2-12: Existenzbereiche der gelösten Kohlenstoffformen in Abhängigkeit vom pH-Wert. [7]

Wie man in der Abbildung 2-12 sieht, sind dort die Anteile bzw. Existenzbereiche oder Speziesverteilungen, der verschiedenen gelösten Kohlenstoffformen in Abhängigkeit vom pH-Wert abgetragen. Man kann das Diagramm in mehrere Bereiche und charakteristische Punkte einteilen. In diesem Zusammenhang soll noch einmal kurz auf die Basisreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts aus Kapitel 2.2 eingegangen werden, welche in der folgenden Tabelle 2-2 dargestellt sind:

Tabelle 2-2: Basisreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. [8]

Reaktionsnummer	Gleichgewichtsreaktion
9	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

Um den Zusammenhang besser verdeutlichen zu können wurde für die Reaktionsnummer 9 hier die vollständige und nicht die vereinfachte Schreibweise gewählt. Anhand der Basisreaktionen erkennt man, das Wasser die wichtigste Säure und Base im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht der natürlichen Gewässer zugleich ist, da es Hydronium- und Hydroxid-Ionen bildet. Stoffe die basische und saure Eigenschaften aufweisen, werden auch als Ampholyte bezeichnet. Durch den pH-Wert kann man eindeutig Aussagen über die Aktivitäten von Spezies und deren konjugierten Spezies treffen. In diesem Fall Hydronium- und Hydroxid-Ionen. Der Zusammenhang besteht, wie bereits schon in Kapitel 2.3 erklärt, in dem Ionenprodukt des Wassers. Aus dem Ionenprodukt des Wassers wurde berechnet das die Konzentrationen beider Ionen in reinem Wasser  $10^{-7}$  mol/l beträgt. Durch Zugabe von anderen Stoffen, die diese Ionen binden oder abgeben, werden die Konzentrationen beeinflusst und somit verschiebt sich auch der pH-Wert. Eine exakte Erklärung dieser chemischen Zusammenhänge gaben erstmals Arrhenius und Van't

Hoff mit dem Nachweis das gelöste Salze, sowie Säuren und Basen, Gleichgewichte bilden. [1]  
[8]

Bei der Betrachtung ist es wichtig, die verschiedenen Formen des Kohlenstoffdioxids zu berücksichtigen. Kohlendioxid löst sich solange in Wasser, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten und dem gasförmigen Kohlenstoffdioxid gebildet hat (Henry-Gesetz). Grundsätzlich unterscheidet man freies und gebundenes Kohlenstoffdioxid. In Kapitel 2.2 wurde bereits darauf verwiesen, dass bei einem Überschuss (Konzentration ist größer als die Sättigungskonzentration im Gleichgewicht) kalkaggressives Wasser vorliegt. In diesem Fall handelt es sich um freies überschüssiges  $CO_2$ . Es verleiht dem Wasser saure Eigenschaften, da es teilweise dissoziiert und Kohlensäure bildet. Daher wird es auch als freie Kohlensäure  $H_2CO_3$  oder gelöstes Kohlenstoffdioxid  $CO_{2,aq}$  bezeichnet. Kohlensäure ist eine mittelstarke Säure, da sie nur einen Anteil von 1/700 des gelösten Kohlenstoffdioxids besitzt. Diesen Zustand versucht man in der Wasserversorgung jedoch zu vermeiden, da es Metalle, Kalk und teilweise Beton angreift. Daneben existiert noch freies zugehöriges  $CO_2$ , welches benötigt wird um Calciumhydrogencarbonat in Lösung zu halten. Diese Spezies ist charakteristisch für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Ist dessen Konzentration gerade groß genug das vorhandene Calciumhydrogencarbonat in Lösung zu halten, liegt der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung vor. Dieses Gleichgewicht ist, wie bereits erwähnt, für die Trinkwasserversorgung von großer Bedeutung. Die dafür erforderliche Menge an  $CO_2$  gilt dabei als Grenzwert. Wenn diese Konzentration nicht ausreicht, fällt Kalk aus. Das gleiche ist bei einer Temperaturerhöhung zu beobachten. Das die Löslichkeit von Gasen bei steigender Wassertemperatur abnimmt, wurde bereits in Abb. 2-7 in Kapitel 2.2 dargestellt. Des Weiteren existieren noch halb und ganz gebundenes  $CO_2$ . Diese Spezies resultieren aus den Dissoziationsstufen der Kohlensäure. Die verschiedenen Dissoziationsstufen wurden bereits in Kapitel 2-2 (G2-3 und G2-4) aufgeführt. Das halbgebundene  $CO_2$  wird durch das Hydrogencarbonat und das gebundene durch Carbonat repräsentiert. Durch diese Spezies wird die Pufferkapazität hervorgerufen. Wird eine wässrige Kohlenstoffdioxidlösung mit einer Calciumhydroxidlösung titriert, beobachtet man den Kurvenverlauf wie er bereits in Abb. 2-11 bei einer typischen Titration einer Säure durch eine Base zu sehen war. Dabei ist die Kohlenstoffdioxidlösung die Säure und das Calciumhydroxid die Base. Die bereits erwähnten Existenzbereiche spiegeln die vorhandenen Formen des Kohlenstoffdioxids in Abhängigkeit vom pH-Wert wieder und lassen sich in spezifische Bereiche und Punkte einteilen, wie sie in Abb. 2-11 in den Kurvenverläufen dargestellt sind. Außerdem können mit Hilfe der Abb. 2-11 Gleichungen für Säure- und Basenkapazitäten formuliert werden. In der Titration spiegelt die Basenkapazität die Menge an Base wieder, die zugesetzt werden muss, um einen bestimmten pH-Wert zu erreichen. Dies gilt analog zur Säurekapazität. Im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sind solche charakteristischen pH-Werte bei 4,3 und 8,2. Wie man in dem Diagramm erkennt, liegt bei einem pH-Wert von 4,3 nur gelöstes Kohlenstoffdioxid und bei 8,2 nur

Hydrogencarbonat vor. Außerdem ist dort die Pufferwirkung am geringsten, was bei der Titration zusätzlich genutzt wird. Anhand der ablaufenden Reaktionen und Speziesverteilungen lassen sich Berechnungsgleichungen für die Säure- und Basekapazitäten aufstellen. [1] [3] [7] [8]

#### Der Bereich $0 < \text{pH} < 4,3$

In diesem Bereich liegt ausschließlich freies Kohlenstoffdioxid vor. Es liegt in Form von gelöstem  $\text{CO}_2$  vor, welches teilweise zu Kohlensäure dissoziiert und deshalb ein saures Milieu bildet. Durch die Unbeständigkeit zerfällt es wieder zu  $\text{CO}_2$  und Wasser. Die  $\text{OH}^-$ -Ionen der Calciumhydroxidlösung reagieren mit den  $\text{H}^+$ -Ionen der starken Mineralsäuren zu Wasser. In natürlichen Gewässern ist ein pH-Wert kleiner als 4,3 eher unüblich, jedoch möglich in verunreinigtem Niederschlagswasser. Da die Kohlensäure noch nicht dissoziiert, können für die Berechnung der Basenkapazität, bei der Titration bis zum pH-Wert von 4,3, nur die  $\text{H}^+$ -Ionen der starken Mineralsäuren herangezogen werden. Somit erhält man folgende Gleichung:

$$K_B(4,3) = c(\text{H}^+) \quad (\text{G 2-36})$$

[1] [3] [8]

#### Der Bereich $4,3 < \text{pH} < 8,2$

Ab einem pH-Wert von 4,3 schreitet mit steigendem pH-Wert die 1. Dissoziationsstufe der Kohlensäure voran. Die Gleichgewichtslage verschiebt sich auf die Seite des Hydrogencarbonats. Da das Hydrogencarbonat-Ion die Voraussetzung für die Pufferwirkung ist, ist hier auch die Eigenschaft an den Kurvenverläufen zu erkennen. Bei einem pH-Wert von 6,4 existieren am Schnittpunkt der Kurven Wendepunkte, wodurch es zu einem pH-Sprung in der Titrationskurve kommt. An diesem Punkt liegen gelöstes Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonat im Verhältnis 1:1 vor. Die entstehenden  $\text{H}^+$ -Ionen reagieren mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Wasser. Bei der Titration bis zum pH-Wert von 8,2 ist die Kohlensäure praktisch vollständig dissoziiert. Da die Kohlensäure nur ein Bruchteil des gelösten Kohlenstoffdioxids ist (1:700) wird die sie mit dem  $\text{CO}_2$  zusammengefasst. Man erhält somit folgende Gleichung für die Basenkapazität:

$$K_B(8,2) = c(\text{H}^+) + c(\text{CO}_{2,aq}) \quad (\text{G 2-37})$$

[3] [7]

#### Der Bereich $\text{pH} > 8,2$

Da die Kohlensäure ab einem pH-Wert von 8,2 vollständig dissoziiert ist, beginnt nun die 2. Dissoziationsstufe der Kohlensäure, bei der immer mehr Hydrogencarbonat dissoziiert und Carbonat entsteht. Die entstandenen  $\text{H}^+$ -Ionen aus der 1. Dissoziationsstufe sind vollständig

durch die  $OH^-$ -Ionen der Calciumhydroxidlösung abgefangen worden und zu Wasser reagiert. Bei einem pH-Wert von 10,3 liegen Hydrogencarbonat und Carbonat im Verhältnis 1:1 vor. Nachdem ein pH-Wert von 12 überschritten wurde, liegt praktisch nur noch Carbonat vor. Erst wenn alle entstandenen  $H^+$ -Ionen der Dissoziationsstufen der Kohlensäure wegreaktiert sind, können freie  $OH^-$ -Ionen auftreten. [1] [3] [7] [8]

Wenn nun mit einer Säure titriert wird, erhält man analog zur Basentitration zwei charakteristische Säurekapazitäten  $K_S(4,3)$  und  $K_S(8,2)$ . Bei der Säuretitration muss ein hoher pH-Wert vorliegen, daher erreicht man als erstes den pH-Wert von 8,2. Während der Säurezugabe reagieren die  $H^+$ -Ionen der dissoziierenden Säure mit den freien  $OH^-$ -Ionen und es entsteht Wasser. Des Weiteren reagieren die  $H^+$ -Ionen mit dem Carbonat und es entsteht Hydrogencarbonat. Somit kann der  $K_S(8,2)$ -Wert folgendermaßen berechnet werden:

$$K_S(8,2) = c(OH^-) + c(CO_3^{2-}) \quad (G\ 2-38)$$

Ab einem pH-Wert von 8,2 existieren keine Carbonat-Ionen mehr, sondern nur noch Hydrogencarbonat-Ionen. Nach weiterer Säurezugabe entsteht mehr und mehr undissoziierte Kohlensäure und die Konzentration von Hydrogencarbonat sinkt. Ab ein pH-Wert von 4,3 liegt nur noch Kohlensäure vor, welche zerfällt und Wasser und Kohlenstoffdioxid bildet. Der  $K_S(4,3)$ -Wert kann folgendermaßen berechnet werden:

$$K_S(4,3) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) \quad (G\ 2-39)$$

Die Konzentration von Carbonat muss mit 2 multipliziert werden, da es durch alle 2 Dissoziationsstufen der Kohlensäure in Folge des Titrierens überführt wird. [3]

Es besteht nun die Möglichkeit die Säure- und Basenkapazitäten der pH-Werte zusammen zu fassen. Wenn man die Säuretitration als Hinreaktion und die Basentitration als Rückreaktion betrachtet, ändern sich die Vorzeichen und man erhält folgende Bilanzen:

$$K(8,2) = c(OH^-) + c(CO_3^{2-}) - c(CO_{2,aq}) - c(H^+) \quad (G\ 2-40)$$

$$K(4,3) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) - c(H^+) \quad (G\ 2-41)$$

Aus diesen Bilanzen erhält man eine weitere wichtige Kenngröße und zwar die Summe des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs  $c(DIC)$ . In der Analytik wird er üblicherweise als TIC (Total Inorganic Carbon) angegeben. Bildet man aus den eben aufgestellten Bilanzen die Differenz, ergibt sich folgender Sachverhalt:

$$c(DIC) = K(4,3) - K(8,2) \quad (G\ 2-42)$$

$$c(DIC) = c(OH^-) + 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) - c(H^+) - c(OH^-) - c(CO_3^{2-}) \quad (G\ 2-43)$$

$$+ c(CO_{2,aq}) + c(H^+) \quad (G\ 2-44)$$

$$c(DIC) = c(CO_{2,aq}) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-})$$

[3] [7]

Auf Grundlage der beschriebenen pH-Bereiche und deren Speziesverteilungen kann man mit Hilfe der Titration zu den charakteristischen pH-Werten 4,3 und 8,2, die Konzentrationen der Kohlenstoffformen berechnen. Dazu wird dann nur der pH-Wert des Wassers und die verbrauchte Menge an Säure (vgl.  $K_B$ ) und Base (vgl.  $K_B$ ) benötigt. In Tabelle 2-3 ist eine Übersicht der näherungsweise Berechnungen für die Kohlenstoffspezies in Abhängigkeit vom pH-Bereich zusammengestellt. Auf diese Zusammenhänge greift auch die Norm 38404-10:1995-04 zurück. [3]

Tabelle 2-3: Übersicht zu den Berechnungen der Stoffmengenkonzentration auf Grundlage der Säure- und Basekapazität zu den pH-Werten 4,3 und 8,2. [3]

pH-Bereich	Stoffmengenkonzentration
<b>pH &lt; 4,3</b>	$c(\text{CO}_2) = -K_B(8,2) - c(\text{H}^+) \text{ mmol/l}$ $c(\text{HCO}_3^-) = 0 \text{ mmol/l}$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0 \text{ mmol/l}$
<b>4,3 &lt; pH &lt; 8,2</b>	$c(\text{CO}_2) = -K_B(8,2) \text{ mmol/l}$ $c(\text{HCO}_3^-) = K_S(4,3) \text{ mmol/l}$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0 \text{ mmol/l}$
<b>8,2 &lt; pH &lt; 9,5</b>	$c(\text{CO}_2) = 0 \text{ mmol/l}$ $c(\text{HCO}_3^-) = K_S(4,3) - 2 \cdot K_S(8,2) \text{ mmol/l}$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = K_S(8,2) \text{ mmol/l}$
<b>pH &gt; 9,5</b>	$c(\text{CO}_2) = 0 \text{ mmol/l}$ $c(\text{HCO}_3^-) = K_S(4,3) - 2 \cdot K_S(8,2) + c(\text{OH}^-) \text{ mmol/l}$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = K_S(8,2) - c(\text{OH}^-) \text{ mmol/l}$

Zur Beschreibung von Trinkwasser nutzt man eine weitere wichtige Eigenschaft in der Wasserchemie und zwar die Wasserhärte. Man unterteilt dabei Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration und Spezies gelöster Stoffe. Nach der DIN 32625 existiert der Begriff Wasserhärte jedoch nicht mehr, sondern nur noch Härte. Der gravierendste Unterschied besteht darin, dass der neue Begriff keinerlei Unterteilungen in Zusatzbegriffe zulässt. In Wasserwerken und der Industrie ist dieser Umstand allerdings eher unhandlich und es wird daher immer noch mit den alten Begriffen gearbeitet. Die Gesamthärte (GH) wird folgendermaßen berechnet:

$$GH = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{Ba}^{2+}) \quad (\text{G 2-45})$$

In natürlichen Gewässern treten üblicherweise keine Strontium- und Barium-Ionen und können daher vernachlässigt werden, sodass sich die Gesamthärte nur aus der Konzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen zusammensetzt. Aus der Praxis ist bekannt, dass der Anteil des Calciums ca. 70 bis 85% beträgt. [3] [21]

Der Begriff Carbonathärte (CH) ist etwas irreführend, da er die Konzentration an Hydrogencarbonat widerspiegelt und berechnet sich daher folgendermaßen:



$$CH = c(\text{HCO}_3^-) \quad (\text{G 2-46})$$

In natürlichen Gewässern liegt üblicherweise ein pH-Wert zwischen 4,3 und 8,2 vor. Wie vorher erläutert, liegt in diesem Bereich gelöstes Kohlenstoffdioxid und vor allem Hydrogencarbonat vor. Die Carbonathärte beschreibt daher auch die Härte, die durch Kochen entfernt werden kann. Durch Erwärmung des Wassers verflüchtigt sich das physikalisch gelöste  $\text{CO}_2$  und es entsteht Carbonat, welches mit Calcium schwer lösliches Calciumcarbonat bildet. Dieser Vorgang kann durch folgende Reaktionsgleichungen verdeutlicht werden:



Die Nichtcarbonat-Härte (NCH) beschreibt die Konzentrationen der Ionen bei denen durch Kochen weder Magnesium- noch Calciumsalze ausfallen. Dazu zählen vor allem Sulfat- und Chlorid-Ionen. Berechnen lässt sie sich daher folgendermaßen:

$$NCH = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) - c(\text{HCO}_3^-) = GH - CH \quad (\text{G 2-49})$$

Obwohl die alten Begriffe immer noch verwendet werden, wird die Einheit „Grad Deutscher Härte“ nicht mehr verwendet. Stattdessen verwendet man die Einheit mmol/l. Durch konzentrationsabhängige Bereiche kann man Wasser, anhand der Erdalkali-Ionen (Calcium und Magnesium), in verschiedene Härtebereiche einteilen. Eine Übersicht der Bereiche ist in Tabelle 2-4 dargestellt. [21]

Tabelle 2-4: Härtebereiche nach §7 (1) 5 WRMG. [21]

Härtebereich	Konzentration Erdalkali-Ionen	Härtebezeichnung
1	bis 1,3 mmol/l	Weich
2	1,3 bis 2,5 mmol/l	Mittelhart
3	2,5 bis 3,8 mmol/l	Hart
4	mehr als 3,8 mmol/l	sehr hart

Die Wasserhärte spielt vor allem in Dampf- und Warmwassersystemen eine große Rolle. Wie in Gleichung G 2-8 zu erkennen war, entsteht durch hohe Temperaturen Calciumcarbonat (Kalk), welches sich in Form von Kesselstein in den Rohrleitungen und Apparaten absetzt. Zusammen mit Magnesiumcarbonat können die Kalkablagerungen die Festigkeit von Porzellan erreichen. Die Ausfällung von Kalk und damit das Zusetzen der Rohrleitungen ist aber ein langwieriger Vorgang. Viel schneller geht die Zersetzung der Wasserversorgungsleitungen (besonders aus Stahl und Beton) durch kalkaggressives (saurer) Wasser voran. Daher spielt die Kenntnis über der Wasserhärte und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts vor allem in der Wasseraufbereitung und für die Materialwahl der Rohrleitungen eine erhebliche Rolle. [21]

Um ein Urteil über den Gleichgewichtszustand des Wassers fällen zu können, gibt es mehrere Möglichkeiten. In dieser Arbeit werden die Rechenverfahren nach der DIN 38404-10:1995-04 genauer betrachtet. Mit diesen Berechnungsmethoden können verschiedene Sättigungs-pH-Werte von Wasser berechnet und dann mit dem gemessenen pH-Wert verglichen werden. Dadurch kann man Aussagen über das Calcitlöseverhalten treffen. Wie wichtig der Sättigungs-pH-Wert für Wasserversorger ist, zeigt folgende Abbildung 2-13. Es zeigt eine schematische Entscheidungskette wie Wasserwerke überprüfen, ob eine Entsäuerung notwendig ist oder nicht. Eine entscheidende Größe ist dabei der Sättigungs-pH-Wert  $pH_c$ . In der Wasseraufbereitung unterscheidet man dabei zwischen physikalischen und chemischen Entsäuerungsverfahren. [22]

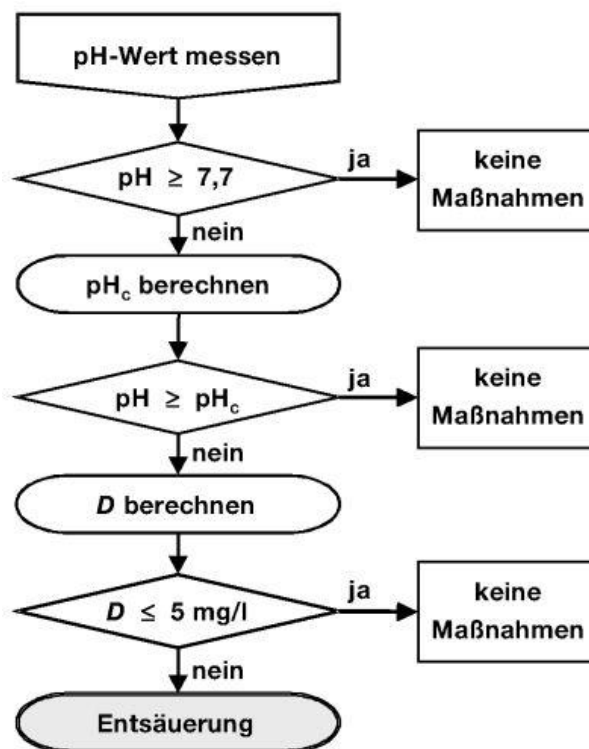


Abb. 2-13: Prüfschema zur Notwendigkeit einer Entsäuerung. [22]

### 3. Die Rechenverfahren nach DIN 38404-10:1995-04

#### 3.1 Berechnungsgrundlagen

Bisher wurde in dieser Arbeit die Stoffmengenkonzentration  $c(X)$  als Maß für das Vorhandensein von Ionen verwendet. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  mit dieser Einheit ist ab zwei Dezimalstellen jedoch nicht mehr genau genug und man verwendet daher in der Wasserchemie die Ionenaktivität  $a(X)$ . Diese Einheit berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung der Ionen durch ihre Ladungen. Diese Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen sind umso größer, je größer die Konzentration ist. Durch die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen ist die Stoffmengenkonzentration der dissoziierten Moleküle scheinbar geringer als es der Fall ist. Durch die Herleitung des Massenwirkungsgesetzes mit der Stoffmengenkonzentration wird dieser Einfluss nicht berücksichtigt und wird daher durch die Aktivität  $a(X)$  ersetzt. Verdeutlicht werden kann dies an der pH-Wertmessung durch eine Glaselektrode. Die pH-Wertmessung ist eine der wenigen Messmethoden bei der Aktivität und nicht die Konzentration gemessen wird. Die Ionenaktivität wird folgendermaßen berechnet:

$$a(X) = c(X) \cdot f_1 \quad (\text{G 3-1})$$

Der Aktivitätskoeffizient  $f_1$  korrigiert den Wert der Stoffmengenkonzentration und ist abhängig von der Konzentration und der Ionenstärke  $I$ . Er spiegelt den Einfluss der Wechselbeziehung zwischen den gelösten Teilchen wieder. Er kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\log(f_1) = \frac{-0,5 \cdot I^{0,5}}{1 + 1,4 \cdot I^{0,5}} = \frac{-0,5 \cdot (\chi_{25}/6200)^{0,5}}{1 + 1,4 \cdot (\chi_{25}/6200)^{0,5}} \quad (\text{G 3-2})$$

Bei mehrwertigen Ionen muss die Ionenwertigkeit  $z(X)$  mit einbezogen werden. Daher ergibt sich zusätzlich:

$$f_1(X) = f_1^{z(X)^2} \quad (\text{G 3-3})$$

Üblicherweise befindet sich die elektrische Leitfähigkeit  $\chi_{25}$  unter den Analysewerten, sodass die Ionenstärke  $I$  in G3-2 nicht benötigt wird. Zur Vollständigkeit soll die Ionenstärke jedoch kurz aufgeführt werden. Die gesamte Ionenstärke eines Wassers setzt sich aus der Summe der Stoffmengenkonzentrationen  $c(X)$  zusammen. Dabei muss die Ionenwertigkeit  $z(X)$  jeder Spezies beachtet werden. Es werden sowohl Kationen als auch Anionen berücksichtigt. Die allgemeine Berechnungsgleichung lautet:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum z(X)^2 \cdot c(X) \quad (\text{G 3-4})$$

[1] [3] [8] [9]

Aus der Gleichung G3-4 ist zu erkennen, dass je höher die Konzentration aller Ionen ist, umso größer sind die Einflüsse der Wechselbeziehungen. Der Aktivitätskoeffizient kann maximal einen Wert von 1 annehmen. Man hat sich in der Wasserchemie auf die Berechnungsmethode aus G3-2 geeinigt, da andere Methoden für die Berechnung des pH-Werts der Calcitsättigung ab drei Dezimalstellen zu Abweichungen führen. Durch die Verwendung der Aktivität, bei der Herleitung des Massenwirkungsgesetzes, gelten die gleichen Zusammenhänge, wie bei der Stoffmengenkonzentration (siehe Kapitel 2.2). Der Zusammenhang der Gleichgewichtskonstante  $K$ , die mit der Stoffmengenkonzentration berechnet wurde und der Gleichgewichtskonstante  $K^*$ , die mit den Aktivitäten berechnet wurde, lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$K^* = K \cdot f_1^{z(K)^2} \quad (\text{G 3-5})$$

Die thermodynamische Konstante  $K^*$  spiegelt den Einfluss von Temperatur von Druck und Temperatur besser wieder. Damit thermodynamische Gleichungen wässriger Lösungen berechnet werden können, muss einer dieser beiden Parameter konstant bleiben. Natürliche Gewässer sind wässrige Lösungen mit sehr kleinen Konzentrationen (endlich verdünnte Lösungen), bei denen es zu vernachlässigbar kleinen Temperaturschwankungen kommt. In der Wasseraufbereitung trifft dieser Umstand jedoch nicht zu. Daher wird dort die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt und die Druckänderungen vernachlässigt. Die Errechnung der Gleichgewichtskonstanten, durch Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes, wurde bereits in Kapitel 2.2 erläutert. [3]

Durch die Trinkwasserverordnung vom Mai 1986 wurde zum ersten Mal ein Grenzwert für die Calcitsättigung des Wassers festgelegt. Es wurde eine maximale Unterschreitung des Sättigungs-pH-Werts von 0,2 Einheiten zugelassen. Dies zwang allerdings viele Wasserversorger dazu ihr Wasser zu entsäuern. In der Trinkwasserverordnung von 2001 wurde festgelegt, dass das Wasser am Werksausgang eine maximale Calcitlösekapazität von 5mg  $\text{CaCO}_3$  pro Liter aufweisen darf. Dies gilt als erfüllt wenn der pH-Wert größer gleich 7,7 ist (siehe Abbildung 2-13, Kapitel 2.5). In der DIN 38404 Teil 10 werden Berechnungsmethoden zur Calcitsättigung vorgegeben. Diese Rechenverfahren beziehen sich dabei auf verschiedene Sättigungs-pH-Werte. Die Modelle der Berechnungen unterscheiden sich durch die Auswahl der relevanten Gleichgewichtsreaktion des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts und somit durch die berücksichtigten vorhandenen Ionenarten. [3]

Im Kapitel 2.2 in Tabelle 2-1 wurden bereits die Reaktionsgleichungen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts aufgeführt, die nach der DIN 38404 Teil 10 berücksichtigt werden. Für die Berechnungen des Sättigungs-pH-Werts nach dieser DIN ist es notwendig den Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen Werte zuzuordnen. In Tabelle 3-1 sind die Werte der reaktionsspezifischen Gleichgewichtskonstanten (bei 25°C) und Konstanten

zusammengestellt. Die in Indizes der Gleichgewichtskonstanten entspricht dabei der Zuordnung wie in Tabelle 2-1.

Tabelle 3-1: Überblick zu den Konstanten der Gleichgewichtsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. [3]

Konstante	$\log(K_0^*)$	A	B	Gleichgewichtsreaktion	$z(K)^2$
$K_1^*$	-6,356	483,2	-17,2	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	1
$K_2^*$	-10,329	780,9	-15,1	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	3
$K_3^*$	-1,212	-415,2	0	$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$	4
$K_4^*$	-3,2	-835,7	0	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8
$K_5^*$	-2,31	-397	-8,9	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	8
$K_6^*$	-1,068	-378,7	0	$MgHCO_3^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + HCO_3^-$	4
$K_7^*$	-2,947	-679	-3,7	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	8
$K_8^*$	-2,265	-1071	-6,3	$MgSO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	8
$K_9^*$	-13,996	2954	-10,4	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	0
$K_{10}^*$	-8,481	-522,3	-14,1	$CaCO_{3,s} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8

Da die Werte der Gleichgewichtskonstanten  $\log(K_0^*)$  auf die Temperatur von 25°C bezogen wurden, müssen diese auf die Messtemperatur umgerechnet werden. Dazu verwendet man in der Technik das Van't-Hoff-Gesetz an. Durch diese Näherung kann die Temperaturabhängigkeit folgendermaßen dargestellt werden:

$$\log(K^*) = \log(K_0^*) + A \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + B \cdot \left[ \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] \quad (G 3-6)$$

Die Parameter A und B sind reaktionsspezifische Konstanten aus Tabelle 3-1 und  $T_0$  die Anfangstemperatur, in diesem Fall die 25°C, und T die Messtemperatur. [3] [23]

Im Vorfeld sollen kurz einige Begriffe und Berechnungsgleichungen erklärt werden, welche in der DIN 38404-10:1995-04 verwendet werden. Die DIN 38404 Teil 10 liefert, wie schon erwähnt, vor allem Berechnungsmethoden, in denen der Sättigungs-pH-Wert einer Wasserprobe berechnet werden kann. Im Jahr 2012 ist zwar eine überarbeitete Fassung der DIN erschienen, jedoch sind dort die Rechenverfahren C 10-R 1 und 2 nicht mehr enthalten. Daher wurde für ein Vergleich der Modelle die ältere Norm verwendet.

Der **Sättigungs-pH-Wert** wird auch als pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigung bezeichnet. Er bezeichnet den pH-Wert des Wassers im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung. Durch ihn kann man bestimmen, ob ein Wasser calcitlösend, calcitabscheidend oder gesättigt ist. Dazu vergleicht man den gemessenen pH-Wert der Wasserprobe mit dem berechneten Sättigungs-pH-Wert und kann dann eine Aussage treffen. Zur Beurteilung von Wassereigenschaften ist dieser Wert somit die Schlüsselgröße in den weiteren Untersuchungen dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang kann auch die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid berechnet

werden. Wie bereits erwähnt ist sie die Konzentration, bei der Calcit weder abgeschieden wird, noch das es sich löst. Die Veränderung der Menge an Kohlenstoffdioxid im System, hat auch eine Veränderung des Sättigungs-pH-Werts zur Folge (Siehe Kapitel 2-2 und G2-8). Die Rechenverfahren der DIN 38404-10:1995-04 werden in drei Methoden unterteilt, welche sich in der Genauigkeit und Anwendung unterscheiden. Die Genauigkeit ergibt sich vor allem aus den berücksichtigten Ionenspezies und anderer Parameter. Trotz der verschiedenen Berechnungsmethoden kann angenommen werden, dass die Ergebnisse für ein Wasser, welches sich im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung befindet, gleich sind, bzw. es gilt:

$$pH = pH_A = pH_L = pH_C \quad (G\ 3-7)$$

In Tabelle 3-2 sind die verschiedenen Sättigungs-pH-Werte der DIN 38404-10:1995-04 zusammengetragen und kurz beschrieben. Die einzelnen Rechenverfahren werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet. [23] [24]

Tabelle 3-2: Die Sättigungs-pH-Werte nach DIN 38404-10:1995-04. [23] [24]

Bezeichnung	Beschreibung
<b>pH<sub>A</sub></b> : nach Austausch von Kohlenstoffdioxid (DIN 38404-C10-R1)	Es handelt sich dabei um ein Rechenverfahren, durch dieses der Sättigungs-pH-Wert in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration und der Säurekapazität $K_5(4,3)$ tabellarisch durch Interpolation bestimmt werden kann. Es stellt den Sättigungs-pH-Wert da, der durch die Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid, durch Entnahme oder Zugabe, erreicht wird.
<b>pH<sub>L</sub></b> : nach Strohecker und Langelier (DIN 38404-C10-R2)	Bei diesem Rechenverfahren wird der Sättigungs-pH-Wert durch eine Näherungsgleichung bestimmt. Er basiert auf den Gleichgewichtsreaktionen der Dissoziation des Kohlenstoffdioxids und dem Löslichkeitsprodukt des Calcits. Die Grundlage sind also die Basisreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts.
<b>pH<sub>C</sub></b> : nach Einstellung der Calcitsättigung (DIN 38404-C10-R3)	Dieses Rechenverfahren bezieht neben den Basisreaktionen auch die Komplezierungsreaktionen mit ein und wird iterativ über den $c(\text{DIC})$ und $m$ -Wert gelöst. Es handelt sich dabei um das genaueste, aber aufwendigste der drei Rechenverfahren, welches mit Hilfe eines Rechenprogramms gelöst werden sollte. Es simuliert die Sättigung eines Wassers durch Zugabe oder Entnahme von Calciumcarbonat, bei dem der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung erreicht wird.

Im Zusammenhang mit dem Sättigungs-pH-Wert tauchen oftmals auch die Begriffe **Calcitlöse- und abscheidekapazität D** auf. Die Calcitlösekapazität ist immer größer als Null und ist die Menge an Calciumcarbonat die einem Wasser hinzugeführt werden muss, damit der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung vorliegt. Die Calcitabscheidekapazität ist die überschüssige Menge an Calciumcarbonat und ist deshalb immer kleiner als Null. [23]

Der **Sättigungsindex**  $S_I$  spiegelt im Grunde die gleichen Zusammenhänge wider, wie der Sättigungs-pH-Wert. Er bezieht sich allerdings nur auf das Löslichkeitsprodukt von Calcit, den Calcium- und Carbonat-Ionenaktivitäten. Er wird folgendermaßen berechnet:

$$S_I = \log\{c(Ca^{2+})\} + \log\{c(CO_3^{2-})\} - \log(K_{10}^*) + 8 \cdot \log(f_1) \quad (G 3-8)$$

Ist der Sättigungsindex größer als Null ist das Wasser calcitabscheidend, ist er gleich Null befindet sich das Wasser im Zustand der Calcitsättigung und ist er kleiner als Null ist das Wasser calcitlösend/kalkaggressiv. Er wird bevorzugt in der Analytik angewendet, da die Sättigungs-pH-Werte, insbesondere  $pH_L$  und  $pH_C$ , reine Rechengrößen sind. [3] [8] [23]

In der DIN 38404-10:1995:04 wird außerdem die **Bewertungstemperatur**  $t_b$  verwendet. Sie unterscheidet sich von der Messtemperatur  $T$  darin, dass sich die Berechnungen in der Analytik auf eine vordefinierte Temperatur (Bewertungstemperatur) beziehen, um einen Vergleich zwischen mehreren Wasserproben unabhängig von der Temperatur anstellen zu können. Da in dieser Arbeit nur die Rechenverfahren betrachtet werden und in diesem Zusammenhang die Sättigungs-pH-Werte der einzelnen Methoden und keine Wasserproben miteinander verglichen werden, wird hier vereinfacht angenommen, dass die Messtemperatur der Bewertungstemperatur entspricht. Somit entfällt der pH-Wert  $pH_t$  bei der Messtemperatur, laut der DIN 38404-10:1995:04 und es wird der pH-Wert bei Bewertungstemperatur  $pH_{tb}$  herangezogen. Somit gilt für die pH-Werte in den weiteren Betrachtungen [23]:

$$pH = pH_{tb} \quad (G 3-9)$$

$$pH_A = pH_{Atb} \quad (G 3-10)$$

$$pH_L = pH_{Ltb} \quad (G 3-11)$$

$$pH_C = pH_{Ctb} \quad (G 3-12)$$

Um die Überschaubarkeit der rechnerischen Betrachtung der Speziesverteilung im Gleichgewicht zu erleichtern, werden in der DIN 38404-10 sogenannte **Stoffsummen** von Magnesium und Sulfat eingeführt. Für die Zusammenfassung der Spezies ergeben sich folgende Gleichungen:

$$c(SO_4) = c(SO_4^{2-}) + c(CaSO_4) + c(MgSO_4) \quad (G 3-13)$$

$$c(Mg) = c(Mg^{2+}) + c(MgHCO_3^+) + c(MgCO_3) + c(MgSO_4) \quad (G 3-14)$$

[23]

Ähnlich wie bei den Stoffsummen sollen die **Komplexbildungsfaktoren** gewisse Ionenspezies zusammenfassen. Sie entstehen aus der Bilanzierung der Massenwirkungsgesetze aus den verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen. Durch sie werden die komplexen Ionenverbindungen vereinfachend zusammengefasst. Man unterscheidet dabei drei verschiedene Komplexbildungen:

$$F_{C1} = 1 + \frac{c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (\text{G 3-15})$$

$$F_{C2} = 1 + \frac{c(\text{CaCO}_3) + c(\text{MgCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \quad (\text{G 3-16})$$

$$F_{Ca} = 1 + \frac{c(\text{CaCO}_3) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaSO}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})} \quad (\text{G 3-17})$$

$F_{C1}$  bezieht sich beispielsweise auf die Komplexverbindungen des Hydrogencarbonats,  $F_{C2}$  auf die Komplexe des Carbonats und  $F_{Ca}$  auf die des Calciums. Durch diese Zusammenfassungen lässt sich die Gesamtkonzentration für Calcium, unter Berücksichtigung der Komplexverbindungen, auch vereinfacht folgendermaßen darstellen:

$$c(\text{Ca}) = c(\text{Ca}^{2+}) + \frac{c(\text{CaCO}_3) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaSO}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot F_{Ca} \quad (\text{G 3-18})$$

[3] [23]

Die **Summe des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs  $c(\text{CID})$**  wurde bereits in **Kapitel 2.5** aufgegriffen. In dem vorherigen Kapitel wurde er durch folgende Gleichung dargestellt:

$$c(\text{DIC}) = c(\text{CO}_{2,aq}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (\text{G 3-19})$$

Bei einer genaueren Betrachtung im Zusammenhang mit dem m-Wert und p-Wert ergeben sich folgende Gleichungen:

$$c(\text{DIC}) = m\text{Wert} - p\text{Wert} \quad (\text{G 3-20})$$

$$c(\text{DIC}) = c(\text{CO}_{2,aq}) + c(\text{HCO}_3^-) \cdot F_{C1} + c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{C2} \quad (\text{G 3-21})$$

[3] [23]

Der **m-Wert** beschreibt die Stoffkonzentrationssumme der Dissoziation der Kohlensäure und der des Wassers. Der Name entstammt aus der traditionellen Titration bis zu einem pH-Wert von 4,3. Früher wurde bei diesem pH-Umschlag der Indikator Methylorange eingesetzt. Er entspricht der Säurekapazität  $K_S(4,3)$  bzw. der Basekapazität  $K_B(4,3)$  bei Wasserproben mit einem pH-Wert kleiner als 4,3 (bei natürlichen Gewässern jedoch nicht üblich). Der **p-Wert** hingegen beschreibt die Titration bis zu einem pH-Wert von 8,2. In diesem pH-Bereich wurde traditionell Phenolphthalein als Indikator verwendet. Aufgrund der Definitionen ergeben sich näherungsweise folgende Gleichungen für beide Werte:

$$m\text{-Wert} \approx K_S(4,3) \quad (\text{G 3-22})$$

$$p\text{-Wert} \approx -K_B(8,2) \quad (\text{G 3-23})$$



Nach der DIN beschreiben der m- und der p-Wert, im Gegensatz zu den Säure- und Basekapazitäten, die Bilanzen von Ionenspezies und berücksichtigen dabei Ionen vor und nach der Titration und nicht nur die verbrauchte Menge an Säure oder Base. Für die Berechnungen ergeben sich für diese Parameter nach der DIN folgende Gleichungen:

$$\text{m-Wert} = 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{C2} + c(\text{HCO}_3^-) \cdot F_{C1} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-24})$$

$$\text{m-Wert} = K_S(4,3) + m\text{Wert}(4,3) \quad (\text{G 3-25})$$

$$\text{p-Wert} = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{C2} - c(\text{CO}_{2,aq}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-26})$$

$$\text{p-Wert} = -K_B(8,2) + K_S(8,2) + p\text{Wert}(8,2) \quad (\text{G 3-27})$$

Der m-Wert(4,3) beschreibt die Ionensumme bei einem pH-Wert von 4,3. Das gleiche gilt äquivalent zum p-Wert(8,2). Der Unterschied der Wasserchemie zu anderen Bereichen der Chemie ist, dass die Zusammensetzung der Wasserprobe meist unbekannt ist. Zur Vereinfachung wird in diesem Bereich daher mit solchen Ionen-Bilanzen gearbeitet. [1] [8] [23]

### 3.2 Rechenverfahren C 10-R 1: nach Austausch von Kohlenstoffdioxid

Wie schon in den vorherigen Kapitel 2.2 erläutert, kann durch die Kohlendioxidkonzentration die Löslichkeit von Calcit beeinflusst werden. Der  $\text{pH}_A$ -Wert beschreibt den pH-Wert der vorliegt, wenn durch die Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid, dass Calcit in Lösung gehalten wird. Er beschreibt also den Sättigungs-pH-Wert, der sich einstellt, wenn der Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung durch Zugabe oder Entfernung von Kohlendioxid erreicht wird. In diesem Rechenverfahren wird er mit Hilfe einer Tabelle bestimmt. Dazu wird der pH-Wert des Wassers mit dem Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlenstoffdioxid  $\text{pH}_A$  verglichen. Der Wert des  $\text{pH}_A$  wird dabei aus einer Tabelle anhand von bestimmten Kenngrößen und der Bewertungstemperatur ermittelt. Um dieses Rechenverfahren anwenden zu können, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Der Temperaturbereich liegt zwischen 0°C und 40°C
2. Andere schwache Basen außer Carbonat und Hydrogencarbonat, die einen Einfluss auf die Säurekapazität ( $K_S(4,3)$ ) haben, dürfen die Gesamtkonzentration von 0,1 mmol/l nicht überschreiten
3. Weiterhin muss folgende Bedingung für die Stoffsummen erfüllt sein:

$$\frac{c(\text{SO}_4)}{c(\text{Ca}) + c(\text{Mg})} \leq 0,5 \quad (\text{G 3-28})$$

4. Die maximale elektrische Leitfähigkeit  $\chi_{25,max}$  darf für die dazugehörige Calciumkonzentration aus der Tabelle 3-4 nicht überschritten werden.

[23]

Aufgrund des Anwendungsbereiches ergeben sich für das Rechenverfahren notwendige Werte, welche in Tabelle 3-3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3-3: Erforderliche Analysewerte für C 10-RI:  $pH_A$  [23]

<b>Kenngröße</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
pH-Wert	-	pH-Wert des Wassers bei Messtemperatur
<b><math>T</math></b>	°C	Messtemperatur
<b><math>\chi_{25}</math></b>	mS/m	Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C
<b><math>K_S(4,3)</math></b>	mmol/l	Die Säurekapazität bis zu einem pH-Wert von 4,3
<b><math>c</math> oder <math>\varrho</math></b>	mmol/l oder mg/l	Stoffmengenkonzentration $c$ oder Massenkonzentration $\varrho$ von: Calcium Magnesium Sulfat

Für die Anwendung des Rechenverfahrens ist es ausreichend nur eine der beiden Konzentrationen zu kennen (Stoffmengen- oder Massenkonzentration). Die für das Rechenverfahren C 10-R1 benötigten Rechenwerte sind in Tabelle 3-4 in dargestellt. Im Anhang A ist ein Arbeitsblatt aus Mathcad dargestellt, mit dem man den Sättigungs-pH-Wert mittels Interpolation errechnet werden kann. Dazu werden maximal vier pH-Werte aus der Tabelle benötigt, die im Bereich der vorliegenden Konzentrationen liegen (Calciumkonzentration und Säurekapazität  $K_S(4,3)$ ). Durch eine Näherungsgleichung aus der DIN 38404-10:1995-04 wird der Sättigungs-pH-Wert auf die Bewertungstemperatur umgerechnet, da sie sich die Tabelle auf pH-Werte bei 10°C bezieht. Zur Überprüfung der Genauigkeit des Mathcad-Arbeitsblatts wurden die Berechnungsbeispiele aus derselben DIN verwendet. Für dieses Modell werden nur die Bewertungstemperatur, die Säurekapazität  $K_S(4,3)$  und die Konzentration an Calcium für die Tabelle 3-4 benötigt, um die benötigten pH-Werte für die Rechnung zu ermitteln.

Tabelle 3-4: Sättigungs-pH-Wert  $pH_A$  in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration und  $K_{S(4,3)}$  bei einer Temperatur von 10°C. [23]

$q(\text{Ca})$ mg/l	$c(\text{Ca})$ mmol/l	$K_{S4,3}$ mmol/l																$\kappa_{25-\text{max}}$ mS/m
		0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8	
10	0,25	9,65	9,18	8,98	8,84													15
20	0,50	9,30	8,88	8,67	8,54	8,44	8,36	8,30	8,24									25
30	0,75	9,12	8,72	8,51	8,38	8,28	8,20	8,13	8,08	7,99								30
40	1,00	9,00	8,61	8,41	8,27	8,16	8,08	8,02	7,96	7,87	7,80							40
50	1,25	8,92	8,52	8,32	8,19	8,08	8,00	7,93	7,87	7,78	7,71	7,65	7,59					50
60	1,50	8,85	8,46	8,26	8,12	8,02	7,93	7,86	7,80	7,71	7,64	7,58	7,52	7,44				60
80	2,00	8,74	8,36	8,16	8,02	7,92	7,83	7,76	7,70	7,60	7,53	7,47	7,41	7,33	7,26	7,20		80
100	2,50	8,67	8,28	8,08	7,94	7,84	7,76	7,69	7,63	7,53	7,45	7,38	7,33	7,24	7,17	7,11	7,06	95
120	3,00			8,02	7,88	7,78	7,70	7,63	7,57	7,47	7,39	7,32	7,26	7,17	7,10	7,04	6,99	100
160	4,00				7,79	7,69	7,60	7,53	7,47	7,37	7,29	7,23	7,17	7,07	7,00	6,94	6,89	110
200	5,00						7,53	7,46	7,40	7,30	7,22	7,16	7,10	7,00	6,92	6,86	6,81	120
280	7,00									7,20	7,12	7,05	6,99	6,90	6,82	6,75	6,70	160

Wenn nun der  $pH_A$ -Wert anhand der Tabelle 3-4 berechnet wurde, wird dieser mit dem gemessenen pH-Wert verglichen. In Tabelle 3-5 ist eine Übersicht dargestellt, in welchen Bereichen welcher Wasserzustand vorliegt. [23]

Tabelle 3-5: Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem  $pH_A$ -Wert. [23]

Bedingung	Bedeutung
$pH < pH_A - 0,05$	Das Wasser ist calcitlösend/kalkaggressiv.
$pH = pH_A \pm 0,05$	Das Wasser befindet sich im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung.
$pH > pH_A + 0,05$	Das Wasser ist calcitabscheidend.

### 3.3 Rechenverfahren C 10-R 2: nach Strohecker und Langelier

Der Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  in diesem Rechenverfahren wird nach der Methode von Strohecker und Langelier berechnet. Dieses Rechenverfahren berücksichtigt nur die Dissoziationsstufen des Kohlenstoffdioxids und das Löslichkeitsprodukt von Calcit. Als Grundlage dienen daher nur die Basisgleichungen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts und die Komplexbildungsreaktionen werden nicht berücksichtigt. Es beschreibt den rechnerischen pH-Wert eines Wassers, welcher sich einstellen würde, wenn dieses Wasser sich im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung unter den gegebenen Bedingungen befinden würde. Neben eines Sättigungs-pH-Werts liefert dieses Rechenverfahren auch eine Berechnung für die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid. Die dafür benötigten Gleichgewichtsreaktionen sind in Tabelle 3-6 dargestellt. [3] [23]

Tabelle 3-6: Übersicht zu den relevanten Gleichgewichtsreaktionen nach dem Rechenverfahren C 10-R 2. [3]

Reaktionsnummer	Gleichgewichtsreaktion
1	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
2	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
10	$CaCO_{3,s} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtsreaktionen und den beschriebenen mathematischen Zusammenhängen können nun Näherungsgleichungen für den Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  und die Sättigungskonzentration des gelösten Kohlenstoffdioxids im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung  $c(CO_{2,GL})$  hergeleitet werden. Als erstes werden die Massenwirkungsgesetze der Gleichgewichtsreaktionen hergeleitet:

$$K_1^* = \frac{a(HCO_3^-) \cdot a(H^+)}{a(CO_2)} = \frac{a(H^+) \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_1^1}{c(CO_2)} \quad (G\ 3-29)$$

$$K_2^* = \frac{a(H^+) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(HCO_3^-)} = \frac{a(H^+) \cdot c(CO_3^{2-}) \cdot f_1^3}{c(HCO_3^-)} \quad (G\ 3-30)$$

$$K_{10}^* = a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-}) = c(Ca^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-}) \cdot f_1^8 \quad (G\ 3-31)$$

Die Potenz  $z$  des Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Gleichgewichte erhält man aus Tabelle 3-1 ( $\sum z(K)^2$ ). Für die Berechnung des pH-Werts gilt unter Verwendung der Ionenaktivität  $a(X)$ :

$$pH = -\log[a(H^+)] \quad (G\ 3-32)$$

Da sich das Massenwirkungsgesetz von  $K_1^*$  (G3-29) auf die Kohlenstoffdioxidkonzentration bezieht, wird das Massenwirkungsgesetz des Gleichgewichts  $K_2^*$  (G3-30) verwendet und nach  $a(H^+)$  umgestellt. Nun erhält man folgenden Zusammenhang:

$$a(H^+) = \frac{K_2^* \cdot c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-}) \cdot f_1^3} \quad (G\ 3-33)$$

Die Gleichung G3-31 wird nun nach  $c(CO_3^{2-})$  umgestellt und man erhält:

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{K_{10}^*}{c(Ca^{2+}) \cdot f_1^8} \quad (G\ 3-34)$$

Setzt man G3-34 nun in G3-33 ein, entfällt die Carbonatkonzentration und man erhält für die Aktivität des Wasserstoff-Ions:

$$a(H^+) = \frac{K_2^* \cdot c(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+}) \cdot f_1^{85}}{K_{10}^* \cdot f_1^{\frac{3}{4}}} = \frac{K_2^*}{K_{10}^*} \cdot c(HCO_3^-) \cdot c(Ca^{2+}) \cdot f_1^5 \quad (G\ 3-35)$$

Setzt man diesen Ausdruck nun in G3-32 ein erhält man für den pH-Wert:

$$pH = -\log \left[ \frac{K_2^*}{K_{10}^*} \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot f_1^5 \right] \quad (\text{G 3-36})$$

Diese pH-Wert-Berechnung ist die Näherungsgleichung für den Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  nach Strohecker und Langelier. Durch Umformung ergibt sich für  $pH_L$  letztendlich:

$$pH_L = -5 \cdot \log(f_1) + \log \left( \frac{K_{10}^*}{K_2^*} \right) - \log\{c(\text{HCO}_3^-)\} - \log\{c(\text{Ca})\} \quad (\text{G 3-37})$$

[3]

Wie schon erwähnt, kann man nach diesem Modell auch eine Gleichung zur Berechnung der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung  $c(\text{CO}_2)_{GL}$  herleiten. Dazu wird nun die Gleichung G3-29 nach  $c(\text{CO}_2)$  umgestellt und man erhält:

$$c(\text{CO}_2) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot f_1^1}{K_1^*} \quad (\text{G 3-38})$$

Setzt man die Gleichung G3-35 in G3-38 ein, erhält man:

$$c(\text{CO}_{2,GL}) = \frac{K_2^* \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot f_1^5 \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot f_1^1}{K_{10}^* \cdot K_1^*} \quad (\text{G 3-39})$$

Durch Umformen erhält man letztendlich für die Sättigungskonzentration des Kohlenstoffdioxids im Gleichgewicht:

$$c(\text{CO}_{2,GL}) = \frac{K_2^*}{K_{10}^* \cdot K_1^*} \cdot f_1^6 \cdot c^2(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \quad (\text{G 3-40})$$

[3]

Die hergeleitete Näherungsgleichung für den Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  besitzt jedoch ebenfalls einen Anwendungsbereich wie C10-R 1. Für die Anwendung müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Elektrische Leitfähigkeit in mS/m bei 25°C:  $5 \leq \chi_{25} \leq 2000$
2. Die Säurekapazität bis  $pH=4,3$  in mmol/l:  $0,25 \leq K_S(4,3) \leq 10$
3. Die Stoffmengenkonzentration von Calcium in mmol/l:  $0,25 \leq c(\text{Ca}) \leq 10$
4. Andere schwache Basen außer Carbonat und Hydrogencarbonat, die einen Einfluss auf die Säurekapazität ( $K_S(4,3)$ ) haben, dürfen die Gesamtkonzentration von 0,1 mmol/l nicht überschreiten.

5. Weiterhin muss folgende Bedingung für die Stoffsummen erfüllt sein:

$$\frac{c(SO_4)}{c(Ca) + c(Mg)} \leq 0,5 \quad (G\ 3-41)$$

[23]

Aufgrund des Anwendungsbereichs und der hergeleiteten Näherungsgleichungen ergeben sich für das Rechenverfahren C 10-R 2 nötige Kenngrößen. Die benötigten Größen sind in Tabelle 3-7 zusammen getragen.

Tabelle 3-7: Erforderliche Analysewerte für C 10-R2: pH<sub>L</sub> [23]

Kenngröße	Einheit	Bedeutung
pH-Wert	-	pH-Wert des Wassers bei Messtemperatur
<b>T</b>	°C	Messtemperatur
<b>χ<sub>25</sub></b>	mS/m	Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C
<b>K<sub>S</sub>(4,3)</b>	mmol/l	Die Säurekapazität bis zu einem pH-Wert von 4,3
<b>c</b> oder <b>ρ</b>	mmol/l oder mg/l	Stoffmengenkonzentration c oder Massenkonzentration ρ von: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Calcium</li> <li>• Magnesium</li> <li>• Sulfat</li> </ul>

Wenn alle aufgeführten Bedingungen erfüllt sind, kann nun der Sättigungs-pH-Wert pH<sub>L</sub> nach Strohecker und Langelier mit der Näherungsgleichung G3-37 berechnet werden. Wie der dekadische Logarithmus von dem Aktivitätskoeffizienten f<sub>1</sub> berechnet wird, wurde bereits in Kapitel 3-1 (G3-2) erklärt. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten K<sub>2</sub><sup>\*</sup> und K<sub>10</sub><sup>\*</sup> müssen noch mit Hilfe der Van't-Hoff-Gesetz (G3-6) auf die Bewertungstemperatur umgerechnet werden. Laut der DIN kann man näherungsweise annehmen, dass die Konzentration an Hydrogencarbonat der Säurekapazität entspricht (c(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = K<sub>S</sub>(4,3) (siehe dazu Tabelle 2-3). Des Weiteren kann man annehmen, dass die Konzentration der Calcium-Ionen, der Konzentration des Calciums entspricht (c(Ca<sup>2+</sup>) = c(Ca)). Außerdem ist zu beachten, dass die Konzentrationen in mol/l eingesetzt werden müssen. Durch Einsetzen der Berechnungsformel für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten (G3-2) ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$pH_L = -5 \cdot \left( \frac{-0,5 \cdot (\chi_{25}/6200)^{0,5}}{1 + 1,4 \cdot (\chi_{25}/6200)^{0,5}} \right) + \log(K_{10}^*) - \log(K_2^*) - \log\{K_S(4,3)\} - \log\{c(Ca^{2+})\} \quad (G\ 3-42)$$

Wenn man nun das Van't-Hoff-Gesetz (G3-6) und die zugehörigen Parameter A und B (aus Tabelle 3-1) einfügt, erhält man für die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten folgende Ausdrücke:

$$\log(K_{10}^*) = -8,481 - 522,3 \cdot \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T + 273,15} \right) - 14,1 \cdot \left[ \ln \left( \frac{T+273,15}{298,15} \right) + \frac{298,15}{T+273,15} - 1 \right] \quad (\text{G 3-43})$$

$$\log(K_2^*) = -10,329 + 780,9 \cdot \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T + 273,15} \right) - 15,1 \cdot \left[ \ln \left( \frac{T+273,15}{298,15} \right) + \frac{298,15}{T+273,15} - 1 \right] \quad (\text{G 3-44})$$

[23]

Im Anhang B ist ein Arbeitsblatt dargestellt, welches das Rechenverfahren für den Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_L$  nach Gleichung G3-41 bis G-43 in Mathcad darstellt. Um die Genauigkeit des Mathcad-Arbeitsblatts zu überprüfen, wurden die Ergebnisse mit den Berechnungsbeispielen der DIN 38404-10:1995-04 im Anhang B verglichen. Zur Berechnung des Sättigungs-pH-Werts  $\text{pH}_L$  werden nach diesem Rechenverfahren nur die Temperatur T in °C, elektrische Leitfähigkeit  $\chi_{25}$  in mS/m, die Calciumkonzentration  $c(\text{Ca})$  in mmol/l und die Säurekapazität  $K_S(4,3)$  in mmol/l benötigt. Falls sich die elektrische Leitfähigkeit nicht unter den Analysewerten befindet, kann der Aktivitätskoeffizient  $\log(f_1)$  über die Ionenstärke mit Hilfe der Gleichungen G3-2 und G3-4 errechnet werden. Im Anhang C befindet sich weiterhin ein Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid nach Gleichung G3-40.

Wenn nun der  $\text{pH}_L$ -Wert durch die gegebenen Berechnungsformeln ermittelt wurde, wird dieser mit dem gemessenen pH-Wert verglichen werden. In Tabelle 3-8 ist eine Übersicht dargestellt, in welchen Bereichen welcher Wasserzustand vorliegt. [23]

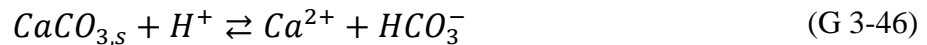
Tabelle 3-8: Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem  $\text{pH}_L$ -Wert. [23]

Bedingung	Bedeutung
$\text{pH} < \text{pH}_L - 0,05$	Das Wasser ist calcitlösend/kalkaggressiv.
$\text{pH} = \text{pH}_L \pm 0,05$	Das Wasser befindet sich im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung.
$\text{pH} > \text{pH}_L + 0,05$	Das Wasser ist calcitabscheidend.

Wenn man den Quotienten  $K_{10}^*/K_2^*$  aus G3-X herauslöst und dabei nur die Stoffmengenkonzentrationen ( $K_{10}/K_2$ ) betrachtet, ergibt sich ein Zusammenhang, der den Hintergrund dieser Rechnung genauer beschreibt. Durch die Massenwirkungsgesetze ergibt sich für den Quotienten:

$$\frac{K_{10}}{K_2} = \frac{\frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{CaCO}_{3,s})}}{\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CaCO}_{3,s}) \cdot c(\text{H}^+)} \quad (\text{G 3-45})$$

Wenn man das Endergebnis der Umformung ebenfalls als Massenwirkungsgesetz betrachtet und in eine Reaktionsgleichung überführt, erhält man folgende Darstellung:



Diese Gegenüberstellung ergibt den chemischen Hintergrund der Berechnung des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$ . Wie man erkennen kann, beschreibt der Zusammenhang  $K_{10}/K_2$  die Calcitsättigung in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Hydrogencarbonat und Wasserstoff-Ionen. Im Gegensatz dazu beschreibt die Gleichgewichtsreaktion Nummer 10 nur das Löslichkeitsprodukt von Calcit ohne den Einfluss des Hydrogencarbonats und Wasserstoff-Ionen.

### 3.4 Rechenverfahren C 10-R 3: nach Einstellung der Calcitsättigung

Dieses Rechenverfahren bezieht neben den Basisreaktionen auch die Komplexierungsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mit ein. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass man sich durch iterative Berechnungen dem Sättigungs-pH-Wert  $pH_C$  annähert. Die Calcitsättigung wird rechnerisch simuliert, indem die Calciumcarbonat Konzentration erhöht oder reduziert wird. Das Wasser befindet sich im Gleichgewicht der Calcitsättigung, wenn der Sättigungsindex  $S_I$  gleich Null ist. Wie die beiden Rechenverfahren zuvor, besitzt auch dieses Modell einen Anwendungsbereich der eingehalten werden muss. Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein:

1. Elektrische Leitfähigkeit in mS/m bei 25°C:  $3 \leq \kappa_{25} \leq 250$
2. Die Säurekapazität bis pH=4,3 in mmol/l:  $K_S(4,3) \geq 0,2$
3. Die Stoffmengenkonzentration an Calcium in mmol/l:  $c(Ca) \geq 0,1$  (4mg/l)
4. Die Stoffmengenkonzentration an Phosphat in mmol/l:  $c(PO_4) < 0,1$  (3mg/l)
5. Die Stoffmengenkonzentration an Ammonium in mmol/l:  $c(NH_4) < 0,1$  (1,8mg/l)

[23]

Für die Berechnung und Prüfung des Anwendungsbereichs werden Analysewerte benötigt. Diese Analysewerte sind in Tabelle 3-9 zusammengetragen. [23]



Tabelle 3-9: Erforderliche Analysewerte für C 10-R3:  $pH_C$ . [23]

Kenngröße	Einheit	Bedeutung
pH-Wert	-	pH-Wert des Wassers bei Messtemperatur
$T$	°C	Messtemperatur
$\chi_{25}$	mS/m	Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C
$K_S(4,3)$	mmol/l	Die Säurekapazität bis zu einem pH-Wert von 4,3
$c$ oder $\varrho$	mmol/l oder mg/l	Stoffmengenkonzentration $c$ oder Massenkonzentration $\varrho$ von: - Calcium - Magnesium - Sulfat - Nitrat - Chlorid - Natrium - Kalium - Phosphat - Ammonium
Fakultativ		
$K_B(8,2)$	mmol/l	Die Basekapazität bis zu einem pH-Wert von 8,2
$c(DIC)$	mmol/l	Stoffmengenkonzentration des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs

Die Ausgangsgleichungen für dieses Rechenverfahren bilden sich durch die Berechnungen der einzelnen Spezieskonzentrationen und Komplexbildungsfaktoren. Durch die Erhöhung oder Entfernung der Calciumcarbonat Konzentration ändern sich auch die Speziesverteilungen und müssen nach jedem Iterationsschritt wieder neu berechnet werden. Außerdem ändert sich dadurch die Ionenstärke, die ebenfalls nach jedem Iterationsschritt neu berechnet werden muss. Durch diese rechnerisch simulierte Beeinflussung des Stoffsystems werden auch der  $m$ -Wert und der  $c(DIC)$  verändert. Beide Größen sind abhängig von den Spezieskonzentrationen und Komplexbildungsfaktoren. Zusätzlich ist der  $m$ -Wert abhängig vom  $c(DIC)$ . Wenn das Wasser beispielsweise calcitlösend ist, würden sich die Werte dieser Parameter erhöhen. Ziel ist es den  $m$ -Wert im Zustand der Calcitsättigung zu berechnen, um draus letztendlich den Sättigungs-pH-Wert  $pH_C$  aus der Wasserstoff-Ionenkonzentration zu berechnen. Durch die ganzen Abhängigkeiten ist eine Iterative Annäherung notwendig. Die simulierte Zugabe, oder Entnahme, von Calciumcarbonat wird so lange fortgeführt, bis der Sättigungsindex  $S_1$  gleich Null beträgt. Ist dies erreicht, wird angenommen, dass sich das Wasser im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung befindet. [3] [25]

Aus der DIN erhält man folgende Stoffsummen für Calcium, Magnesium, Sulfat und Carbonat:

$$c(Ca) = c(Ca^{2+}) + c(CaHCO_3^+) + c(CaCO_3) + c(CaSO_4) \quad (G 3-47)$$

$$c(Mg) = c(Mg^{2+}) + c(MgHCO_3^+) + c(MgCO_3) + c(MgSO_4) \quad (G 3-48)$$

$$c(SO_4) = c(SO_4^{2-}) + c(CaSO_4) + c(MgSO_4) \quad (G 3-49)$$

$$c(CO_3) = c(DIC) = c(CO_2) + c(HCO_3^-) \cdot F_{C1} + c(CO_3^{2-}) \cdot F_{C2} \quad (G 3-50)$$

Die Komplexbildungsfaktoren  $F_{C1}$  und  $F_{C2}$  wurden bereits in Kapitel 3.1 aufgeführt (G3-15 und G3-16). Die Komplexe, wie z.B.  $CaHCO_3^+$ , können nun durch die umgestellten Massenwirkungsgesetze der jeweiligen Gleichgewichtsreaktion ersetzt werden (siehe dazu Tabelle 3-1). Dadurch erhält für die Spezieskonzentrationen und Komplexbildungsfaktoren folgenden Beziehungen:

$$c(Ca) = c(Ca^{2+}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)}{K_2 \cdot K_3} + \frac{c(CO_3^{2-})}{K_4} + \frac{c(SO_4^{2-})}{K_5} \right] \quad (G\ 3-51)$$

$$c(Mg) = c(Mg^{2+}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)}{K_2 \cdot K_6} + \frac{c(CO_3^{2-})}{K_7} + \frac{c(SO_4^{2-})}{K_8} \right] \quad (G\ 3-52)$$

$$c(SO_4) = c(SO_4^{2-}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(Ca^{2+})}{K_5} + \frac{c(Mg^{2+})}{K_8} \right] \quad (G\ 3-53)$$

$$c(DIC) = c(CO_3^{2-}) \cdot \left[ \frac{c^2(H^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(H^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right] \quad (G\ 3-54)$$

$$F_{C1} = 1 + \frac{c(Ca^{2+})}{K_3} + \frac{c(Mg^{2+})}{K_6} \quad (G\ 3-55)$$

$$F_{C2} = 1 + \frac{c(Ca^{2+})}{K_4} + \frac{c(Mg^{2+})}{K_7} \quad (G\ 3-55)$$

Die in diesen Gleichungen enthaltenen Gleichgewichtskonstanten  $K_x$  müssen nun noch durch die Gleichgewichtskonstanten  $K_x^*$  ersetzt werden. Dazu wird der Zusammenhang aus Gleichung G3-5 verwendet. Die zu den Gleichgewichtskonstanten zugehörigen z-Werte für den Aktivitätskoeffizienten erhält man aus Tabelle 3-1. Wenn die Konstanten ausgetauscht wurden, ergeben sich nun folgende Ausdrücke:

$$c(Ca) = c(Ca^{2+}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+) \cdot f^7}{K_2^* \cdot K_3^*} + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot f^8}{K_4^*} + \frac{c(SO_4^{2-}) \cdot f^8}{K_5^*} \right] \quad (G\ 3-56)$$

$$c(Mg) = c(Mg^{2+}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+) \cdot f^7}{K_2^* \cdot K_6^*} + \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot f^8}{K_7^*} + \frac{c(SO_4^{2-}) \cdot f^8}{K_8^*} \right] \quad (G\ 3-57)$$

$$c(SO_4) = c(SO_4^{2-}) \cdot \left[ 1 + \frac{c(Ca^{2+}) \cdot f^8}{K_5^*} + \frac{c(Mg^{2+}) \cdot f^8}{K_8^*} \right] \quad (G\ 3-58)$$

$$c(DIC) = c(CO_3^{2-}) \cdot \left[ \frac{c^2(H^+) \cdot f^4}{K_1^* \cdot K_2^*} + \frac{c(H^+) \cdot F_{C1} \cdot f^3}{K_2^*} + F_{C2} \right] \quad (G\ 3-59)$$

$$F_{C1} = 1 + \frac{c(Ca^{2+}) \cdot f^4}{K_3^*} + \frac{c(Mg^{2+}) \cdot f^4}{K_6^*} \quad (G\ 3-60)$$

$$F_{C2} = 1 + \frac{c(Ca^{2+}) \cdot f^8}{K_4^*} + \frac{c(Mg^{2+}) \cdot f^8}{K_7^*} \quad (G\ 3-61)$$

Die oben aufgeführten Gleichungen beziehen sich somit auf die Stoffbilanzen und beschreiben die Veränderung der Spezieskonzentrationen. Zur Beschreibung des Gesamtsystems mit allen Einflüssen wird jedoch eine Ladungsbilanz benötigt. Die Grundlage dafür liefert die

Elektroneutralitätsbedingung. Diese sagt aus, dass die Summe der Anionenäquivalenzkonzentrationen genauso groß ist, wie die Summe der Kationenäquivalenzkonzentrationen. Im Umkehrschluss bedeutet dies nichts anderes, als dass alle Wasser elektrisch neutral sind. Durch diese Betrachtung wird die Gleichung G3-24 für den m-Wert hergeleitet. Aus dieser Gleichung wird dann letztendlich die Basisgleichung gebildet, auf dessen Grundlage dann die Wasserstoff-Ionenkonzentration während der Calcitsättigung berechnet werden kann. Bei der Aufstellung einer Ladungsbilanz werden durch das Gleichheitszeichen die Anionen und Kationen voneinander getrennt aufgeführt. Wichtig dabei ist, dass die Ionenwertigkeit  $z$  berücksichtigt wird. Für Trinkwasser ergibt sich die folgende allgemeine Bilanz:

$$\begin{aligned}
 & 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) \\
 & \quad + c(\text{MgHCO}_3^+) \qquad \qquad \qquad \text{(G 3-62)} \\
 & = 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \\
 & \quad + c(\text{HCO}_3^-)
 \end{aligned}$$

Für die starken Elektrolyte von Calcium, Magnesium und Sulfat können die Stoffsummen aus den Gleichungen G 3-47 bis G3-49 umgestellt und eingesetzt werden. Daraus ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
 & 2 \cdot [c(\text{Ca}) - c(\text{CaHCO}_3^+) - c(\text{CaCO}_3) - \epsilon(\text{CaSO}_4)] + 2 \\
 & \quad \cdot [c(\text{Mg}) - c(\text{MgHCO}_3^+) - c(\text{MgCO}_3) - \epsilon(\text{MgSO}_4)] + c(\text{Na}^+) \\
 & \quad + c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+) \qquad \qquad \text{(G 3-63)} \\
 & = 2 \cdot [c(\text{SO}_4) - \epsilon(\text{CaSO}_4) - \epsilon(\text{MgSO}_4)] + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) \\
 & \quad + c(\text{OH}^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)
 \end{aligned}$$

Um die Gleichung weiter zu vereinfachen, werden für die schwachen Elektrolyte ebenfalls die Gesamtkonzentrationen eingesetzt. Weiterhin werden die Elektrolyte nach stark und schwach sortiert. Nach der Umformung ergibt sich für den Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 & 2 \cdot c(\text{Ca}) + 2 \cdot c(\text{Mg}) + c(\text{Na}) + c(\text{K}) - 2 \cdot c(\text{SO}_4) - c(\text{NO}_3) - c(\text{Cl}) \\
 & \quad = 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + 2 \cdot c(\text{CaCO}_3) + 2 \cdot c(\text{MgCO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) \\
 & \quad + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \qquad \qquad \text{(G 3-64)}
 \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt wird diese Gleichung nun mit den Komplexbildungsfaktoren vereinfacht. Durch Umstellung der Gleichungen G3-15 und G3-16 ergibt sich für  $F_{C1}$  und  $F_{C2}$ :

$$F_{C1} \cdot c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+) \qquad \text{(G 3-65)}$$

$$F_{C2} \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{CaCO}_3) + c(\text{MgCO}_3) \qquad \text{(G 3-66)}$$

Setzt man diese Ausdrücke in G3-64 ein, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 & 2 \cdot c(\text{Ca}) + 2 \cdot c(\text{Mg}) + c(\text{Na}) + c(\text{K}) - 2 \cdot c(\text{SO}_4) - c(\text{NO}_3) - c(\text{Cl}) \qquad \text{(G 3-67)} \\
 & \quad = 2 \cdot F_{C2} \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + F_{C1} \cdot c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)
 \end{aligned}$$

Für die starken Elektrolyte auf der linken Seite der Gleichung kann nun vereinfacht der m-Wert eingesetzt werden. Somit entsteht folgender Zusammenhang:

$$\text{m-Wert} = 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{C2} + c(\text{HCO}_3^-) \cdot F_{C1} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-68})$$

Diese Gleichung kann nun weiter vereinfacht werden. Wenn man das Massenwirkungsgesetz von  $K_2$  nach  $c(\text{HCO}_3^-)$  (Tabelle 3-1) umstellt. Dann ergibt sich:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{K_2} \quad (\text{G 3-69})$$

Wenn man die Gleichung G3-54 nach  $c(\text{CO}_3^{2-})$  umstellt, erhält man außerdem für die Carbonat-Ionenkonzentration folgenden Zusammenhang:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{DIC})}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right]} \quad (\text{G 3-70})$$

Setzt man nun die Gleichungen G3-69 und G3-70 in G-3-68 ein ergibt sich:

$$\text{m-Wert} = 2 \cdot \frac{c(\text{DIC})}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right]} \cdot F_{C2} + \frac{c(\text{DIC}) \cdot c(\text{H}^+)}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right] \cdot K_2} \cdot F_{C1} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-71})$$

Durch die Erweiterung des ersten Ausdrucks mit  $K_2/K_2$  folgt:

$$\text{m-Wert} = \frac{2 \cdot c(\text{DIC}) \cdot F_{C2} \cdot K_2 + c(\text{DIC}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right] \cdot K_2} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-72})$$

Für die Konzentration der Hydroxid-Ionen kann das umgestellte Massenwirkungsgesetz von  $K_9$  (siehe Tabelle 3-1) eingesetzt werden:

$$\text{m-Wert} = \frac{2 \cdot c(\text{DIC}) \cdot F_{C2} \cdot K_2 + c(\text{DIC}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_1 \cdot K_2} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}}{K_2} + F_{C2} \right] \cdot K_2} + \frac{K_9}{c(\text{H}^+)} - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-73})$$

Durch weiteres Umformen und durch einsetzen der Gleichgewichtskonstanten  $K_x^*$  ergibt sich letztendlich folgende Basisgleichung zur Berechnung des Sättigungs-pH-Werts  $pH_C$ :

$$\text{m-Wert} = c(\text{DIC}) \cdot \frac{[2 \cdot F_{C2} \cdot K_2 / f^3 + c(\text{H}^+) \cdot F_{C1}] \cdot f^3}{\left[ \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot f^4}{K_1^* \cdot K_2^*} + \frac{c(\text{H}^+) \cdot F_{C1} \cdot f^3}{K_2^*} + F_{C2} \right] K_2^*} + \frac{K_9^* \cdot f^0}{c(\text{H}^+)} - c(\text{H}^+) \quad (\text{G 3-74})$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks ergibt sich am Ende der Rechnung ein m-Wert gemäß der Calcitsättigung, mit dem die Wasserstoff-Ionenkonzentration und daraus dann der Sättigungs-pH-Wert  $pH_C$  berechnet werden kann. Wie bereits erwähnt wird das Wasser als calcitgesättigt angesehen, sobald am Ende der Iteration  $S_I = 0$  (siehe G 3-8) erreicht ist. [3] [23]

Wenn nun der  $pH_C$ -Wert aus den gegebenen Berechnungsformeln ermittelt wurde, wird dieser mit dem gemessenen pH-Wert verglichen werden. In Tabelle 3-10 ist eine Übersicht dargestellt, in welchen Bereichen welcher Wasserzustand vorliegt. [23]

Tabelle 3-10: Gleichgewichtszustand von Wasser in Bezug auf den gemessenen pH-Wert und dem  $pH_C$ -Wert. [NORM]

Bedingung	Bedeutung
$pH < pH_C - 0,03$	Das Wasser ist calcitlösend/kalkaggressiv.
$pH = pH_C \mp 0,03$	Das Wasser befindet sich im Gleichgewichtszustand der Calcitsättigung.
$pH > pH_C + 0,03$	Das Wasser ist calcitabscheidend.

Durch die existierenden Abhängigkeiten der einzelnen Größen voneinander, ist dieses nichtlineare Gleichungssystem sehr komplex. Zu Berechnung empfiehlt sich daher ein Rechenprogramm welches dieses Gleichungssystem iterativ lösen kann. Aus der Literatur ist zudem ersichtlich, dass eine Berechnung dieses komplexen Reaktionssystems nicht mehr durch klassische Ladungs- und Stoffbilanzen ableitbar ist und daher abhängig von der persönlichen Definition und Bezeichnung der Fachleute, welche sich mit der mathematischen Beschreibung dieses Gleichungssystem befassen, ist. Daher ist es schwierig verschiedene Rechengrößen allgemein zu definieren. Als Vorschlag ist in dieser Arbeit der Rechenalgorithmus folgendermaßen aufgebaut [8]:

1. Berechnung der 10 Gleichgewichtskonstanten ( $K_1$  bis  $K_{10}$ ) mit Hilfe des Van't-Hof-Gesetz und der Messtemperatur (G3-6).
2. Eingabe der Analysewerte wie Ionenkonzentrationen, pH-Wert, Kapazitäten und  $c(\text{DIC})$ .
3. Auf Grundlage dieser Werte ist der Ist-Zustand des Wassers zu berechnen, welcher die Startbedingung darstellt. Dazu zählen die Parameter Ionenstärke  $I$ , die Komplexbildungsfaktoren ( $F_{C1}$  und  $F_{C2}$ ), der  $c(\text{DIC})$  und die Stoffsummen (Calcium, Magnesium und Sulfat) und der m-Wert. Dabei sollten die vereinfachten Berechnungsgleichungen aus Kapitel 2.5 berücksichtigt werden, um fehlende Werte Berechnungen zu können. Für den m-Wert empfiehlt es sich beispielsweise für Anfangsbedingungen den  $K_S(4,3)$ -Wert anzunehmen und für die Carbonat-Ionenkonzentration die Berechnung gemäß dem vorliegenden PH-Bereich zu verwenden. Außerdem kann die iterative Berechnung dadurch eingeschränkt werden.
4. Es ist außerdem zu beachten, dass in diesem Rechenverfahren der Aktivitätskoeffizient mit Hilfe der Ionenstärke (G3-2 und G3-4) berechnet wird, da sich dieser während der Simulation ändert und die elektrische Leitfähigkeit hingegen nur ein Analyseergebnis des Ausgangszustands ist.

5. Durch die Iteration wird die Calciumcarbonat Zugabe oder Entnahme rechnerisch simuliert. Nach jedem Iterationsschritt wird die Ionenstärke  $I$ , die Komplexbildungsfaktoren ( $F_{C1}$  und  $F_{C2}$ ), der  $c(\text{DIC})$  und die Stoffsummen (Calcium, Magnesium und Sulfat) neu berechnet. Es wird solange iteriert, bis die Bedingung  $S_1 = 0$  erfüllt ist.
6. Durch die Iteration ändert sich auch der  $m$ -Wert, da er neben der Wasserstoff-Ionenkonzentration auch von den in Punkt 5 genannten Parametern abhängig ist. Am Ende der Iteration liegt der  $m$ -Wert der Calcitsättigung vor, aus dem dann der Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_C$  berechnet wird.

Während der Versuche mit Mathcad einen solchen Rechenalgorithmus auszuarbeiten, traten mehrere Probleme auf. Zum einen kann Mathcad dieses Gleichungssystem nicht eindeutig durch den Befehl „suchen“ lösen, sondern nur durch den Befehl „minfehl“. Mit diesem Tool wird das Gleichungssystem mit einem minimalen Fehler gelöst und das Ergebnis ist daher fehlerbehaftet. Zum anderen benötigt Mathcad in der Funktion „Lösungsblock“, der durch die Eingabe von „Vorgabe“ aktiviert wird, für jede Variable einen Schätzwert, wodurch das Gleichungssystem sehr empfindlich auf Änderungen reagiert. Dadurch ist es nur schwer möglich allgemein gültige Gleichungen für diese anzugeben. Selbst eine Einschränkung dieser Werte bei den Nebenbedingungen führt nur zu einer minimalen Verbesserung. Trotz der Schwierigkeiten bei der Erstellung eines Rechenalgorithmus befindet sich im Anhang D ein Mathcad-Arbeitsblatt, welches das Rechenverfahren C 10-R3 annähernd darstellt. Die Ergebnisse sind jedoch, wie bereits aufgeführt, nicht verwendbar. Daher ist dort neben dem Rechenalgorithmus eine Problembetrachtung zusammengestellt. Für die weitere Betrachtung der Modelle kann dieses Mathcad-Arbeitsblatt daher nicht verwendet werden, jedoch spiegelt es die grundlegende Vorgehensweise bei dem Rechenverfahren C 10-R3 wieder.

## 4. Untersuchungen mit Mathcad

### 4.1 Untersuchungen zum Sättigungs-pH-Wert

Die Modelle können unter verschiedenen Aspekten miteinander verglichen werden. Ein Punkt sind die Anwendungsbereiche der einzelnen Rechenverfahren. Die einzelnen Anwendungsbereiche wurden in Kapitel 3 für die jeweiligen Modelle zusammengetragen. Daraus ist zu erkennen, dass je aufwendiger das Rechenverfahren ist, desto größer ist der Anwendungsbereich. Aus diesem Grund wird auch in der DIN 38404-10:1995-04 darauf hingewiesen, wenn die Anforderungen nicht erfüllt werden, das nächste Rechenverfahren anzuwenden ist. Wenn also eine Wasserprobe nicht mit dem Rechenverfahren C 10-R1 lösbar ist, ist das Rechenverfahren C 10-R2 anzuwenden. Wenn die Bedingungen dafür jedoch auch nicht erfüllt werden, ist demzufolge das Rechenverfahren C 10-R3 zu verwenden. Verdeutlicht wird das in folgendem Blockfließbild in Abbildung 4-1 zur Anwendung der einzelnen Rechenverfahren.

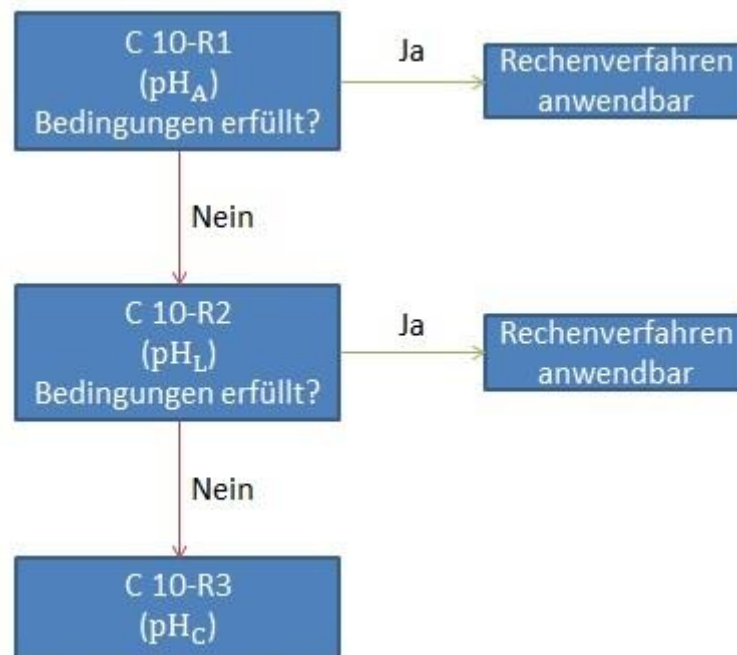


Abb. 4-1: Blockschema zur Anwendung der Rechenverfahren nach DIN 38404-10:1995-04.

Dies ist sicherlich einer der Gründe, warum die ersten beiden Rechenverfahren C 10-R1 und R2 in der neuen Normfassung von 2012 nicht mehr aufgeführt wurden. In Wasserwerken wird ungeachtet davon prinzipiell das Rechenverfahren C 10-R3 verwendet, da durch diese Berechnung auch die Calcitsättigung von Mischwassern berechnet werden kann. Viele Rechenprogramme bieten diese zusätzliche Funktion.

Neben dem Anwendungsbereich spiegelt natürlich auch die Menge an berücksichtigten Parametern eine große Rolle für die Genauigkeit der einzelnen Rechenverfahren. Während das Rechenverfahren C 10-R1 nur aus Tabellenwerten bestimmt wird und dadurch die Gleichgewichtskonstanten, Speziesverteilungen und deren gegenseitige Wechselwirkungen (Aktivitätskoeffizienten) nicht berücksichtigt werden, werden diese Parameter bei den anderen Rechenverfahren mit einbezogen. Daraus entsteht ein wesentlicher Nachteil des Rechenverfahrens R1, da dort der Sättigungs-pH-Wert nur durch lineare Interpolation und der Temperatureinfluss nur durch eine einfache Anpassung mit einbezogen werden (siehe Anhang A). Im Modell R2 werden die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, der Aktivitätskoeffizient und die Gleichgewichtskonstanten der Basisreaktionen berücksichtigt. Das Rechenverfahren R3 berücksichtigt im Gegensatz dazu alle Gleichgewichtsreaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, die wichtigsten Speziesverteilungen und die Temperaturabhängigkeit. Dadurch entsteht ein sehr verflochtenes Gleichungssystem, welches nur durch Iteration gelöst werden kann. Dadurch werden alle Einflüsse berücksichtigt und die Spezieskonzentrationen nach jedem Iterationsschritt neu berechnet. Folglich entsteht eine rechnerische Simulation, die die Veränderung der Konzentration an Calciumcarbonat im System widerspiegelt. Dementsprechend genau sind die Ergebnisse dieses Rechenverfahrens. Aus dieser Dynamik des Modells resultiert auch die bevorzugte Anwendung in Wasserversorgungsbetrieben.

Die berücksichtigten Parameter haben somit einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Rechenergebnisse. Verdeutlicht wird dies, wenn man die Rechenergebnisse in Abhängigkeit von gewählten Parametern graphisch darstellt. Hinsichtlich dieser Betrachtung bieten sich drei Parameter an und zwar Temperatur, Ionenstärke und die Säurekapazität bzw. die Konzentration an Hydrogencarbonat. Im folgenden Diagramm sind die Rechenergebnisse der Rechenverfahren C 10-R1 und R2 in Abhängigkeit von der Temperatur abgetragen. Die benötigten Analysewerte wurden dem Berechnungsbeispiel 3 der DIN 38404-10:1995 entnommen.



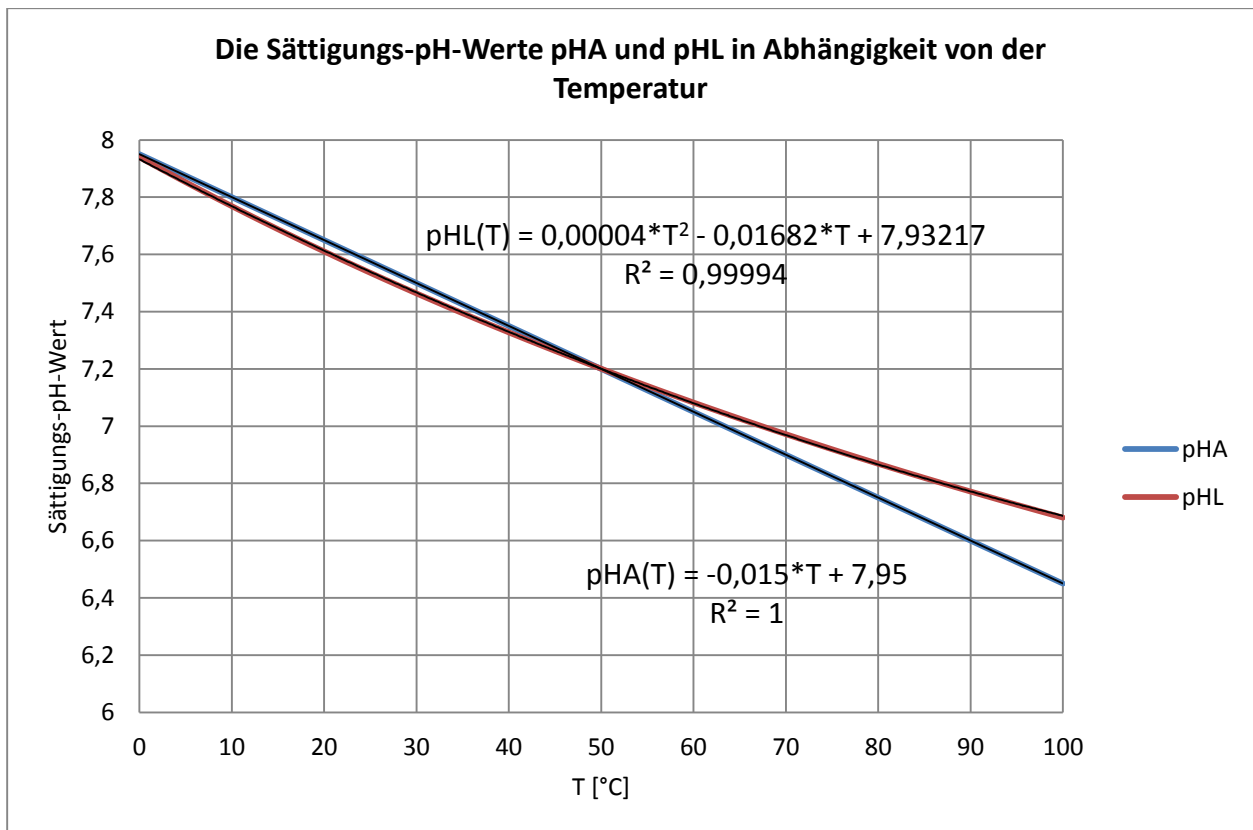


Abb. 4-2: Temperaturabhängigkeit der Sättigungs-pH-Werte.

Durch die Multiplikation des Rechenergebnisses  $pH_{A10}$  mit dem Faktor 0,015 (siehe Anhang A) ergibt sich logischerweise für das Rechenverfahren C 10-R1 eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Aus diesem Grund können ab einer bestimmten Temperatur die Ergebnisse nicht mehr korrekt sein, da der Kurvenverlauf gegen negativ unendlich tendiert (negativer Anstieg). Eine Wasserprobe über 100°C auf Calcitsättigung zu untersuchen ergibt zwar keinen Sinn, jedoch gibt dieser Zusammenhang Aufschluss über die Genauigkeit des Rechenergebnisses und dem daraus resultierendem Anwendungsbereich. Bei der Regression der Kurve von  $pH_L$  (Rechenverfahren C 10-R2) entsteht ein Polynom 2. Grades. Damit besitzt die Kurve ein Minimum, welches bei  $pH_L = 6,326$  liegt. Dieser Wert liegt zwar bei ca. 191°C, jedoch verdeutlicht er den Unterschied der beiden Regressionen. Auffällig ist außerdem die Gemeinsamkeit beider Kurvenverläufe bis zu einer Temperatur von 45°C. Nach dem Schnittpunkt entfernen sich die Kurven drastisch voneinander und die Abweichung nimmt verstärkt mit steigender Temperatur zu. Dies ist sicherlich der Grund für die Einschränkung des Rechenverfahrens C 10-R1 auf eine Maximaltemperatur von 40°C. Die Tendenz, dass mit höherer Temperatur der Wert des Sättigungs-pH-Werts sinkt (im Temperaturbereich bis 100°C), geht jedoch aus beiden Rechenverfahren hervor. Dies bestätigt die bereits erklärten Zusammenhänge aus Kapitel 2.2. Dort wurde darauf hingewiesen, dass eine gewisse Menge an physikalisch gelöstem Kohlenstoffdioxid notwendig ist, um Calciumcarbonat in Lösung zu halten. Jedoch verflüchtigt sich das physikalische gelöste Kohlenstoffdioxid mit steigender

Temperatur. Dadurch sinkt im Umkehrschluss die mögliche lösliche Menge an Calciumcarbonat und es fällt aus. Folglich werden Wasserstoff-Ionen freigesetzt werden, die vorher mit den Kohlenstoffspezies verbunden waren und der pH-Wert sinkt. Aus diesem Grund ist äquivalent dazu der Sättigungs-pH-Wert dementsprechend niedriger. Als weiterer Grund ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu nennen, da mit steigender Temperatur die Dissoziation zunimmt und dadurch der Wert der Konstanten. In diesem Zusammenhang erhöht sich auch das Ionenprodukt des Wassers, da die Eigendissoziation zunimmt. Daher steigt zusätzlich die Konzentration der Wasserstoff-Ionen und der pH-Wert sinkt. [26]

Des Weiteren soll die Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Wert von der Ionenexistenz untersucht werden. Da der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit im Rechenverfahren C 10-R1 nicht berücksichtigt wird (nur in Form eines oberen Grenzwerts für die Anwendung), wird dieses Modell in der Betrachtung nicht berücksichtigt. Durch den Umstand, dass die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Ionenstärke abhängig von der Ionenkonzentration ist, werden im ersten Schritt alle Ionen zu einer Variablen zusammengefasst werden. Somit erhält man eine Abhängigkeit des pH-Werts von der Ionenexistenz, die graphisch dargestellt werden kann. Aus diesem Grund wird für das Rechenverfahren C 10-R2 folgende Variable Q eingeführt:

$$Q = -5 \cdot \log(f_1) - \log\{c(HCO_3^-)\} - \log\{c(Ca)\} \quad (G 4-1)$$

Dieser Faktor fasst die Ionenaktivität und die Ionenkonzentrationen zusammen und berücksichtigt somit die Abhängigkeit von beiden Größen. Mit Hilfe dieser Variablen ergibt sich für den Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$ :

$$pH_L = Q + \log\left(\frac{K_{10}^*}{K_2^*}\right) \quad (G 4-2)$$

Auf Grundlage dieser vereinfachten Näherungsgleichung für  $pH_L$ , lässt sich die Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Wert von der Anwesenheit von Ionen graphisch darstellen. Die graphische Auswertung dieser Betrachtung befindet sich in Abbildung 4-3. Die Variable Q ist zwar unabhängig von der Temperatur, dennoch sind die Gleichgewichtskonstanten noch temperaturabhängig (siehe Van't-Hof-Gesetz aus Gleichung G 3-6). Aus diesem Grund wird für die Darstellung der Ionenabhängigkeit eine Temperatur von 25°C festgelegt. Fehlende Analysewerte wurden dem Berechnungsbeispiel 1 aus der DIN 38404-10:1995-04 entnommen. Als untere Grenze wurde für Q gleich Null (Reinstwasser) angenommen. Bei der oberen Grenze wurde sich an den Rechenergebnissen auf Grundlage des Berechnungsbeispiels 1 der DIN 38404-10:1995-04 orientiert. Eine Darstellung der Vorgehensweise befindet sich im Anhang E in Abbildung E-4.

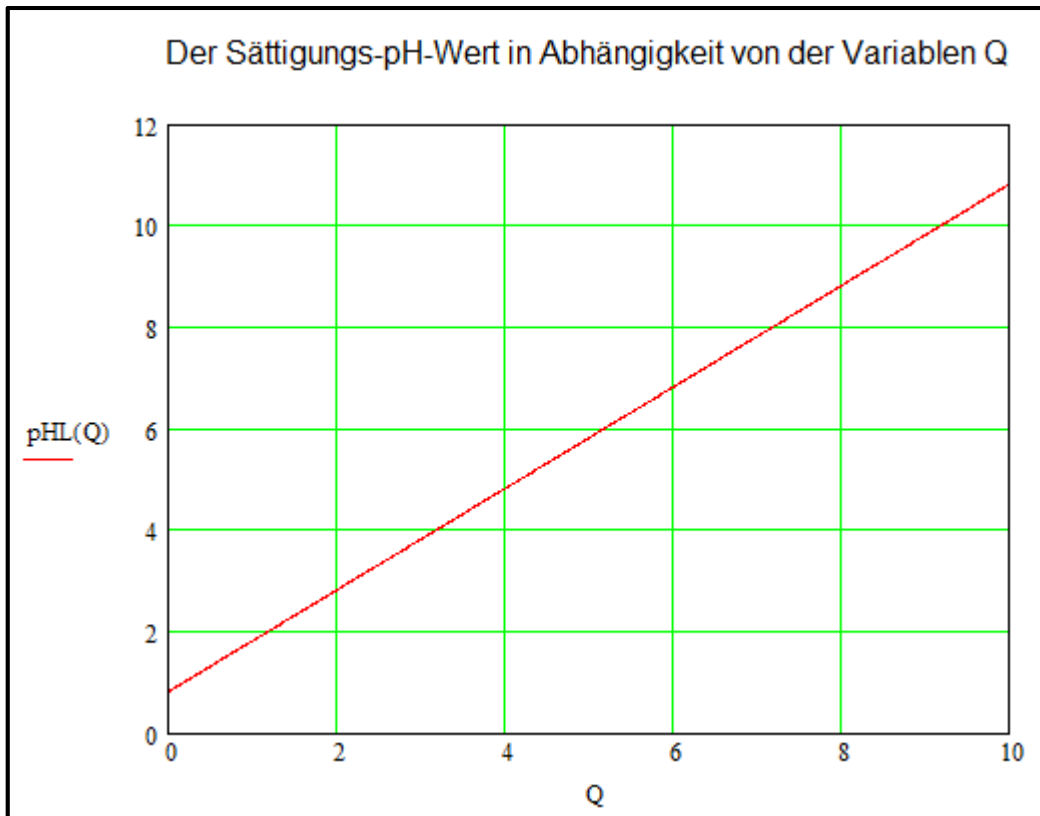


Abb. 4-3: Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $p_{HL}$  von der Ionensumme  $Q$ .

Wie man erkennen kann, spiegelt diese lineare Abhängigkeit, die sich durch die Einführung des Faktors  $Q$  ergibt, nicht die volle Wahrheit wider. Deutlich wird dies durch die Tatsache, dass Reinstwasser ( $Q=0$ ) einen pH-Wert von 7 aufweisen müsste (Siehe dazu Gleichung G 2-28). Wie zu erkennen ist, ist dies bei dieser graphischen Darstellung nicht der Fall. Daraus resultiert sicherlich auch die Anwendungsbedingung der elektrischen Leitfähigkeit von mindestens 5 mS/m und maximal 200 mS/m. Außerhalb dieses Bereichs ist die Berechnung fehlerbehaftet. Bei der Erstellung des Mathcad-Arbeitsblatts (Anhang E) fiel des Weiteren auf, dass bei einer Erhöhung der Konzentration an Hydrogencarbonat der Sättigungs-pH-Wert niedriger wird, wo hingegen bei einer Erhöhung der gesamten Ionenstärke der Sättigungs-pH-Wert steigt. Diese Zusammenhänge sind in den Abbildungen 4-5 und 4-6 graphisch dargestellt.

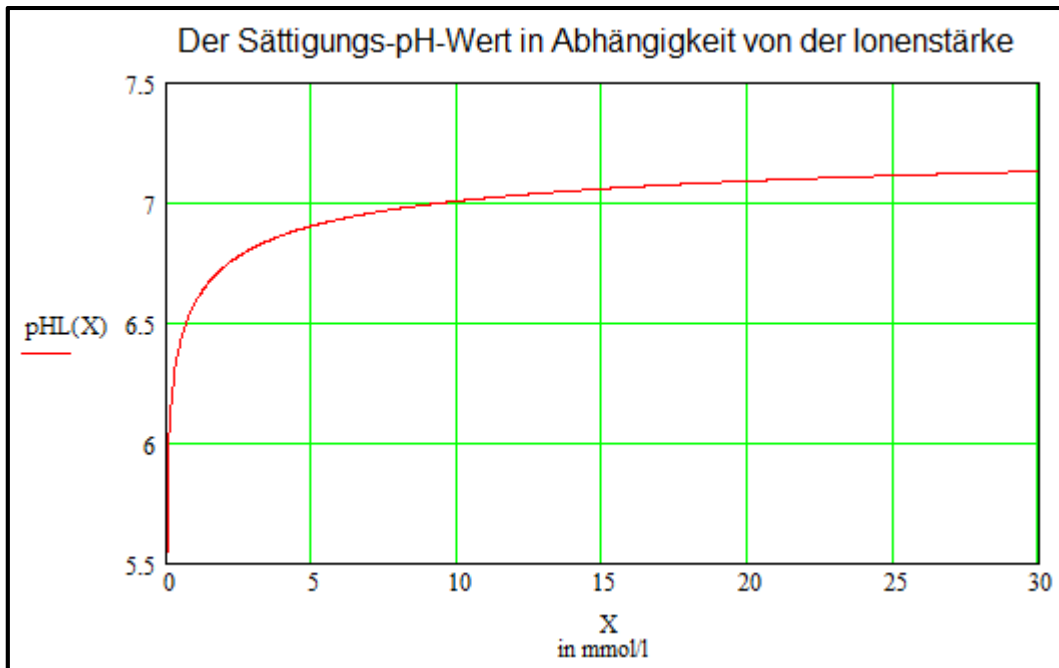


Abb. 4-4: Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  von der Ionenstärke  $I$ .

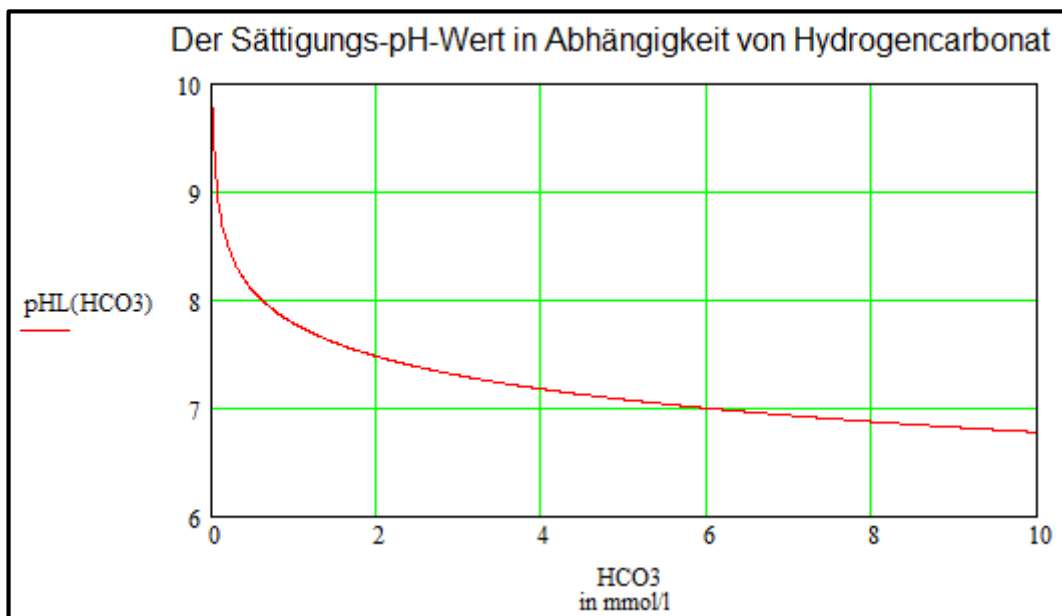


Abb. 4-5: Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  von der Konzentration an Hydrogencarbonat.

Wie in den Abbildungen zu sehen ist, ist der Einfluss auf den Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  davon abhängig welche Ionenspezies man berücksichtigt. Um einen qualitativen Unterschied zwischen den Ionen aufzuzeigen, muss daher die Abhängigkeit von Calcium und Hydrogencarbonat dargestellt werden. Denn die Ionenstärke bezieht alle Ionen mit ein, auch wenn ein Großteil dieser Spezies keinen direkten Einfluss auf den Sättigungs-pH-Wert hat. Dazu wurde mit Mathcad ein Arbeitsblatt erarbeitet, welches die Abhängigkeit von Hydrogencarbonat-Ionen bei

verschiedenen Calciumkonzentrationen darstellt. Eine graphische Darstellung dieser Betrachtung für  $pH_L$  ist in Abbildung 4-6 zu sehen. Die graphische Auswertung basiert auf der Berechnungsformel aus Gleichung G3-37. Fehlende Analysewerte wurden dem Berechnungsbeispiel 1 der DIN 38404-10:1995-04 entnommen. Durch die Abhängigkeit von Hydrogencarbonat erhält man gleichzeitig eine Abhängigkeit von der Säurekapazität  $K_S(4,3)$ . Dies resultiert aus der Vereinfachung für den pH-Wert-Bereich von 4,3 bis 8,2 und ist aus der Tabelle 2-3 ersichtlich. Dieser Bereich ist üblich für Trinkwasser und daher ausreichend. Diese vereinfachte Annahme ist natürlich auch für Abbildung 4-5 und 4-7 gültig.

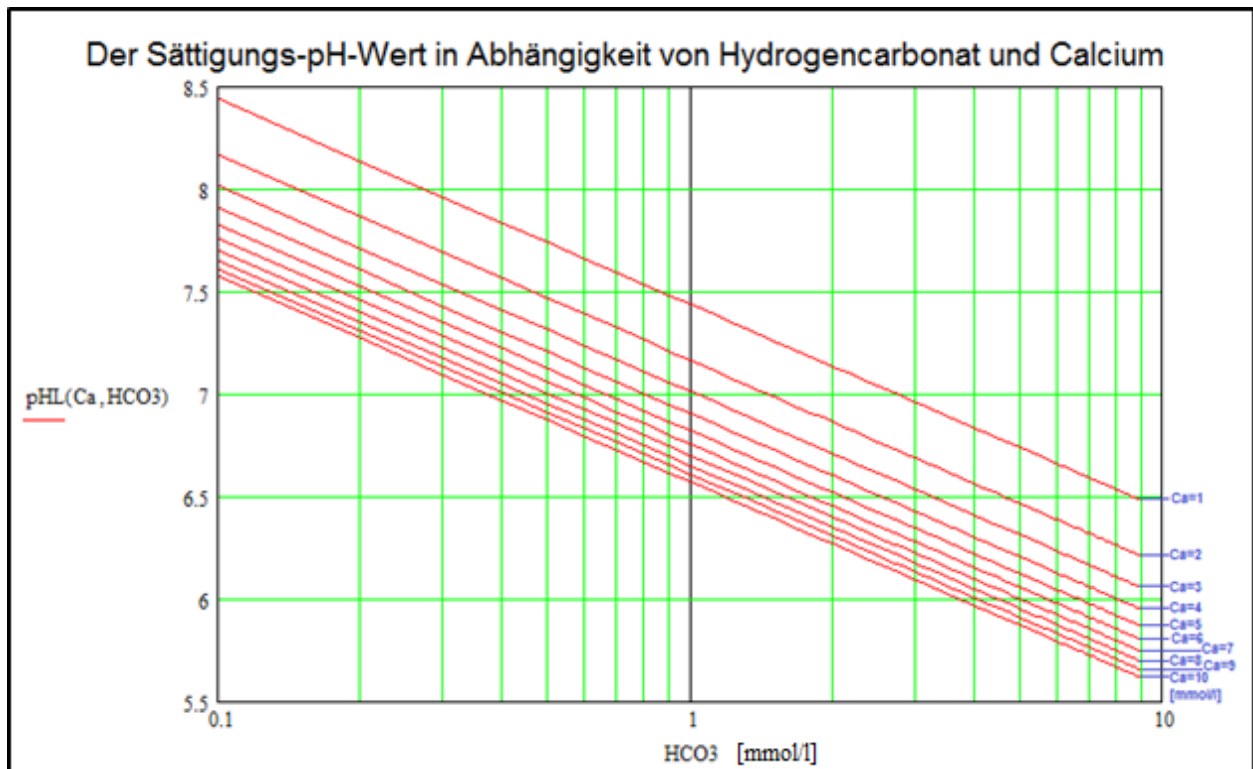


Abb. 4-6: Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  von der Konzentration an Hydrogencarbonat bei verschiedenen Calciumkonzentrationen.

Aufgrund der Werte aus Tabelle 3-4 für das Rechenverfahren C 10-R1 kann man die Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_A$  von Calcium und Hydrogencarbonat ebenfalls graphisch darstellen. Solch eine graphische Auswertung der Berechnungstabelle von  $pH_A$  ist in Abbildung 4-7 zu sehen.

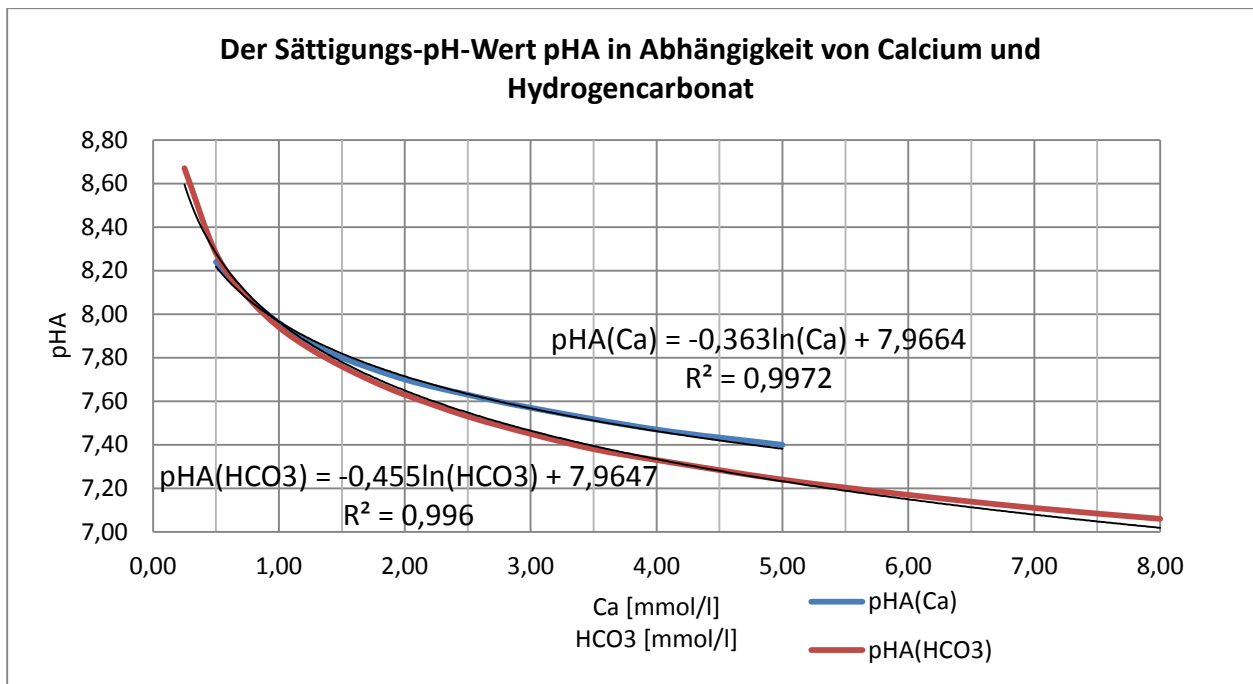


Abb. 4-7: Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_A$  von der Konzentration an Calcium und Hydrogencarbonat.

Aus allen drei Diagrammen (Abbildungen 4-5 bis 4-7) geht hervor, dass mit steigender Konzentration an Hydrogencarbonat und Calcium der Sättigungs-pH-Wert sinkt. Wie man in Abbildung 2-12 in Kapitel 2.5 bereits erkennen konnte, sind der pH-Wert und die Kohlenstoffspezies abhängig voneinander. Eine Konzentrationserhöhung von Hydrogencarbonat beeinflusst das vorliegende Gleichgewicht und verschiebt die Lage der zweiten Dissoziationsstufe des Kohlenstoffdioxids auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung (siehe Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatelier in Kapitel 2.2). Verdeutlicht wird dies durch Reaktionsgleichung der zweiten Dissoziationsstufe:



Durch die Erhöhung der Calciumkonzentration wird die neue Gleichgewichtslage zudem noch verstärkt. Ausschlaggebend dafür ist das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat. Wie man in der Gleichgewichtsreaktion des Löslichkeitsprodukt in G4-4 erkennen kann, wird durch die Konzentrationserhöhung des Calciums die Reaktion verstärkt, bei der Calcium verbraucht wird, damit sich das Gleichgewicht wieder neu einstellen kann (Le Chatelier). Dadurch steigt auch der Bedarf an Carbonat, welches durch die Dissoziation von Hydrogencarbonat entsteht (siehe G4-3). Dies verstärkt zusätzlich die Freisetzung von Wasserstoff-Ionen.



Durch die Berechnungsformel für  $\text{pH}_L$  (Gleichung G 3-37) ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit von der Hydrogencarbonat- und Calciumkonzentration. Dadurch, dass die Regression aus Abbildung 4-7 ebenfalls eine Logarithmusfunktion ergibt, besteht dieser Zusammenhang selbst für  $\text{pH}_A$ . Daher kann man annehmen, dass die Tabellenwerte aus dem Rechenverfahren C 10-R1 auf dem Rechenalgorithmus des Verfahrens C 10-R2 basieren. Der Einfluss von Calcium und Hydrogencarbonat wird somit in beiden Rechenverfahren gleichermaßen berücksichtigt, aber deren Abhängigkeiten nicht. Denn durch die Interpolation im Verfahren R1 werden nur näherungsweise die Werte erreicht, die durch das Verfahren R2 berechnet werden.

Durch die Regressionen ergeben sich vereinfachte Näherungsgleichungen aus denen sich der Sättigungs-pH-Wert in Abhängigkeit von Temperatur ( $\text{pH}_L$  und  $\text{pH}_A$ , Abb. 4-2) oder der Konzentration an Hydrogencarbonat und Calcium ( $\text{pH}_A$ , Abb. 4-7) berechnen lässt. Für die beschriebenen Abhängigkeiten des Sättigungs-pH-Werts befinden sich im **Anhang E** Mathcad-Arbeitsblätter, mit deren Hilfe diese Zusammenhänge ausgearbeitet und Daten errechnet wurden.

#### **4.2 Untersuchungen zur Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid**

Infolge des Sättigungs-pH-Werts stellt sich im Gleichgewicht eine Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid ein. Nach den Untersuchungen zur Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts, soll nun die Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid untersucht werden. Dabei sollen die gleichen Parameter wie bei der vorherigen Betrachtung verwendet werden. Im ersten Schritt soll die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration nach Gleichung G3-40 graphisch dargestellt werden. Das daraus entstandene Diagramm ist in Abbildung 4-8 sehen.

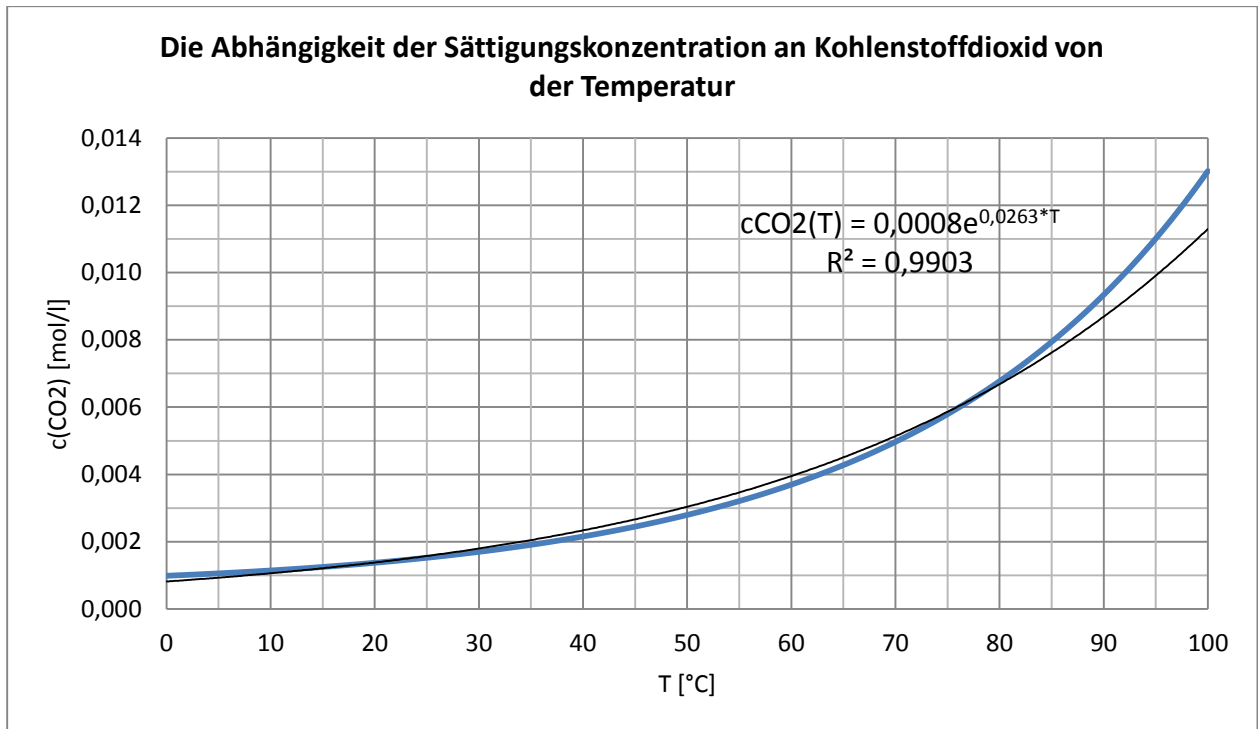


Abb. 4-8: Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid  $c(\text{CO}_{2,GL})$  von der Temperatur.

Danach wurde die Abhängigkeit von Hydrogencarbonat-Konzentration mit Hilfe derselben Gleichung untersucht. Ein Diagramm dieser Betrachtung ist in Abbildung 4-9 dargestellt.

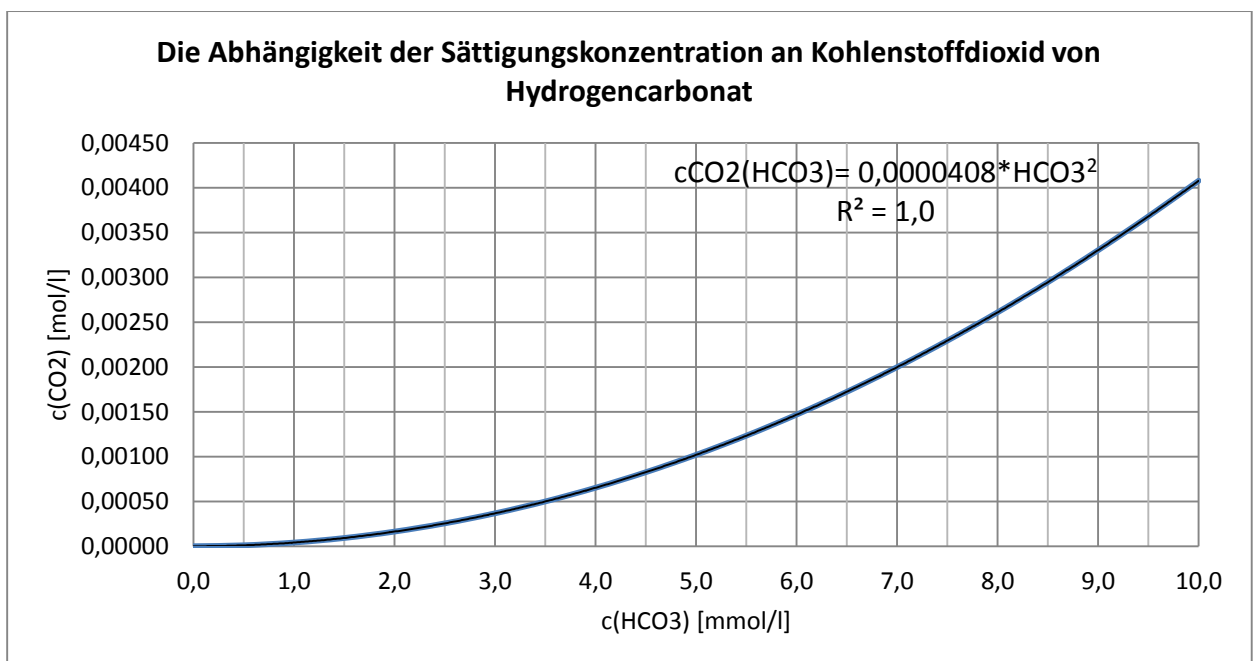


Abb. 4-9: Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid  $c(\text{CO}_{2,GL})$  von der Konzentration an Hydrogencarbonat.



Besonders auffällig ist die gegensätzliche Abhängigkeit in Bezug auf den Sättigungs-pH-Wert aus Kapitel 4.1. Mit steigender Temperatur und Konzentration von Hydrogencarbonat erhöht sich auch die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid. Wie man in Abbildung 4-8 erkennen kann, verläuft die Temperaturabhängigkeit sogar exponentiell. Der Grund dafür ist, dass sich mit steigender Temperatur die Gleichgewichtslagen der einzelnen Gleichgewichtsreaktionen verschieben, da durch Massenwirkungsgesetz und dem Prinzip des kleinsten Zwanges die Dissoziationskonstanten erhöht werden. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 4.1 bei dem Sättigungs-pH-Wert festgestellt. Folglich benötigt das Gleichgewicht eine höhere Konzentration an Kohlenstoffverbindungen um die höher werdende Ionenkonzentration in Lösung halten zu können. Im Gegensatz zum Henry-Gesetz sagt diese Beziehung nur aus, dass eine höhere Konzentration an Kohlenstoffdioxid benötigt wird und nicht wie groß die mögliche lösliche Menge ist. Denn nach dem Henry-Gesetz sinkt die Gaskonzentration mit steigender Temperatur in wässrigen Lösungen (siehe Abb. 2-7, Kapitel 2.2). Dies spiegelt auch die Erhöhung der Konzentration an Hydrogencarbonat bzw. der Säurekapazität  $K_S(4,3)$  wider (siehe Abbildung 4-9). Durch die Erhöhung der Kohlenstoffspezies ist demzufolge auch mehr Kohlenstoffdioxid vorhanden, welches das System im angestrebten Gleichgewicht hält.

Durch die Regressionen ergeben sich vereinfachte Näherungsgleichungen aus denen sich die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit von Temperatur oder der Konzentration an Hydrogencarbonat berechnen lässt. Für die beschriebenen Abhängigkeiten der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid befinden sich im **Anhang F** Mathcad-Arbeitsblätter, mit deren Hilfe diese Zusammenhänge ausgearbeitet und Daten errechnet wurden.

## 5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es mit Hilfe von Mathcad die verschiedenen Sättigungs-pH-Werte zu untersuchen und dabei die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid zu betrachten. In diesem Zusammenhang wurden die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts und charakteristische Größen der Wassereigenschaften aufgezeigt. Mit deren Hilfe wurden mathematische und chemische Zusammenhänge formuliert, welche im Anschluss die Grundlage für die Berechnungen der Sättigungs-pH-Werte und der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid bildeten. Dafür wurden mit Hilfe von Mathcad Arbeitsblätter für die Rechenverfahren nach der DIN 38404-10:1995-04 erstellt. Im Vorfeld wurde ein Überblick zu den einzelnen Rechenverfahren ausgearbeitet, wodurch eine Übersicht mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen entstand und die einzelnen Näherungsgleichungen hergeleitet wurden. Für die Rechenverfahren C 10-R1 und R2 wurden einwandfrei funktionierende Rechenalgorithmen mit Hilfe von Mathcad erstellt und insbesondere das zweite Modell ausführlich ausgewertet. Im Zuge der Betrachtungen kam es jedoch bei dem Rechenverfahren C 10-R3 zu Problemen bei der Erstellung eines Rechenalgorithmus mit Mathcad. In nächsten Arbeiten müsste die Berechnung nach C 10-R3 mit diesem Programm genauer untersucht werden. Ein Anhaltspunkt wäre die Programmierfunktionen, welche Mathcad zusätzlich liefert. Durch den Aufwand der Berechnungen konnte dies nicht Bestandteil dieser Arbeit sein. Ungeachtet dessen wurde ein Mathcad-Arbeitsblatt für das Rechenverfahren C 10-R3 als Vorschlag ausgearbeitet und eine Problembetrachtung durchgeführt.

Letztendlich ergaben sich durch die Betrachtungen diverse Zusammenhänge mit denen Wassereigenschaften und deren Abhängigkeiten untersucht werden können. Dabei spielten vor allem die Rechenverfahren C 10-R1 und R2 eine große Rolle. Mit Hilfe dieser Modelle wurden die Abhängigkeiten des Gleichgewichtszustands der Calcitsättigung von gewählten Parametern wie Temperatur und Ionenspezies genauer untersucht. Die Berechnung der Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid wurde aus dem Rechenverfahren C 10-R2 abgeleitet und ebenfalls in Abhängigkeit dieser Parameter dargestellt. Insbesondere für Wasseraufbereitungsanlagen sind solche Betrachtungen und Rechenverfahren elementar, um die Wasserqualität aufrechterhalten und Schäden an den Wasserversorgungsnetzen verhindern zu können. Schließlich gilt es zu vermeiden, dass kalkaggressives Wasser das Rohrnetz korrodiert oder kalkabscheidendes Wasser das Rohrnetz mit Kesselstein zusetzt. In diesem Zusammenhang spielt vor allem Software eine Rolle, welche die Calcitsättigung von Mischwässern berechnen kann.

## Anhang A: Rechenverfahren C 10-R 1 pH<sub>A</sub>

In der folgenden Abbildung A-1 befindet sich ein Mathcad-Arbeitsblatt, auf dessen Grundlage alle Berechnungen für den Sättigungs-pH-Wert pH<sub>A</sub> für diese Arbeit durchgeführt wurden. Die Analysewerte stammen aus dem Berechnungsbeispiel 3 der DIN 38404-10:1995-04.

T := 5.5			
Ca := 1.22	KS43 := 2.45	pH1 := 7.78	pH3 := 7.87
Ca0 := 1	KS43_0 := 2	pH2 := 7.87	pH4 := 7.96
Ca1 := 1.25	KS43_1 := 2.5		

Durch lineare Interpolation werden erst zwei Zwischenwerte (X und Y) errechnet, die wiederum interpoliert werden um pH<sub>A10</sub> (bei 10°C) zu erhalten. Die Werte (pH1, pH2, pH3 und pH4) stammen aus der Tabelle 3-4 und wurden durch die Calciumkonzentration Ca und die Säurekapazität KS43 ermittelt.

$$X := \text{pH3} + \left( \frac{\text{pH4} - \text{pH3}}{\text{KS43}_0 - \text{KS43}_1} \right) \cdot (\text{KS43} - \text{KS43}_1)$$
$$X = 7.879$$
$$Y := \text{pH1} + \left( \frac{\text{pH2} - \text{pH1}}{\text{KS43}_0 - \text{KS43}_1} \right) \cdot (\text{KS43} - \text{KS43}_1)$$
$$Y = 7.789$$
$$\text{pHA10} := Y + \left( \frac{X - Y}{\text{Ca0} - \text{Ca1}} \right) \cdot (\text{Ca} - \text{Ca1})$$
$$\text{pHA10} = 7.8$$

Der Sättigungs-pH-Wert pH<sub>A10</sub> bezieht sich auf die Tabellenwerte der DIN 38404-10:1995-04 bei 10°C und muss daher mit folgender Näherungsgleichung auf die Bewertungstemperatur T umgerechnet werden.

$$\text{pHA} := \text{pHA10} + [0.015 \cdot (10 - T)]$$
$$\text{pHA} = 7.867$$

Abb. A-1: Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung des Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlenstoffdioxid pH<sub>A</sub>.

In Tabelle A-1 sind die Ergebnisse des Rechenverfahrens aus Abb. A-1 im Vergleich zu den Ergebnissen nach DIN 38404-10:1995-04 dargestellt. Es wurden die gleichen Berechnungsbeispiele verwendet um eine Aussage über die Genauigkeit des Mathcad-Arbeitsblatts machen zu können.

Tabelle A-1: Vergleich der Rechenergebnisse mit der DIN 38404-10:1995-04.

	Berechnungsbeispiele nach DIN 38404-10:1995-04				
	1	2	3	4	5
pH <sub>A</sub> nach DIN	7,10	7,94	7,87	8,47	9,31
pH <sub>A</sub> berechnet nach Abb. A-1	7,099	7.933	7,867	8.47	9,304

Wie zu erkennen ist, sind die Abweichungen zur DIN nur sehr gering. Daher kann die Berechnung des Sättigungs-pH-Werts pH<sub>A</sub> mit dem Mathcad-Arbeitsblatt aus Abbildung **A-1** als sehr genau betrachtet werden. Die vorhandenen Abweichungen resultieren aus den Dezimalstellen der Zwischenergebnisse und dem Endergebnis. Dennoch ist dieses Rechenverfahren sehr ungenau, da es durch Interpolation aus Tabellenwerten berechnet wird. Zum anderen werden in diesem Modell die Wechselbeziehungen zwischen den Ionen (Aktivität) nicht berücksichtigt. Diese Vernachlässigungen haben einen enormen Einfluss auf die Genauigkeit der Rechenergebnisse. Aus diesem Grund sollten immer die Rechenverfahren C10 R-2 oder 3 angewendet werden.

## Anhang B: Rechenverfahren C 10-R 2 pH<sub>L</sub>

In der folgenden Abbildung B-1 befindet sich ein Mathcad-Arbeitsblatt, auf dessen Grundlage alle Berechnungen für den Sättigungs-pH-Wert pH<sub>L</sub> nach Strohecker und Langelier für diese Arbeit durchgeführt wurden. Die Analysewerte stammen aus dem Berechnungsbeispiel 3 der DIN 38404-10:1995-04.

T := 5.5 (in °C)    KS43 := 2.45 (in mmol/l)    Ca := 1.22 (in mmol/l)

χ := 32 (in mS/m)    HCO<sub>3</sub> := KS43

Im ersten Schritt werden zunächst die Gleichgewichtskonstanten mittels der hergeleiteten Gleichungen G 3-42 bis G 3-44 aus Kapitel 3.3 (Van't-Hof-Gesetz) berechnet.

$$K10 := -8.481 - 522.3 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

K10 = -8.391

$$K2 := -10.329 + 780.9 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

K2 = -10.548

Nun kann aus den gegebenen Analysewerten und berechneten Konstanten der Sättigungs-pH-Wert pH<sub>L</sub> mit Hilfe der Gleichung G 3-37 berechnet werden.

$$pH_L := -5 \cdot \frac{\left[ -0.5 \cdot \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5} \right]}{\left[ 1 + 1.4 \cdot \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5} \right]} + K10 - K2 - \log(HCO_3 \cdot 10^{-3}) - \log(Ca \cdot 10^{-3})$$

pH<sub>L</sub> = 7.8439

Abb. B-1: Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung des Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier pH<sub>L</sub>.

In Tabelle B-1 sind die Ergebnisse des Rechenverfahrens aus Abb. B-1 im Vergleich zu den Ergebnissen nach DIN 38404-10:1995-04 dargestellt. Es wurden die gleichen Berechnungsbeispiele verwendet um eine Aussage über die Genauigkeit des Mathcad-Arbeitsblatts machen zu können.

Tabelle B-1: Vergleich der Rechenergebnisse mit der DIN 38404-10:1995-04.

	Berechnungsbeispiele nach DIN 38404-10:1995-04				
	1	2	3	4	5
pH <sub>L</sub> nach DIN	7,08	7,94	7,84	8,42	9,11
pH <sub>L</sub> berechnet nach Abb. B-1	7,0775	7.931	7.8439	8.4191	9,1131

Wie zu erkennen ist, sind die Abweichungen zur DIN nur sehr gering. Daher kann die Berechnung des Sättigungs-pH-Werts pH<sub>L</sub> mit dem Mathcad-Arbeitsblatt aus **Abbildung B-1** als sehr genau betrachtet werden. Die vorhandenen Abweichungen resultieren aus den Dezimalstellen der Zwischenergebnisse und dem Endergebnis.

## Anhang C: Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid $\text{CO}_{2, \text{GL}}$

In der folgenden Abbildung C-1 befindet sich ein Mathcad-Arbeitsblatt, in dem die Berechnung der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid während der Calcitsättigung  $\text{CO}_{2, \text{GL}}$  abgebildet ist. Die Analysewerte stammen aus dem Berechnungsbeispiel 3 der DIN 38404-10:1995-04.

$T := 10$  (in °C)     $\text{KS43} := 5.3$  (in mmol/l)     $\text{Ca} := 3.5$  (in mmol/l)

$\chi := 96$  (in mS/m)     $\text{HCO}_3 := \text{KS43}$

Im ersten Schritt werden mit Hilfe des Van't-Hof-Gesetz (G 3-6) zunächst die Gleichgewichtskonstanten berechnet.

$$\text{LK1} := -6.356 + 483.2 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 17.2 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

$$\text{K1} := 10^{\text{LK1}}$$

$$\text{LK2} := -10.329 + 780.9 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

$$\text{K2} := 10^{\text{LK2}}$$

$$\text{LK10} := -8.481 - 522.3 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

$$\text{K10} := 10^{\text{LK10}}$$

Nun kann aus den gegebenen Analysewerten und den berechneten Konstanten die Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht mit Hilfe der Gleichung G 3-40 berechnet werden.

$$c_{\text{CO}_2} := \frac{\text{K2}}{\text{K10K1}} \cdot 10^{\left[ \frac{-0.5 \cdot \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5}}{1 + 1.4 \cdot \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5}} \right]^6} \cdot (\text{HCO}_3 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (\text{Ca} \cdot 10^{-3})$$

$c_{\text{CO}_2} = 0.001145$  mol/l

Abb. C-1: Mathcad-Arbeitsblatt zur Berechnung der Sättigungskonzentration an Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht  $\text{CO}_{2, \text{GL}}$ .

## Anhang D: Rechenverfahren C 10-R 3 $pH_C$

In diesem Teil der Arbeit befindet sich der Vorschlag zum Aufbau des Rechenalgorithmus zum Rechenverfahren C 10-R 3 mit Mathcad, dass die Berechnung des Sättigungs-pH-Wert  $pH_C$  nicht so ohne weiteres möglich ist, wurde bereits in Kapitel 3.4 kurz erläutert. Dieses Problem soll nun genauer betrachtet werden. Aus diesem Grund befindet sich in folgenden Abbildungen D-1 bis D-5 ein Mathcad-Arbeitsblatt, welches annähernd den Rechenalgorithmus nach Rechenverfahren C 10-R3 darstellt. Die Analysewerte wurden dem Berechnungsbeispiel 1 aus der DIN 38404-10:1995-04 entnommen. An diesem Arbeitsblatt soll ein Vorschlag zur Berechnung des Sättigungs-pH-Wert  $pH_C$  vorgestellt und die grundsätzlichen Probleme bei dieser Berechnung mit Mathcad aufgezeigt werden. Im ersten Teil, welcher in Abbildung D-1 dargestellt ist, werden alle Gleichgewichtskonstanten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mit Hilfe des Van't-Hof-Gesetz berechnet.

$LK1 := -6.356 + 483.2 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 17.2 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K1 := 10^{LK1} \cdot 10^3$
$LK2 := -10.329 + 780.9 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K2 := 10^{LK2} \cdot 10^3$
$LK3 := -1.212 - 415.2 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right)$	$K3 := 10^{LK3} \cdot 10^3$
$LK4 := -3.2 - 835.7 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right)$	$K4 := 10^{LK4} \cdot 10^3$
$LK5 := -2.31 - 397 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 8.9 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K5 := 10^{LK5} \cdot 10^3$
$LK6 := -1.068 - 378.7 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right)$	$K6 := 10^{LK6} \cdot 10^3$
$LK7 := -2.947 - 679 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 3.7 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K7 := 10^{LK7} \cdot 10^3$
$LK8 := -2.265 - 1071 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 6.3 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K8 := 10^{LK8} \cdot 10^3$
$LK9 := -13.996 + 2954 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 10.4 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K9 := 10^{LK9} \cdot 10^3$
$LK10 := -8.481 - 522.3 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$	$K10 := 10^{LK10} \cdot 10^3$

Abb. D-1: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für  $pH_C$ .



In Abbildung D-2 ist der nächste Schritt zu sehen. Hier entstehen die ersten Probleme bei der Berechnung mit Mathcad. Die gegebenen Analysewerte geben die Basis zur Festlegung der Schätzwerte. Um ein Gleichungssystem in Mathcad iterativ lösen zu können, benötigt jede aufgeführte Variable im Gleichungssystem, welches sich im "Lösungsblock" befindet, einen Schätzwerte. Dadurch, dass einige Variablen jedoch erst durch das Gleichungssystem berechnet werden sollen, und somit nicht bei den Analyseergebnissen aufgeführt sind, ist es nun notwendig zusätzliche Gleichungen aufzustellen. Diese Gleichungen sollen Schätzwerte aus den Analysewerten für diese Variablen berechnen. Zudem sollten diese Gleichungen eine allgemeine Gültigkeit besitzen. Hilfreich sind zudem vereinfachte Annahmen, welche in Kapitel 2.5 gemäß dem vorliegenden gemessenen pH-Wert-Bereich gemacht wurden. Im Falle der Carbonatkonzentration ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) kann für diese Berechnungsbeispiel (pH-Wert Bereich) eine Konzentration von Null angenommen werden. Mathcad kann jedoch das Gleichungssystem mit diesem Schätzwert nicht lösen. In einem Bereich von  $4,3 < \text{pH} < 8,2$  ist diese jedoch annähernd Null, daher wurde ein Wert von 0,01 gewählt. Außerdem kann in diesem pH-Wert Bereich, wie in G 3-25 zu sehen ist, für den m-Wert die Säurekapazität  $K_s(4,3)$  eingesetzt werden werden. Die Startbedingungen bzw. Schätzwerte der Ionenstärke  $I$  und des Aktivitätskoeffizienten  $f$  sind problemlos mit Hilfe der Gleichungen G 3-2 und G 3-4 berechenbar. Die Schätzwerte der Calcium-, Magnesium-, Sulfationen und Komplexbildungsfaktoren können nur annähernd durch Gleichungen angegeben werden. Grundlage für diese Gleichungen sind die Gleichungen G 3-56 bis G 3-61, welche im Fall der der Ionenkonzentrationen umgestellt wurden. Fehlende Konzentrationen der Calcium-, Magnesium- und Sulfationen wurden durch die Gesamtkonzentrationen ersetzt. Des Weiteren ergaben sich folgende Probleme:

- Schätzwerte können nicht allgemein gültig formuliert werden.
- Durch die Schätzwerte ist die Berechnung sehr empfindlich.
- Durch probieren und Kenntnis der Rechenergebnisse können die Schätzwerte zwar eingeschränkt werden, doch dies sollte nicht das Ziel dieses Rechenalgorithmus sein.
- Eine weitere Einschränkung der Schätzwerte durch Nebenbedingungen im Lösungsblock ist unausweichlich, jedoch tritt nur eine minimale Verbesserung des Rechenergebnisses auf.

<u>Analysewerte</u>			
pH := 6.98	Mg := 0.75 [mmol/l]	Cl := 2.5 [mmol/l]	
DIC := 6.68 [mmol/l]	K := 0.15 [mmol/l]	SO4 := 1.2 [mmol/l]	
KS43 := 5.35 [mmol/l]	Na := 2.05 [mmol/l]	NO3 := 0.5 [mmol/l]	
Ca := 3.5 [mmol/l]			
<u>Gesucht</u>			
$H := 10^{-6.98} \cdot 10^3$	CO3_2 := 0.01	mWert := KS43	e zu
$H = 1.047 \times 10^{-4}$ [mmol/l]	CO3_2 = 0.01 [mmol/l]		
$I := 0.5 \cdot (4 \cdot Ca + 4 \cdot Mg + 1 \cdot Na + 1 \cdot K + 1 \cdot NO3 + 4 \cdot SO4 + 1 \cdot Cl)$		I = 13.5 [mmol/l]	
$f := 10^{\frac{-0.5 \cdot I^{0.5}}{1+1.4 \cdot I^{0.5}}}$	f = 0.502		
$SO4Ion := \frac{SO4}{1 + \frac{Ca \cdot f^8}{K5} + \frac{Mg \cdot f^8}{K8}}$	$MgIon := \frac{Mg}{1 + \frac{CO3\_2 \cdot H \cdot f^7}{K2 \cdot K6} + \frac{CO3\_2 \cdot f^8}{K7} + \frac{(SO4Ion) \cdot f^8}{K8}}$		
$CaIon := \frac{Ca}{1 + \frac{CO3\_2 \cdot H \cdot f^7}{K2 \cdot K3} + \frac{CO3\_2 \cdot f^8}{K4} + \frac{(SO4Ion) \cdot f^8}{K5}}$			
$FC1 := 1 + \frac{CaIon \cdot f^4}{K3} + \frac{MgIon \cdot f^4}{K6}$	$FC2 := 1 + \frac{CaIon \cdot f^8}{K4} + \frac{MgIon \cdot f^8}{K7}$		

Abb. D-2: Analysewerte und Definitionen der benötigten Schätzwerte für pH<sub>c</sub>.

In Abbildung D-3 ist das Kernstück des Rechenalgorithmus abgebildet. Hier sind alle Gleichungen abgebildet, welche zur Berechnung des Sättigungs-pH-Werts benötigt werden. Zusammen bilden sie das Gleichungssystem, welches mit Hilfe von Mathcad gelöst werden soll. Mit dem Befehl "Vorgabe" wird das Tool "Lösungsblock aktiviert. Unter diesem Befehl folgen alle Gleichungen und Nebenbedingungen, welche das Gleichungssystem bilden, die sich während der rechnerischen Simulation ändern. Die nachfolgenden Nebenbedingungen sollten vor allem genutzt werden um die Schätzwerte während der Iteration weiter einzuschränken. Weiterhin ist wichtig das die Gleichungen mit Hilfe der "Booleschen Operatoren" (z.B. fettes Gleichheitszeichen) aufgestellt werden.

**Vorgabe**

$$\text{CaIon} \cdot \left( 1 + \frac{\text{CO3\_2} \cdot \text{H} \cdot f^7}{\text{K2} \cdot \text{K3}} + \frac{\text{CO3\_2} \cdot f^8}{\text{K4}} + \frac{\text{SO4Ion} \cdot f^8}{\text{K5}} \right) - \text{Ca} = 0$$

$$\text{MgIon} \cdot \left( 1 + \frac{\text{CO3\_2} \cdot \text{H} \cdot f^7}{\text{K2} \cdot \text{K6}} + \frac{\text{CO3\_2} \cdot f^8}{\text{K7}} + \frac{\text{SO4Ion} \cdot f^8}{\text{K8}} \right) - \text{Mg} = 0$$

$$\text{SO4Ion} \cdot \left( 1 + \frac{\text{CaIon} \cdot f^8}{\text{K5}} + \frac{\text{MgIon} \cdot f^8}{\text{K8}} \right) - \text{SO4} = 0$$

$$1 + \frac{\text{CaIon} \cdot f^4}{\text{K3}} + \frac{\text{MgIon} \cdot f^4}{\text{K6}} - \text{FC1} = 0$$

$$1 + \frac{\text{CaIon} \cdot f^8}{\text{K4}} + \frac{\text{MgIon} \cdot f^8}{\text{K7}} - \text{FC2} = 0$$

$$\text{CO3\_2} \cdot \left( \frac{\text{H}^2 \cdot f^4}{\text{K1} \cdot \text{K2}} + \frac{\text{H} \cdot \text{FC1} \cdot f^3}{\text{K2}} + \text{FC2} \right) - \text{DIC} = 0$$

**$\log(\text{CaIon}) + \log(\text{CO3\_2}) - \text{LK10} + 8 \cdot \log(f) = 0$**  Hauptbedingung für die Calcitsättigung.

$$0.5 \cdot (4 \cdot \text{Ca} + 4 \cdot \text{Mg} + 1 \cdot \text{Na} + 1 \cdot \text{K} + 1 \cdot \text{NO3} + 4 \cdot \text{SO4} + 1 \cdot \text{Cl}) - \text{I} = 0$$

$$\frac{-0.5 \cdot 1^{0.5}}{10^{1+1.4 \cdot 1^{0.5}}} - f = 0$$

$$\text{DIC} \cdot \frac{\frac{2 \cdot \text{FC2} \cdot \text{K1} \cdot \text{K2}}{f^4} + \frac{\text{H} \cdot \text{FC1} \cdot \text{K1}}{f^1}}{\text{H}^2 + \frac{\text{H} \cdot \text{K1} \cdot \text{FC1}}{f^1} + \frac{\text{FC2} \cdot \text{K1} \cdot \text{K2}}{f^4}} + \frac{\text{H} \cdot f^0}{\text{K9}} + \text{H} - \text{mWert} = 0$$

Abb. D-3: Das Gleichungssystem nach dem Rechenverfahren C 10-R3 ergibt und mit Hilfe von Mathcad gelöst werden soll.

In der nächsten Abbildung D-4 ist die Einschränkung der Schätzwerte durch Nebenbedingungen abgebildet. Dabei sollte man sich an Schätzwerte, Analysewerte und den Grundlagen aus Kapitel 2.5 orientieren. Die Einschränkung des DIC-, Ca-, CO3\_2-, I- und m-Werts war nur durch Kenntnis der Rechenergebnisse möglich. Ohne diese Anpassung ergab sich bei allen Rechnungen eine negative Wasserstoff-Ionenkonzentration. Das Ungleichheitszeichen resultiert aus der Zugabe bzw. Entnahme an Calciumcarbonat. In diesem Fall war das Beispielwasser calcitlösend und diese Werte hätten sich in Folge der Simulation vergrößert.

DIC > 6.68	Ca > 3.5	I > 13.5
mWert > 5.35	CO3_2 > 0	0 < f ≤ 1
H = 10 <sup>-6.98</sup> · 10 <sup>3</sup>		

Abb. D-4: Nebenbedingungen für Schätzwerte zum Lösen des Gleichungssystems.

In der Abbildung D-5 ist die Lösung des Gleichungssystems dargestellt. Damit Mathcad das Gleichungssystem löst, gibt es zwei Befehle die am Ende des "Lösungsblock" stehen müssen. Zum einen der Befehl "suchen" und zum Anderen "minfehl". Wenn Mathcad das Gleichungssystem eindeutig lösen kann, kann man "suchen" verwenden. Dann liegt das Ergebnis innerhalb der vordefinierten Toleranzbereiche TOL und CTOL. Beide Werte können unter dem Reiter "Rechnen" → "Optionen" manipuliert werden. Wenn Mathcad das Gleichungssystem innerhalb dieser Toleranzen nicht lösen kann, muss der Befehl "minfehl" verwendet werden. Im Zuge dieser Untersuchung war dies der Fall. Demzufolge berechnet Mathcad das Gleichungssystem nur mit dem kleinsten Fehler. Dabei ergaben sich folgende Probleme:

- Durch die Lösung mit „minfehl“ ist das größte Problem, dass die Hauptbedingung  $S_I = 0$  nicht erfüllt wird. Dadurch werden andere Schätzwerte nicht korrekt berechnet und das Ergebnis muss zwangsläufig falsch sein.
- Durch Anpassungen der Schätzwerte und der Nebenbedingungen konnte die Abweichung auf ein Minimum reduziert werden. Durch Manipulation der Toleranzbereiche TOL und CTOL kam es zu keiner Verbesserung und der Befehl „suchen“ war trotzdem nicht anwendbar.
- Wie zu erkennen ist, wurden jedoch selbst die Nebenbedingungen (siehe dazu Werte von DIC-, Ca, CO3\_2, I und m-Wert) nicht erfüllt.

```

(mWert)
  H
  Ca
  FC2
  FC1
  f
  I
  CO3_2 := minfehl(mWert,H,Ca,FC2,FC1,f,I,CO3_2,Calon,DIC,Mg,MgIon,SO4,SO4Ion)
  Calon
  DIC
  Mg
  MgIon
  SO4
  (SO4Ion)

H = 5.235 × 10-5
pHC := -log(H · 10-3)    pHC = 7.281    Ergebnis sollte sein: pHC=7.07
I = 3.375    sollte 14.95 sein    f = 0.251

log(Calon) + log(CO3_2) - LK10 + 8 · log(f) = 1.246

DIC = 3.34                mWert = 1.337
Ca = 0.875                SO4 = 0.3
Calon = 0.871            SO4Ion = 0.598
CO3_2 = 5 × 10-3        Mg = 0.188
                        MgIon = 0.374

```

Abb. D-5: Auswertung des Gleichungssystems aus C 10-R3 mit Hilfe des Befehls „minfehl“.

Bei dem Versuch andere Berechnungsbeispiele zu verwenden, traten die gleichen Probleme auf. Erst durch Kenntnis der Rechenergebnisse war es überhaupt möglich Anpassungen vorzunehmen, welche halbwegs sinnvolle Ergebnisse lieferten. Ohne Anpassungen trat stets eine negative Wasserstoff-Ionenkonzentration auf.

## Anhang E: Untersuchungen zum Sättigungs-pH-Wert

In den folgenden Abbildungen sind Mathcad-Arbeitsblätter aufgeführt mit deren Hilfe Daten und Diagramme für Kapitel 4.1 ermittelt wurden.

### Temperaturabhängigkeit

In Abbildung E-1 ist die Berechnungsformel für die Ermittlung von Daten des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Durch den Befehl „0,1...100“ werden die Werte für eine Temperatur von 0 bis 100°C in 1er Schritten berechnet.

$$\begin{aligned}
 &T := 0,1..100 \text{ (in } ^\circ\text{C)} \quad K_{S43} := 2.45 \text{ (in mmol/l)} \quad C_a := 1.22 \text{ (in mmol/l)} \\
 &\chi := 32 \text{ (in mS/m)} \quad HCO_3 := K_{S43} \\
 &K_{10}(T) := -8.481 - 522.3 \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \\
 &K_{2}(T) := -10.329 + 780.9 \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \\
 &pH_L(T) := -5 \left[ \frac{-0.5 \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5}}{1 + 1.4 \left( \frac{\chi}{6200} \right)^{0.5}} \right] + \left[ -8.481 - 522.3 \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \right] \\
 &\quad - \left[ -10.329 + 780.9 \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \right] - \log(HCO_3 \cdot 10^{-3}) - \log(C_a \cdot 10^{-3})
 \end{aligned}$$

Abb. E-1: Berechnungsgleichung für  $pH_L$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung E-2 sind das daraus resultierende Diagramm und eine Tabelle der Ergebnisse dargestellt. Durch die Definition des Temperaturbereichs ergeben sich 100 Werte für  $pH_L$ . Mit Hilfe dieser Werte wurde daraufhin das folgende Diagramm erstellt.

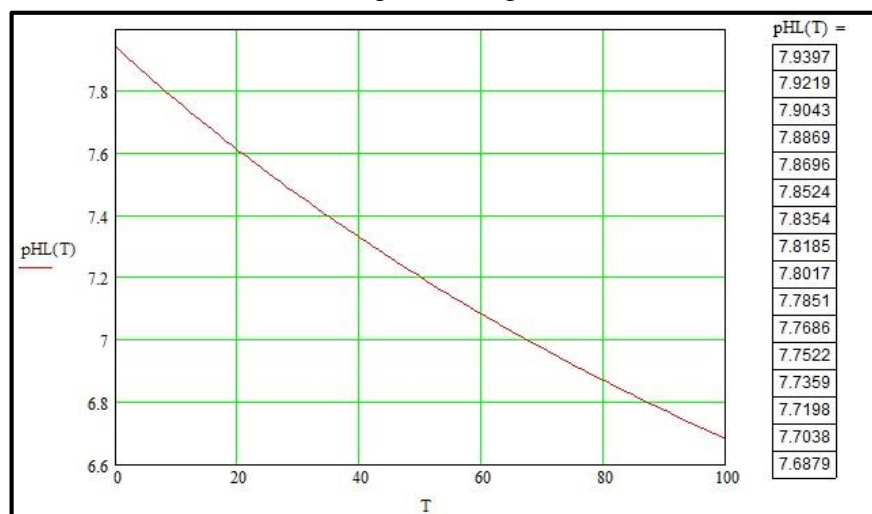


Abb. E-2: Ergebnisse der Berechnung von  $pH_L(T)$ .

Durch das Mathcad-Arbeitsblatt aus den Abbildungen E-1 und E-2 wurden die Werte des Sättigungs-pH-Werts  $\text{pH}_L$  für das Diagramm aus Abbildung 4-2 errechnet.

In der nächsten Abbildung E-3 ist die Kurve der Regression von Abb. 4-2 aus Kapitel 4.1 graphisch dargestellt. Dadurch waren Betrachtungen des Kurvenverlaufs außerhalb des Definitionsbereichs und eine Kontrolle möglich.

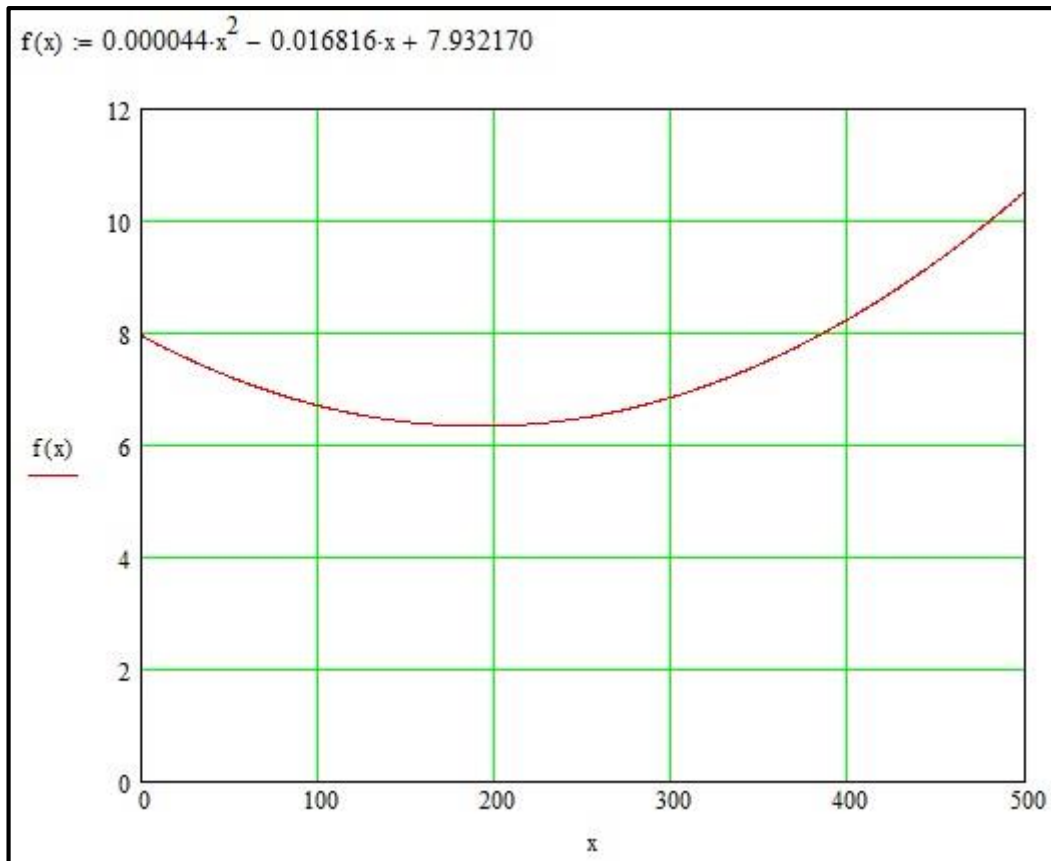


Abb. E-3: Darstellung der Regressionskurve von  $\text{pH}_L(T)$ .

### Abhängigkeit von Q, Ionenstärke und Hydrogencarbonat

In der folgenden Abbildung E-4 befindet sich das Mathcad-Arbeitsblatt, mit dessen Hilfe die Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  von Q, Ionenstärke und Hydrogencarbonat untersucht und ausgewertet wurde. Auf dieser Grundlage wurden die Diagramme aus den Abbildungen 4-3, 4-4 und 4-5 erstellt.

$$T := 25$$
$$K10 := -8.481 - 522.3 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$
$$K2 := -10.329 + 780.9 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right)$$

Analysewerte

Ca := 3.5	[mmol/l]	Mg := 0.75	[mmol/l]	Cl := 2.5	[mmol/l]
	[mmol/l]	Na := 2.05	[mmol/l]	SO4 := 1.2	[mmol/l]
		K := 0.15	[mmol/l]	NO3 := 0.5	[mmol/l]

$$I := 0.5 \cdot (4 \cdot Ca + 4 \cdot Mg + 1 \cdot Na + 1 \cdot K + 1 \cdot NO3 + 4 \cdot SO4 + 1 \cdot Cl) \quad I = 13.5$$

pHL in Abhängigkeit von Q

$$pHL(Q) := Q + \frac{K10}{K2}$$

pHL in Abhängigkeit von Hydrogencarbonat

$$pHL(HCO3) := -5 \cdot \left[ \frac{-0.5 \cdot (I)^{0.5}}{1 + 1.4 \cdot (I)^{0.5}} \right] - \log(HCO3 \cdot 10^{-3}) - \log(Ca \cdot 10^{-3}) + \frac{K10}{K2}$$

pHL in Abhängigkeit von der Ionenstärke

$$HCO3 := 5.35$$
$$pHL(X) := -5 \cdot \left[ \frac{-0.5 \cdot (X)^{0.5}}{1 + 1.4 \cdot (X)^{0.5}} \right] - \log(HCO3 \cdot 10^{-3}) - \log(Ca \cdot 10^{-3}) + \frac{K10}{K2}$$

Abb. E-4: Berechnungsgleichungen für  $pH_L$  in Abhängigkeit von Q, Ionenstärke und Hydrogencarbonat.



## Abhängigkeit von Calcit

In der folgenden Abbildung E-5 befindet sich das Mathcad-Arbeitsblatt mit dessen Hilfe die Abhängigkeit des Sättigungs-pH-Werts  $pH_L$  von Calcit untersucht und ausgewertet wurde. Auf dieser Grundlage wurde das Diagramm aus der Abbildung 4-6 erstellt.

$$T := 10$$
$$LK2 := -10.329 + 780.9 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 15.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \quad K2 := 10^{LK2} \cdot 10^3$$
$$LK10 := -8.481 - 522.3 \cdot \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15 + T} \right) - 14.1 \cdot \left( \ln \left( \frac{273.15 + T}{298.15} \right) + \frac{298.15}{273.15 + T} - 1 \right) \quad K10 := 10^{LK10} \cdot 10^3$$

Analysewerte

Ca := 0,1..10	[mmol/l]	Mg := 0.75	[mmol/l]	Cl := 2.5	[mmol/l]
HCO3 := 0,0.1..9	[mmol/l]	K := 0.15	[mmol/l]	SO4 := 1.2	[mmol/l]
		Na := 2.05	[mmol/l]	NO3 := 0.5	[mmol/l]

Ionenstärke

$$I(\text{Ca}) := 0.5 \cdot (4 \cdot \text{Ca} + 4 \cdot \text{Mg} + 1 \cdot \text{Na} + 1 \cdot \text{K} + 1 \cdot \text{NO}_3 + 4 \cdot \text{SO}_4 + 1 \cdot \text{Cl})$$

Berechnungsgleichung

$$pHL(\text{Ca}, \text{HCO}_3) := -5 \cdot \left[ \frac{-0.5 \cdot (I(\text{Ca}))^{0.5}}{1 + 1.4 \cdot (I(\text{Ca}))^{0.5}} \right] + K10 - K2 - \log(\text{HCO}_3 \cdot 10^{-3}) - \log(\text{Ca} \cdot 10^{-3})$$

Abb. E-5: Berechnungsgleichung für  $pH_L$  in Abhängigkeit von Calcit.

## Anhang F: Untersuchungen zur Sättigungskonzentration von CO<sub>2</sub>

In den folgenden Abbildungen sind Mathcad-Arbeitsblätter aufgeführt, mit deren Hilfe Daten für Kapitel 4.2 ermittelt wurden.

### Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ermittlung von Daten für die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid  $c(\text{CO}_{2,\text{GL}})$  ist äquivalent zum Sättigungs-pH-Wert in Abbildung E-1 in Anhang E aufgebaut. Auch hier wurden Daten im Temperaturbereich von 0 bis 100°C errechnet und die Ergebnisse in einem Diagramm dargestellt. Die Berechnungen zur Temperaturabhängigkeit und die Auswertung sind in folgender Abbildung F-1 dargestellt. Mit Hilfe dieser Daten wurde das Diagramm aus der Abbildung 4-8 erstellt.

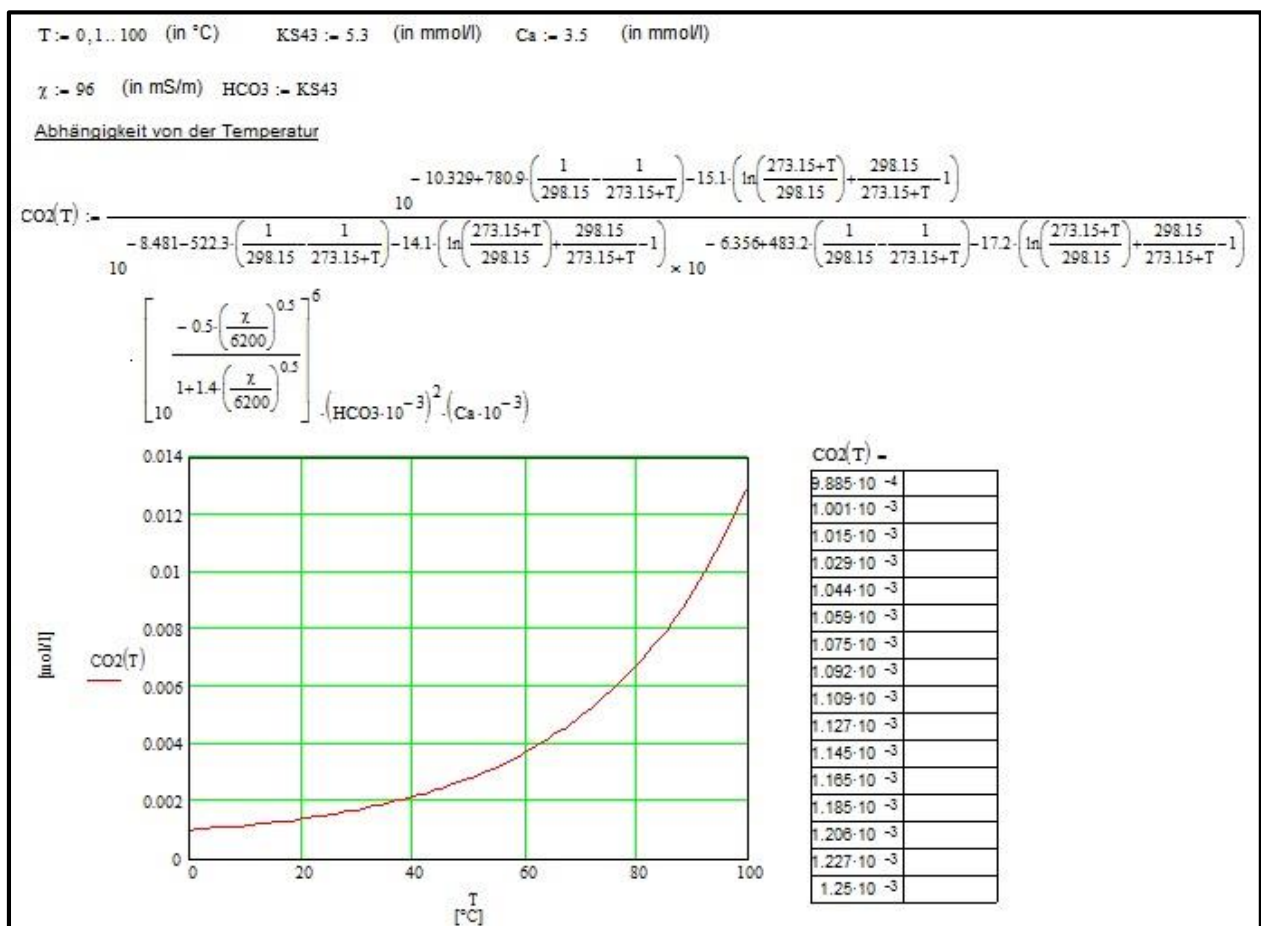


Abb. F-1: Berechnungsgleichung und Auswertung für  $c(\text{CO}_{2,\text{GL}})$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

## Abhängigkeit von Calcit

Im Gegensatz zum Sättigungs-pH-Wert  $pH_L$  wurde sich bei der Betrachtung zur Abhängigkeit der Sättigungskonzentration  $c(\text{CO}_{2, \text{GL}})$  von Calcit auf die Konzentration des Hydrogencarbonats beschränkt, da diese Betrachtung die Tendenz der Abhängigkeit ausreichend darstellt. Es wurde ein Konzentrationsbereich von 0 bis 10 mmol/l gewählt. Mit Hilfe dieser berechneten Daten wurde das Diagramm aus Abbildung 4-9 erstellt.

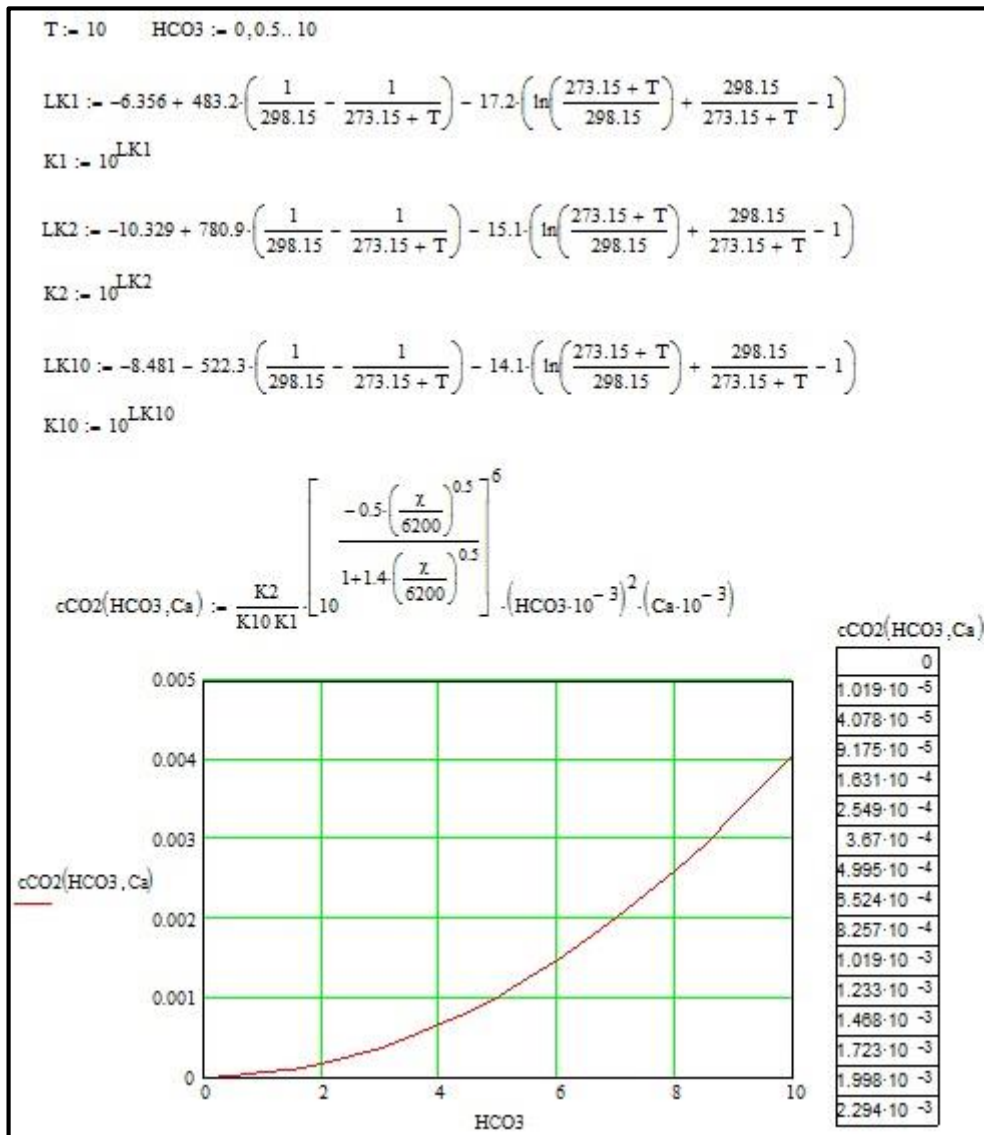


Abb. F-2: Berechnungsgleichung und Auswertung für  $c(\text{CO}_{2, \text{GL}})$  in Abhängigkeit von Calcit.

## Quellenverzeichnis

- [1] **Höll, Karl:** *Wasser: Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung*, Walter de Gruyter, 2002
- [2] **Pfeiffer, W.:** *Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht in der Trinkwasserversorgung*, Hochschule Wismar, 2005
- [3] **Hancke, Klaus; Wilhelm Stefan:** *Wasseraufbereitung - Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, Springer Verlag, 2003
- [4] **Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe:** *Grundwasser*, Internet: [http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser\\_node.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser_node.html), Letzter Zugriff: 25.05.2015
- [5] **Keppner, Lutz; Kirschbaum, Bernd:** *Grundwasser in Deutschland*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2008
- [6] **Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg:** *Neues aus dem Grundwasserüberwachungsprogem*, Internet: [http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/pdf/JT10-Neues\\_aus\\_dem%20Grundwasserueberwachungsprogramm\\_Barufke.pdf](http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/pdf/JT10-Neues_aus_dem%20Grundwasserueberwachungsprogramm_Barufke.pdf), Letzter Zugriff 25.05.2015
- [7] **Hütter, A. Leonhard:** *Wasser und Wasseruntersuchung*, Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, 1995
- [8] **Rohmann, U:** *Grundlagen des „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts*. In: *Wasserchemie für Ingenieure*, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1993
- [9] **Mortimer, Charles E.; Müller, Ulrich:** *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, 2007
- [10] **Georg-August-Universität Göttingen:** *Grundlagen Chemischer Reaktionen*, Internet: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/2195>, Letzter Zugriff: 26.05.2015
- [11] **Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie:** *Das Massenwirkungsgesetz und die Gleichgewichtskonstante*, Internet: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/mwg/inhalt1.htm>, Letzter Zugriff: 26.05.2015
- [12] **Wikipedia:** *Chemisches Gleichgewicht*, Internet: [https://de.wikipedia.org/wiki/Chemisches\\_Gleichgewicht](https://de.wikipedia.org/wiki/Chemisches_Gleichgewicht), Letzter Zugriff: 26.05.15
- [13] **Lorenz, Klaus:** *Vorlesungsskript Versorgungstechnik*, Hochschule Anhalt - Fachbereich Biowissenschaften und Prozesstechnik, Lehrstuhl Versorgungstechnik, 2008
- [14] **TestAS:** *Naturwissenschaftliche Sachverhalte analysieren*, Internet: [https://www.testas.de/de/test\\_mathinat2\\_b2.htm](https://www.testas.de/de/test_mathinat2_b2.htm), Letzter Zugriff: 26.05.2015
- [15] Internet: <http://chemiewissen.de/tl/Calciumcarbonat.htm>, Letzter Zugriff: 26.05.1015
- [16] **Wikipedia:** *Säure-Base-Konzepte*, Internet: <https://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4ure-Base-Konzepte>, Letzter Zugriff: 26.05.2015
- [17] **Spektrum:** *Kompaktlexikon der Biologie – Hydratation*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2011, Internet: <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/hydratation/5730>, Letzter Zugriff: 26.05.2015
- [18] **Atkins, Peter W.; Paula, Julio de:** *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, 2006
- [19] **Nilges, Tom:** *Vorlesungsskript Chemie*, Universität Münster, 2006
- [20] **Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz:** *Bodenschutz ALEX-Infor4mationsblatt 23*, Mainz, 2011

- [21] **Briefert, Claus:** *Umweltchemie*, Wiley-VCH Verlag, 1997
- [22] **Lenné-Schulen:** *Entsäuerung nach der Trinkwasserverordnung*, Wasserwerk Potsdam, Internet: <http://www.lenne-schule.de/fachb/Wasserwerk/index.asp?wahl=16>, Letzter Zugriff: 04.08.2015
- [23] **DIN 38404-10:1995-04:** *Calcitsättigung eines Wassers (C 10)*, Beuth Verlag, 1995
- [24] **Mutschmann, J; Stimmelmayr, F:** *Taschenbuch der Wasserversorgung*, Vieweg+Teubner Verlag, 2011
- [25] **E-Mail Schriftverkehr,** *Betreff: Diplomarbeit – Berechnung Sättigungs-pH-Werte*, Dr. Klaus Johannsen vom 09.07.2015, TU Hamburg-Harburg
- [26] **Wisotzky, Frank:** *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und Hydrogeochemische Modellierung*, Springer Verlag, 2011

## Hilfsmittel

A	Mathcad 2000 Professional	Erstellung der Mathcad-Arbeitsblätter zur Berechnung der Sättigungs-pH-Werte und der Sättigungskonzentrationen an Kohlenstoffdioxid (siehe Anhänge A bis F)
B	Microsoft Excel 2013	Zusammenstellung und Auswertung von Daten (Kapitel 4)

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass ich die Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Das bearbeitete Thema wurde nicht schon früher im Rahmen einer anderen Arbeit behandelt und/oder anderswo als Prüfungsarbeit eingereicht.

Magdeburg, 13.08.2015, Daniel Beckmann