

MITTEILUNGEN

DER

GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT

IN WIEN

XXV. Jahrgang

1932.

Die Theorien über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes als Grundlage für das Verständnis der Bildung der Kalksteine.

Ein Kapitel aus der physikalischen Chemie, für Geologen und
Hydrologen dargestellt.

Von **Julius Pia** (Naturhistorisches Museum, Wien.)

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
1. Ältere Arbeiten	6
Kalziumbikarbonat	6
Schloesing	7
Vater	8
Van't Hoff	10
Treadwell und Reuter	13
2. Die Anwendung der Dissoziationstheorie auf die Löslichkeit des Kalziumkarbonates	14
a) Allgemeines	14
Ionenprodukt	14
Thermische Dissoziation	14
Elektrolytische Dissoziation	16
Änderung der Löslichkeit durch Zusätze	18
b) Das Verhalten der Kohlensäure in der Lö- sung	23
Kohlensäure	24
Konzentration der Wasserstoffionen	27
Dissoziation eines Bikarbonates	30
Löslichkeit des Kohlendioxydes nach Buch	33
CO ₂ in reinem Wasser	39
c) Das Verhalten des Kalziumkarbonates in der Lösung	40
Johnston	41
Bäckström	51
Osaka	52
Klinke	55
Michaelis	55
Kalziumbikarbonat	57
Fällung von Kalk	58

3. Die Anwendung der Aktivitätstheorie auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes	Seite 61
Verwendete Symbole	66
a) Die Versuche von Hastings, Murray und Sendroy	68
Dissoziationskonstanten der Kohlensäure	68
Löslichkeit des Kalziumkarbonates	72
Aktivitätsfaktor der Kalziumionen	78
b) Das Verhalten der Kohlensäure im Meerwasser nach Buch	79
Ermittlung von K_1' und K_2'	81
Berechnung der Molekül- und Ionenarten der Kohlensäure im Meerwasser	87
Schriftenverzeichnis	89

Es dürfte wenige naturwissenschaftliche Einzelfragen geben, die nach so vielen Seiten hin mit besonders wichtigen anderen Problemen zusammenhängen, wie die Frage nach der Löslichkeit des Kalziumkarbonates. Ihre Beantwortung ist die Grundlage für das Verständnis der Knochen- und Schalenbildung in der Biologie, der Kalksteinbildung, der Dolomitisierung usw. in der Geologie. In der Mineralogie ist das Kalziumkarbonat wohl das bekannteste Beispiel für die Erscheinung des Dimorphismus. In der Chemie ist ein wesentlicher Teil der Vorstellungen über das Verhalten schwer löslicher Salze an ihm gewonnen worden. In der Limnologie und Ozeanographie liefert es einige der wichtigsten Merkmale der Gewässer, wie die Alkalinität und die Härte. Man sollte deshalb meinen, daß die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes gut untersucht ist und daß die Ergebnisse dieser Untersuchungen allgemein bekannt sind. Beides ist unrichtig. Wir sind noch immer weit entfernt von einer ausreichenden Kenntnis dieser Löslichkeit, besonders, wenn das Kalziumkarbonat mit anderen Stoffen zusammen in einer Lösung auftritt. Andererseits findet man in den Lehrbüchern der Geologie und verwandter Wissenschaften auch heute noch ganz veraltete theoretische Ausdrucksweisen, die kein genaueres Verständnis gestatten. Steusloff glaubte noch 1905 (S. 162), also nach dem Erscheinen der Arbeiten von Vater, Bodländer usw., daß warmes, mit Kohlenoxyd gesättigtes Wasser mehr Kalk löst, als kaltes. Ehrenberg (1922, S. 577) nimmt im Boden Löslichkeiten des Kalziumkarbonates an, die nur bei Atmosphärendruck des Kohlendioxydes möglich sind. Klähn (1925 b, S. 735 ff.) untersucht den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit des Kohlendioxydes in einem Laboratorium, in dem

ständig eine offene Gasflamme brennt, ohne etwas gegen die Wirkung des steigenden Kohlendioxyddruckes vorzukehren. Er glaubt, daß das Kohlendioxyd aus einer Lösung, die mit der Atmosphäre in Berührung steht, vollständig entweichen kann (S. 773 und 806) und daß in einem solchen kohlendioxydfreien Wasser 170 bis 190 mg CaCO_3 und 110 bis 120 mg MgCO_3 löslich sind (1926 a, S. 392). Dollfus behauptet noch 1926, daß das Beimengen kohlensäurehaltigen Wassers zu einer Kalziumkarbonatlösung eine Fällung hervorruft. Lipman (1924, S. 190) stellt sich vor, daß das Kohlendioxyd aus den tieferen Teilen des Meeres durch den hydrostatischen Druck ausgepreßt wird und daß deshalb Kalk ausgeschieden wird. Diese Aufzählung ließe sich beliebig verlängern. Ich habe absichtlich eine Reihe von Forschern, deren wissenschaftliche Stellung anerkannt ist, mit Namen genannt, um zu zeigen, daß es sich nicht um persönliche Unzulänglichkeiten der betreffenden Verfasser handelt, sondern vielmehr um allgemeine Mißstände in der Zusammenarbeit der einzelnen Zweige der Naturwissenschaft.

Recht auffallend und vielfach störend ist der geringe Wert, der in den chemischen und limnologischen Arbeiten auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gelegt wird. Die Konzentrationen der Lösungen sind bald auf Einheiten der Lösung, bald auf solche des Lösungsmittels bezogen. Der Kohlendioxydgehalt wird teils in Gramm, teils in Kubikzentimetern, teils durch die Spannung ausgedrückt, nicht selten sogar in derselben Arbeit. Die Spannung wird in Atmosphären, in Zehntausendstel Atmosphären oder in Millimetern Quecksilber angegeben. Sogar der Absorptionskoeffizient wird nicht immer auf dieselbe Volumeinheit bezogen (Buch, 1932, S. 10). Für die Alkalinität führt Rupp in (1910, S. 283) nicht weniger als sieben verschiedene Maße an. Die meisten von diesen haben heute nur mehr geschichtliche Bedeutung, aber jetzt noch laufen Angaben in Äquivalenten, Milliäquivalenten und noch kleineren Einheiten nebeneinander. Man sollte doch glauben, daß es möglich sein müßte, sich gelegentlich eines Kongresses auf bestimmte Maße festzulegen, und zwar zweckmäßigerweise wohl auf die ganzen Einheiten, Atmosphären, Äquivalente usw. Es ist gewiß weniger störend, wenn man bei der Rechnung eine Potenz von 10 mitschleppt, als wenn man sich bei jeder Arbeit erst überzeugen muß, in welchen Einheiten der

Verfasser rechnet, und wenn man die Ergebnisse verschiedener Arbeiten nicht unmittelbar vergleichen kann.

Temperatur, Kohlendioxydgehalt und Kalkgehalt werden — wenn überhaupt für dieselben Beobachtungsreihen — meist in getrennten Tabellen angeführt, obwohl sie unbedingt vereinigt werden müssen, wenn man den chemischen Zustand der Lösung erfassen will. So gut wie nie begegnet man Versuchen, den Sättigungsgrad des Wassers an Kalziumkarbonat mit Berücksichtigung der Lösungsbedingungen für den einzelnen Fall zu ermitteln, selbst so weit sie tatsächlich gemessen wurden. Die Folge davon war, daß ich sehr viele im Schrifttum gegebene Tabellen mehr oder weniger umformen mußte, bevor aus ihnen eine Auskunft über unsere Fragen abzulesen war.

In der Zusammenarbeit der Chemiker mit den Limnologen und Geologen zeigen sich begreiflicherweise ganz dieselben Schwierigkeiten, wie etwa in der der Zoologen und Botaniker mit den Paläontologen. Sie treten überall dort auf, wo eine Wissenschaft mit selbständigen Aufgaben gleichzeitig „Hilfswissenschaft“ für eine andere ist. Der Paläontologe findet vielfach gerade über jene Fragen im zoologischen Schrifttum keine Auskunft, die für ihn besonders wichtig wären; und ist gezwungen, diese Vorarbeiten erst selbst zu leisten. Die neuere paläobiologische Literatur bietet auf Schritt und Tritt Beispiele dafür, aber auch in der beschreibenden Osteologie usw. mangeln sie nicht. Es ist nur natürlich, daß jeder Fachgelehrte sich vorwiegend jenen Fragen zuwendet, die schon innerhalb seines eigenen Gesichtskreises allgemeine Ergebnisse liefern, nicht jenen, die erst in ihrer Anwendung auf ihm fern Liegendes, oft kaum Bekanntes, von Bedeutung sind. Dazu kommt, daß gerade diese letzteren Untersuchungen nicht selten die mühsameren und weniger anregenden sind. Für das Verhältnis der Chemie zur Geologie gilt sicher vielfach dasselbe, was Michaelis (1927, S. 73) über ihre Anwendung auf die Physiologie sagt: Die genaue Kenntnis von Konstanten ist viel wichtiger als Hypothesen. Sicherlich ist aber auch die genaue Bestimmung der Konstanten viel weniger unterhaltend, als der Aufbau von Hypothesen. Vielleicht könnten meine Arbeiten hier anregend wirken, indem sie den Chemikern zeigen, welches denn eigentlich die Fragen sind, für die ihre so mühevolle Mitarbeit benötigt wird.

Als eine besondere Erschwerung habe ich es empfunden, daß die Verfasser chemischer Arbeiten sich mit abweichenden Ansichten viel zu wenig auseinandersetzen. Weder Johnston noch Buch haben die älteren Darstellungen, zum Beispiel die von Rupp in, ausführlich widerlegt. Freilich sind solche Widerlegungen nicht angenehm zu schreiben. Sie ersparen aber dem Leser die sehr große Arbeit, sich immer erst klar darüber zu werden, ob der spätere Forscher die früheren Ergebnisse durch bessere ersetzen wollte oder nur nicht gekannt hat.

Angesichts dieser Verhältnisse wurde es für mich im Laufe meiner anderen Untersuchungen notwendig, einmal einen Überblick über den wirklichen gegenwärtigen Stand der Kenntnis von der Löslichkeit und Fällung des Kalziumkarbonates zu gewinnen. Die Ergebnisse meiner Literaturstudien, Berechnungen und Beobachtungen werden demnächst in mehreren größeren Arbeiten veröffentlicht werden, von denen ich hoffe, daß sie meinen engeren und weiteren Fachgenossen manche Mühe und vielleicht auch hier und da einen Irrweg ersparen (vergl. Schriftenverzeichnis.)

Es muß wohl irgendwie in meiner Gesamteinstellung zur Naturwissenschaft begründet sein, daß ich immer wieder auf solche gefährliche Grenzgebiete gedrängt werde. Vielleicht darf ich hoffen, daß die persönlichen Nachteile, die daraus für mich erwachsen, durch einen gewissen Nutzen für den Fortschritt der Forschung ausgeglichen werden könnten. Denn in zwei Beziehungen wird der Geologe dem Chemiker bei der Darstellung dieses ganzen Fragenkreises eben doch überlegen sein: Dem Chemiker kann er — wie ja schon erwähnt — besser erklären, worauf es nun zunächst ankommt. Seinen engeren Fachgenossen gegenüber kann aber er — wie ich wenigstens hoffe — besser abschätzen, was als bekannt vorausgesetzt werden darf und was eine nähere Erörterung erfordert.

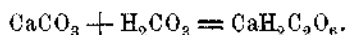
Als eine Einleitung in die mit bestimmten limnologischen, geologischen und biologischen Fragengruppen befaßten Arbeiten mögen die folgenden Zeilen angesehen werden, die die theoretischen Grundvorstellungen über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes behandeln. Ich habe dabei eine in großen Zügen geschichtliche Anordnung gewählt. Es bietet an sich stets einen großen Reiz, die Entwicklung der theoretischen Ansichten an einem solchen Einzelbeispiel zu verfolgen. Es ist aber — so

hoffe ich — auch ein Vorteil der gewählten Darstellungsweise, daß sie vom Einfacheren und allgemein Bekannten zum Schwierigeren fortschreitet, das besonders denjenigen meiner engeren Fachgenossen, deren Studentenjahre schon weiter zurückliegen, nicht so geläufig sein dürfte.

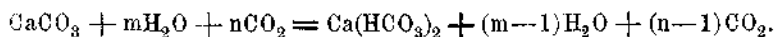
Einen geschichtlichen Überblick über die Erforschung der Löslichkeit des Kohlendioxydes und der Karbonate im Meer gibt Buch (1917, S. 9 bis 16). Sie ergänzt meine Ausführungen in manchen wichtigen Punkten. Unter den Werken allgemein physikalisch-chemischen Inhaltes, die ich für die folgenden Abschnitte besonders benützt habe, nenne ich die von Rothmund (1907), Walker (1914), Michaelis (1927), Lewis und Randall (1927) und Ulich (1930).

1. Ältere Arbeiten.

Die einfachste und immer noch oft wiedergegebene Vorstellung, die zu erklären sucht, wieso der kohlensaure Kalk in kohlendioxydhältigem Wasser viel löslicher ist, als in kohlendioxydfreiem, ist etwa folgende: CaCO_3 ist als solches nur sehr wenig löslich. Kommt es aber mit Kohlensäure zusammen, so wird es in das etwa zehnmal löslichere **Kalziumbikarbonat** verwandelt:



Statt dessen schreibt man in dem Bestreben, eine Struktur des Moleküles auszudrücken, auch $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oder $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ oder $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{CO}_2$. Etwas vollständiger ist die Formel, die im Anschluß an Tillmans und Heublein (1912, S. 671), Minder (1923, S. 23), Münichsdorfer (1927, S. 67) und andere verwenden. Sie lautet mit geringer Abänderung:



Es wird dadurch angedeutet, daß nicht alles CO_2 und H_2O zur Bildung des Bikarbonates verbraucht werden kann. Beim Wasser ist dies wohl selbstverständlich. Um den Bestand des Bikarbonates zu ermöglichen, ist aber auch ein Überschuß an CO_2 erforderlich.

Vielfach nahm man an, daß die Umwandlung des Monokarbonates vollständig sei, daß also in Gegenwart von freiem CO_2 gar kein CaCO_3 in Lösung vorhanden sein könne (besonders entschieden Schäperclaus, 1926, S. 74, 75).

Ein gewisses allgemeines Verständnis für die Erscheinungen der Lösung und Fällung des Kalziumkarbonates vermittelt diese einfache Vorstellung sicherlich. Für ein genaueres Eindringen ist sie aber nicht geeignet. Insbesondere ist auch, wie wir gleich näher sehen werden, die Annahme nicht haltbar, daß in den Lösungen nur einer oder zwei der drei Stoffe Kohlensäure, Kalziumkarbonat und Kalziumbikarbonat vorhanden sein können. So ferne man überhaupt mit dem Auftreten der undissoziierten Verbindungen in den Lösungen rechnet, müssen immer alle drei angenommen werden, wenn Gleichgewicht herrschen soll.

Die ersten Arbeiten, die für die Frage der Löslichkeit des Kalziumkarbonates eingehender zu berücksichtigen sind und auf deren sehr sorgfältige Messungen noch heute öfter zurückgegangen wird, sind die von Schloesing (1872; ausführlicher Auszug bei Leitmeier, 1912, S. 308). Schloesing stellt sich (1872 a, S. 1555 und 56) vor, daß in der Lösung der saure kohlensaure Kalk (das Bikarbonat), der neutrale kohlensaure Kalk (das Monokarbonat) und das Kohlendioxyd vorhanden seien, daß ferner die Löslichkeit des zweiten und dritten Stoffes durch die Anwesenheit des ersten nicht wesentlich geändert werde. Durch Versuchsreihen prüft Schloesing diese Vermutung. In der Tat stimmen die berechneten Werte mit den gefundenen sehr gut überein. Die Menge des gebildeten Bikarbonates hängt von dem Teildruck des Kohlendioxydes in der Atmosphäre und von der Temperatur ab. In der 2. Arbeit (1872 b) gelangt Schloesing zu dem Schluß, daß die Menge des gelösten Bikarbonates die Glieder einer geometrischen Reihe durchläuft, wenn die Kohlendioxydspannung den Gliedern einer ebenso gebauten Reihe, jedoch mit anderem Anfangsglied und anderem (größerem) Quotienten entspricht und die Temperatur gleich bleibt. Die Spannung wäre $x = ar^{\alpha}$, das Bikarbonat $y = bs^{\alpha}$. Durch Umformung und Zusammenfassen der komplizierten sich ergebenden Ausdrücke zu zwei Konstanten erhält er

$$x^m = ky.$$

Darin ist x = der Teildruck des Kohlendioxydes, ausgedrückt in Atmosphären,

y = die Menge neutralen Karbonates, die dem gelösten Bikarbonat entspricht, das heißt die Gesamtmenge des im Ver-

such gefundenen Karbonates, vermindert um die in reinem Wasser lösliche Menge, ausgedrückt in Grammen je Liter.

m und k sind zwei Konstante.

(Die kurze Erläuterung der Rechnung — S. 71 — scheint einen Schreibfehler zu enthalten. Es muß wohl heißen „en éliminent α “, statt „log α “, da log α gar nicht vorkommt, wenn man die Rechnung ausführt.)

Aus seinen Versuchen erhielt Schloesing:

$$m = 0.37866, \quad k = 0.92128, \quad \text{daher} \\ x^{0.37866} = 0.92128 y.$$

Um die Gültigkeit der gewonnenen Regel zu prüfen, berechnet der Verfasser aus den verschiedenen in den Versuchen gefundenen Werten x die entsprechenden Größen y und vergleicht sie mit den empirisch erhaltenen. Gewisse untergeordnete Abweichungen zwischen beiden Reihen führt er darauf zurück, daß die Temperatur nicht bei allen seinen Versuchen ganz gleich gehalten wurde. Wenn sich die Wärme um 1° ändert, verschiebt sich die einem bestimmten Teildruck entsprechende Menge des gelösten Bikarbonates schon um etwa 1%.

Die aufgestellten Regeln gelten zunächst für Teildrucke des Kohlendioxydes zwischen 0 und 760 mm, da die Versuche sich nur auf diesen Bereich erstreckten.

Die Darlegungen Schloesings wurden von Vater (1894) weiter ausgebaut, indem er die zu jener Zeit erreichten Begriffe über das chemische Gleichgewicht auf sie anwandte. Vater nimmt an, daß es gelungen wäre, das Kalziumbikarbonat rein zu gewinnen und daß man es in Wasser auflöste. Es würde dann ein Teil dieses Salzes zu Monokarbonat und freiem Kohlendioxyd zerfallen und wir hätten in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen den drei Lösungsgenossen Kalziumbikarbonat, Kalziummonokarbonat, Kohlendioxyd und dem Wasser. Wären das Monokarbonat und das Kohlendioxyd leicht lösliche feste Körper, so würde dieses Gleichgewicht nur von dem Mengenverhältnis zwischen Wasser und zugeführtem Bikarbonat abhängen. Kalziummonokarbonat und Kohlendioxyd wären dann in äquivalenten Mengen vorhanden, weil sie in diesem Verhältnis durch die teilweise Spaltung des Bikarbonates gebildet werden. In Wirklichkeit würde sich aber der größte Teil des Monokarbonates in fester Form abscheiden, so daß das Wasser mit diesem Salz

stets gesättigt wäre und seine Menge in der Lösung konstant bliebe. Denn man kann mit Schloesing annehmen, daß seine Löslichkeit durch die Anwesenheit der anderen Stoffe nicht wesentlich geändert wird. Das Kohlendioxyd anderseits würde als Gas aus dem Wasser entweichen, so weit ihm nicht durch den Teildruck in der über der Lösung liegenden Atmosphäre das Gleichgewicht gehalten wird. Es bedingt also dieser Teildruck die Menge des gelösten CO_2 und dieses bedingt wieder die Menge des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, das unzersetzt bleibt. Es muß demnach die Menge des Bikarbonates eine Funktion des Kohlendioxyddruckes in der Atmosphäre sein, wie dies Schloesings Versuche tatsächlich gezeigt haben. Man könnte sagen, daß in der Lösung eine gewisse Menge freies Kohlendioxyd vorhanden sein muß, um das Bikarbonat vor weiterem Zerfall zu schützen, und zwar wächst diese Menge viel rascher, als die des gelösten Bikarbonates. Das ergibt sich außer aus den Versuchen, für die weiter unten neuere Beispiele folgen, auch aus folgender Berechnung:

Bei 16° und dem Druck von 1 Atmosphäre löst 1 Liter Wasser nach Schloesing (1872, a, S. 1555) 1.9483 g Kohlendioxyd.

Wird der Teildruck = x, so lösen sich nach den Gasgesetzen $z = 1.9483 \times x$ g CO_2 . Daher

$$x = z : 1.9483.$$

Setzen wir diesen Wert in die Formel von Schloesing (S. 8 dieses Bandes) ein, so erhalten wir für die Menge des als Bikarbonat gelösten Monokarbonates

$$y = \frac{1}{0.92128} \cdot \left(\frac{z}{1.9483} \right)^{0.37866}.$$

Da der Exponent von z kleiner als 1 ist, sieht man schon, daß z viel rascher als y wachsen muß.

Steigt der Teildruck des Kohlendioxydes höher als 1 Atmosphäre, so bildet sich zunächst noch mehr Bikarbonat, falls genug festes Karbonat vorhanden ist. Schließlich muß das $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ aber — wie jeder feste Körper — seinen Sättigungspunkt erreichen. Eine weitere Erhöhung des Kohlendioxyddruckes wird dann zwar die CO_2 -Menge im Wasser, nicht aber die Menge des Bikarbonates vergrößern. Nach älteren Versuchen von Caro beträgt die größte als Bikarbonat in 1 Liter Wasser

lösliche Menge von CaCO_3 3 g (Vater, S. 217 und 227). Diese Menge wird erreicht

bei 5°C und 4 Atmosphären Teildruck,

bei 10°C und 5 Atmosphären Teildruck,

bei 20°C und 7 Atmosphären Teildruck.

Diese Betrachtungsweise eröffnete Vater auch schon ein gewisses Verständnis für das Wesen der Vorgänge, die zur Fällung von Kalkspat führen. Entsteht in einer Lösung durch Wechselzersetzung zweier Lösungsgenossen Kalziumbikarbonat, so kann dieses nur so lange als solches erhalten bleiben, als der durch die eben abgeleitete Gleichung bestimmte Grenzwert von γ nicht überschritten wird. Später muß das CaCO_3 ausfallen, nicht weil die Lösung im eigentlichen Sinn für Bikarbonat übersättigt ist, sondern weil das Bikarbonat unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr bestandfähig ist. Ebenso wird das Gleichgewicht der Lösungsgenossen gestört, wenn Kohlendioxyd infolge mangelnden Druckes in der Atmosphäre entweichen kann. Wenn man also früher öfter vom Auskristallisieren des Karbonates bei verschiedenen Konzentrationen sprach, bezog sich das auf die Konzentration des Bikarbonates. Das Monokarbonat muß selbstverständlich immer übersättigt sein, wenn Kristallisation eintreten soll, abgesehen etwa von solchen ganz besonderen Verhältnissen, wie sie Stumper (1930, S. 43 bis 48) bespricht.

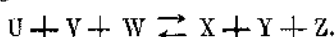
Vaters Darstellung enthält eine Reihe von Gedanken, die für die spätere Entwicklung fruchtbar waren, so die Betonung der Wichtigkeit des Umstandes, daß die Konzentration des Monokarbonates und des Kohlendioxydes bei konstanter Temperatur unverändert bleibt, daß sie also aus der Berechnung des Gleichgewichtszustandes ausgeschaltet werden kann. Vater schreibt dem Wasser eine aktive Wirkung bei der Zerlegung des Bikarbonates zu, was aber für den Gang der Darstellung nicht wesentlich ist.

Auf die Bedeutung des Sättigungspunktes von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ haben auch Cameron und Briggs (1901, S. 550) hingewiesen. Die zu ihrer Zeit dafür schon ermittelten Zahlenwerte waren ihnen nicht bekannt.

Van't Hoff hat sich in mehreren Arbeiten bemüht, die rein empirische Formel Schloesings auf eine theoretisch besser begründete Form zu bringen. Um später Wiederholungen

zu vermeiden, soll sein Gedankengang nur ganz kurz dargelegt werden, wobei ich mich an die Darstellung von 1898 halte. Die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation wird hier schon berücksichtigt, wenn auch noch in einer unvollkommenen Weise.

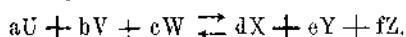
Denken wir uns ein chemisches Gleichgewicht, das durch die Formel dargestellt wäre:



Dann gilt, wie Van't Hoff (S. 99 bis 103) auf verschiedenen Wegen darlegt, unter gewissen Voraussetzungen die Gleichung:

$$(C_U \cdot C_V \cdot C_W) : (C_X \cdot C_Y \cdot C_Z) = \text{Konst.}$$

C bedeutet dabei die Konzentration der einzelnen Stoffe. Sind von diesen mehr als je ein Molekül an der Reaktion beteiligt, so muß bei der Multiplikation jedes einzelne Molekül für sich berücksichtigt werden. Also:



$$(C_U^a \cdot C_V^b \cdot C_W^c) : (C_X^d \cdot C_Y^e \cdot C_Z^f) = \text{Konst.}$$

Durch Logarithmieren erhält man den kürzeren und allgemeineren Ausdruck:

$$\sum n \log C = \text{Konst.},$$

wo n die Anzahl der beteiligten Moleküle jedes Stoffes, C — wie gesagt — die Konzentration bedeutet. Logarithmen, die zu Stoffen verschiedener Seiten der chemischen Formel gehören, sind mit entgegengesetzten Vorzeichen einzusetzen.

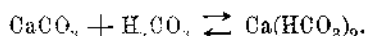
Dabei ist angenommen, daß die „aktiven Massen“, mit denen die einzelnen Stoffe an der Reaktion beteiligt sind, ihren Konzentrationen proportional sind. Dies trifft aber für jene Körper nicht zu, die in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten sind. Solche Stoffe zeigen bekanntlich infolge der Vermehrung der voneinander unabhängigen Teilchen bei vielen Versuchen ein abweichendes Verhalten, so bezüglich der Gefrierpunktniedrigung, der Siedepunkterhöhung; des osmotischen Druckes (vergl. Walker, 1914, S. 321). Van't Hoff hat einen Koeffizienten i eingeführt, mit dem die normalen Werte dieser physikalischen Eigenschaften multipliziert werden müssen, um die bei Elektrolyten gefundenen Werte zu erhalten. Ist die Dissoziation vollständig, so wird i gleich der Anzahl von Ionen; in die ein

Molekül zerfällt. Bei unvollständiger Dissoziation besteht zwischen dem Dissoziationsgrad und dem Faktor i eine einfache mathematische Beziehung, über die man Walker (S. 323) und Rothmund (S. 45) vergleichen wolle.

Dieser Wert i ist nun nach Van't Hoff (S. 148) auch in die obige allgemeine Gleichung für das chemische Gleichgewicht einzuführen. Statt mit der Zahl n sind Moleküle von Elektrolyten mit der Zahl ni zu berücksichtigen und wir erhalten:

$$\Sigma ni \log C = \text{konst.}$$

Bei einer Lösung von Kalziumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser hätten wir die Formel:



Van't Hoff nimmt — was weiter unten nicht mehr beibehalten werden wird — an, daß die Kohlensäure nicht dissoziiert ist, daß für sie also $i = 1$ ist. Für das Bikarbonat findet er aus Gefrierpunktsbestimmungen $i = 2.56$. Deuten wir durch eckige Klammern an, daß die Konzentrationen der betreffenden Stoffe gemeint sind, so haben wir zunächst die Formel

$$\log [\text{CaCO}_3] + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 2.56 \log [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = \text{konst.}$$

Das erste Glied dieser Gleichung läßt Van't Hoff weg, offenbar weil er die Menge des als solchen gelösten Karbonates vernachlässigt. Nach dem oben (S. 9 dieses Bandes) über seine gleichbleibende Konzentration Gesagten ist dies jedenfalls zulässig, weil die Konstanz des ganzen Ausdruckes durch das Weglassen eines konstanten Gliedes nicht beeinträchtigt werden kann. Wir haben also

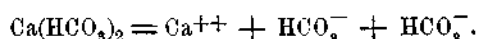
$$\begin{aligned} \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 2.56 \log [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] &= k \\ \log [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] &= (\log [\text{H}_2\text{CO}_3]) : 2.56 - k/2.56 = 0.39 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] + K. \end{aligned}$$

Die Konzentration der gelösten Kohlensäure kann man wegen der bestehenden Proportionalität durch den Teildruck des Kohlendioxydes in der Atmosphäre messen, was nur dem Übergang zu einer anderen Maßeinheit gleichkommt. Bezeichnen wir diesen Druck, wie auf S. 7 dieses Bandes, mit x , die Menge des als Bikarbonat gelösten Karbonates mit y , so erhalten wir

$$y = cx^{0.39}$$

Es fällt in die Augen, daß diese Formel nicht nur im Bau, sondern auch, was den Wert des Exponenten betrifft, derjenigen Schloesings (S. 8 dieses Bandes) sehr nahe kommt.

Nun hätte freilich noch berücksichtigt werden sollen, daß die Dissoziation und damit der Wert von i bei steigender Verdünnung zunimmt, bis schließlich alle Moleküle gespalten sind, nach der Formel



Dann muß $i = 3$ werden. Für sehr verdünnte Lösungen würde also die Gleichung richtig lauten

$$y = cx^{0.333}$$

Eine umfangreichere und viel benützte Arbeit über die Löslichkeit des Kalziumbikarbonates ist die von **Treadwell** und **Reuter** (1898). Hier gehen uns nur ihre allgemeinen theoretischen Ansichten an. Recht haben Treadwell und Reuter jedenfalls, wenn sie sich gegen die ältere Behauptung Bischofs wenden, daß die Löslichkeit des Kalziumbikarbonates von der Reinheit des Ausgangsmateriales abhängig sei. (Die Versuche wurden unter Verwendung gebrannten Kalkes ausgeführt.) Die Anwesenheit von neutralem Karbonat bei Gegenwart von Kohlensäure, mit der Schloesing rechnete, bestreiten Treadwell und Reuter überhaupt. Dagegen schließen sie aus ihren Versuchen, daß bei einem Teildruck des Kohlendioxydes in der Atmosphäre = 0 aus einer unter höherem Druck hergestellten Lösung zwar alles freie CO_2 entweicht, das Bikarbonat aber in Lösung bleibt. Das Kalziumbikarbonat sei unter diesen Bedingungen also als ein beständiges Salz anzusehen (S. 171, 186). Schon Bodländer (1900, S. 32) vertritt wieder den entgegengesetzten Standpunkt, daß nämlich eine Lösung von Bikarbonat nur in Gegenwart von freier Kohlensäure bestehen kann. Wenn das Kohlendioxyd aus der Atmosphäre ständig abgesaugt wird, muß das Bikarbonat in das neutrale Karbonat übergehen. Es scheint kaum eine andere Erklärung möglich, als daß in den Versuchen von Treadwell und Reuter labile Zustände gemessen wurden, wie das ja auch sonst gegen ihre Zahlen eingewendet wird. Doch mögen solche labile Verhältnisse immerhin, wenn sie von außen nicht weiter gestört werden, ziemlich lange bestehen bleiben, wie dies beispielsweise Cameron und Briggs (1901, S. 548 bis 549) mit Bezug auf die Versuche von Treadwell und Reuter darlegen.

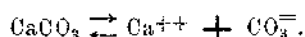
2. Die Anwendung der Dissoziationstheorie auf die Löslichkeit des Kalziumkarbonates.

a) Allgemeines.

Bodländers eben erwähnte Arbeit (1900) ist außerordentlich wichtig, weil sie die neueren Vorstellungen über Lösungen zum erstenmal eingehend auf das Kalziumkarbonat anwendet. Ihnen wende ich mich nun zu. Die weitere Ausgestaltung durch Stieglitz, Johnston und Williamson, Michaelis usw. wird dabei gleich mit zu berücksichtigen sein. Dagegen bleibt das Eingehen auf die Aktivitätstheorie einem späteren Abschnitt vorbehalten.

Ganz kurze allgemeine Darstellungen der Ionenlehre findet man außer in den Lehrbüchern auch bei Ruppin (1910, S. 279 bis 280) und bei Behrend und Berg (1927, S. 263 bis 265).

CaCO_3 ist in wässriger Lösung weitgehend ionisiert, nach der Formel



Nun gilt für gesättigte Lösungen schwer löslicher Salze dieser Art der Satz, daß das sogenannte **Ionenprodukt** konstant ist, so lange die Temperatur gleich bleibt. Unter dem Ionenprodukt oder der Dissoziationskonstanten versteht man das Produkt der Konzentrationen der beiden Ionenarten, gemessen in Molen.

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = k_c.$$

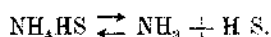
Die Formel stimmt dem Wesen nach mit den schon von Van't Hoff verwendeten überein (vergl. d. B., S. 11). Im allgemeinen wäre die linke Seite durch $[\text{CaCO}_3]$ zu dividieren, dieser Nenner wurde aber — wie in ähnlichen Fällen früher und später — weggelassen, weil er für gesättigte Lösungen konstant ist.

Die Dissoziationskonstante hängt mit dem Dissoziationsgrad nach einer einfachen Formel zusammen, dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz (Walker, 1914, S. 335; Michaelis, 1927, S. 94). Beide sind aber wohl auseinanderzuhalten.

Da der Begriff des konstanten Ionenproduktes für alle späteren Schlüsse von entscheidender Bedeutung ist, möchte ich etwas dabei verweilen. Ich halte mich im folgenden vorwiegend an Walker (1914).

Wir gehen vielleicht am besten von der **thermischen Dissoziation** eines Stoffes aus, aus dem zwei Gase ent-

stehen. Erwärmt man beispielsweise festes Ammoniumhydro- sulfid, so zerfällt es in die Gase Ammoniak und Schwefelwasser- stoff. Diese Reaktion ist umkehrbar:



Das Gleichgewicht, das in einem solchen Fall eintritt, hängt offenbar von der Geschwindigkeit, mit der die beiden entgegen- gesetzten Reaktionen verlaufen, ab. Diese wird durch das so- genannte Gesetz der Massenwirkung bestimmt. Danach ist die Geschwindigkeit jeder der beiden Umsetzungen der aktiven Masse der reagierenden Stoffe proportional. Je mehr von den Ausgangsstoffen einer Reaktion vorhanden ist, desto größer ist die Geschwindigkeit, mit der sie sich abspielt. Wird das Er- gebnis der Umsetzung nicht entfernt, so wird mit ihrem Fort- schreiten der entgegengesetzte Vorgang immer mehr gefördert. Unter der aktiven Masse ist — wenigstens bei Gasen — die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit zu verstehen, die bei Gasen bekanntlich dem Druck proportional ist. Der Begriff wird weiter unten noch weiter erörtert. Um die aktive Masse von Gasen und festen Körpern vergleichen zu können, stellt man sich vor, daß alle festen Körper einen gewissen Dampf- druck haben, daß also von ihnen ständig eine — wenn auch sehr geringe — Menge von Gas ihrer eigenen Zusammensetzung geliefert wird. Dann spielt sich die ganze Reaktion eigentlich zwischen Gasen ab. Nennen wir p_1 , p_2 , p_3 die Drucke der drei Gase, die an der Umsetzung beteiligt sind, so haben wir also, wenn Gleichgewicht herrschen soll:

$$p_1 \cdot k = p_2 \cdot p_3.$$

Der Druck p_1 des Gases, das die Zusammensetzung des festen Körpers hat, ist bei gleichbleibender Temperatur kon- stant, nämlich gleich der Dampfspannung dieses Körpers. So lange der feste Körper nicht ganz verbraucht ist, wird immer Gas von dieser Spannung nachgeliefert, so viel auch dissoziiert werden möge. Infolgedessen erhalten wir, so lange der feste Stoff vorhanden ist, die Temperatur gleich bleibt und Gleich- gewicht besteht:

$$p_2 \cdot p_3 = \text{konst.}$$

Wegen der Proportionalität zwischen Druck und molekularer Konzentration können wir auch schreiben:

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}] = \text{konst.}$$

Wenn Ammoniak und Schwefelwasserstoff nur durch die Dissoziation des Hydrosulfides entstehen, muß ihre Menge nach der Formel gleich sein. Dann ist

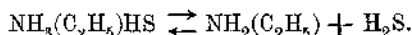
$$p_2 = p_3 \quad \text{und} \quad p_2^2 = p_3^2 = \text{konst.}$$

Den Druck $p_2 + p_3 = 2p_2 = 2p_3$, den die beiden sich bildenden Gase zusammen ausüben, bezeichnet man als Dissoziationsdruck des Ammoniumhydrosulfides bei der betreffenden Temperatur.

Wird aber eines der beiden Gase auch aus einer anderen Quelle zugeführt, dann wird

$$p_2 \geq p_3 \quad \text{und} \quad [\text{NH}_3] \geq [\text{H}_2\text{S}].$$

Das Produkt muß trotzdem konstant bleiben, wie dies auch Versuche innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen ausweisen. Es wird also weniger Hydrosulfid gespalten. Wir hätten beispielsweise in demselben Raum wie das Ammoniumhydrosulfid auch noch Aethylammoniumhydrosulfid. Dieses dissoziiert thermisch nach der Formel:



Es liefert also ebenfalls Schwefelwasserstoff. Wäre dies nicht der Fall, würde es sich um zwei Stoffe handeln, die bei der Dissoziation nur zu lauter verschiedenen Gasen zerfallen, so wäre der in Anwesenheit der beiden festen Phasen herrschende Gesamtdruck gleich der Summe der Dissoziationsdrucke, bei 26.3° in unserem Fall 536 mm + 135 mm = 671 mm. In Wirklichkeit ist er wesentlich geringer und nähert sich dem des Ammoniumhydrosulfides allein. (Walker, S. 349.)

Was soeben für die thermische Dissoziation eines festen Körpers dargelegt wurde, läßt sich weitgehend auf die **elektrolytische Dissoziation** in einer Lösung übertragen. Es entsprechen einander:

die feste Phase im einen und im anderen Fall,

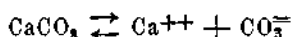
der Dampf des festen Körpers im ersten Fall und die undissoziierten gelösten Stoffe im zweiten Fall.

die durch thermische Dissoziation entstandenen Gase und die Ionen.

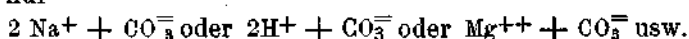
Zwei wichtige Bemerkungen sind dazu allerdings zu machen:

Bei der thermischen Dissoziation steht es uns frei, beliebige Mengen eines der beiden Gase hinzuzufügen oder wegzunehmen, ohne irgend etwas anderes zu ändern. Für die gelösten Elektro-

lyte gilt dies nicht. Denn die Ionen sind elektrisch geladen, die Lösung muß aber elektrisch neutral bleiben. Wenn wir Ionen einer Art hinzufügen, müssen wir gleichzeitig eine entsprechende Menge entgegengesetzt geladener Ionen zusetzen. Wenn man also das Gleichgewicht



stören will, kann man nicht CO_3 -Ionen allein beschaffen, sondern nur



Trotzdem gilt aber der Satz

$$[\text{CaCO}_3] \cdot \text{konst.} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$$

und, so lange die Lösung gesättigt ist, $[\text{CaCO}_3]$ also nicht geändert werden kann, bleibt

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = \text{ke.}$$

Es ist nun freilich bekannt, daß entsprechende Gleichungen nicht für alle elektrolytischen Dissoziationen genau gelten, daß sie im besonderen auf starke Elektrolyten, die nicht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen, nicht anwendbar sind. (Man vergleiche zum Beispiel Stieglitz, 1909, S. 238; auch Walker, 1914, S. 319.)

Der Grund für die beschränkte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes wird von Michaelis (1927, S. 4 und 98) folgendermaßen auseinandergesetzt: Seiner ursprünglichen Bedeutung nach bezieht sich dieses Gesetz — wie übrigens auch aus unserm obigen Beispiel von der thermischen Dissoziation (d. B. S. 15) zu ersehen ist — auf Drucke, seien es Gasdrucke oder osmotische Drucke, nicht auf Konzentrationen. Für ideale Gase und sehr verdünnte Lösungen sind nun bekanntlich Druck und Konzentration einander proportional. Bei hohen Drucken gilt dies jedoch nicht mehr. Der Druck wächst bei der Verdichtung im allgemeinen weniger schnell, als die Konzentration. Wenn man — wie es in den späteren Formeln geschehen ist — statt der Drucke Konzentrationen einsetzt, muß an diesen eine Korrektur angebracht werden, damit das Massenwirkungsgesetz streng gilt. Jede einzelne Konzentration muß mit einem passenden Faktor, der etwas kleiner als 1 sein wird, multipliziert werden. Die Größen, die man auf diese Weise erhält, sind die aktiven Massen, von denen ja schon auf S. 11 und 15 d. B. die Rede war. Es ist vielleicht nicht ganz überflüssig,

noch darauf hinzuweisen, daß die auf S. 11 erwähnte Abweichung vom Massenwirkungsgesetz eine andere ist, als die jetzt besprochene. Dort handelte es sich um eine durch die Ionen hervorgerufene Erscheinung. Jetzt haben wir es mit einer Abweichung zu tun, die trotz Berücksichtigung der Dissoziation auftritt. Für unelektrische Moleküle ist die Korrektur, die sie erfordert, bei 1/10-molaren oder schwächeren Lösungen zu vernachlässigen, ja selbst in molar-normalen Lösungen spielt sie nur eine geringe Rolle. Dagegen sind die Abweichungen von dem auf Konzentrationen übertragenen Massenwirkungsgesetz viel größer, wenn es sich um Ionen handelt. An diesen Punkt wird später, gelegentlich der Bemerkungen über die Aktivitätstheorie, anzuknüpfen sein. Vorläufig können wir es aber als eine durch Versuche genügend gesicherte Tatsache gelten lassen, daß der Satz von der Konstanz der Ionenprodukte für das Kalziumkarbonat und viele andere schwer lösliche Salze recht genau zutrifft.

Die Berücksichtigung der Ionen gibt zunächst ein klareres Bild von der wohlbekannten Tatsache, daß das Vorhandensein eines gelösten festen Stoffes sehr oft die Löslichkeit eines anderen stark verändert — im Gegensatz zu den Lösungen von Gasen, bei denen ein solcher Einfluß im allgemeinen nicht besteht.

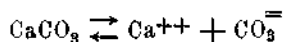
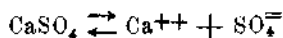
Für eine Gesamtübersicht über die **Änderung der Löslichkeit durch Zusätze** verweise ich auf Rothmund (1907, S. 138 bis 178). Seine Darstellung ist besonders für jene oft sehr merkwürdigen Fälle wichtig, in denen der Einfluß eines Lösungsgenossen auf die Löslichkeit des anderen nicht aus der Wechselwirkung der Ionen erklärt werden kann.

In einer gesättigten Lösung eines Salzes ist das undissoziierte Salz einerseits mit seinen Ionen, anderseits mit dem festen Körper im Gleichgewicht. Es spielt die Rolle eines Zwischenkörpers zwischen diesen beiden (Walker, 1914, S. 393). Nehmen wir ein schwach lösliches Salz, wie etwa Silberbromat, AgBrO_3 . Es ist in wässriger Lösung größtenteils in Ag^+ und BrO_3^- dissoziiert. So lange das Lösungsmittel von reinem Wasser nicht wesentlich verschieden ist (was bei einer konzentrierten Lösung eines leicht löslichen, wenn auch nicht dissoziierten Stoffes, wie etwa Zucker, nicht mehr angenommen werden könnte) und die Temperatur gleich bleibt, muß die Menge des nicht

dissoziierten Bromates in der Lösung dieselbe bleiben, damit Gleichgewicht besteht. Nun wollen wir ein anderes Salz hinzufügen, das eine Ionenart mit dem Bromat gemeinsam hat. Wir nehmen beispielsweise eine solche Menge Silbernitrat (AgNO_3), daß die Anzahl der aus ihm entstehenden Silberionen ebenso groß ist, wie die der aus dem Bromat gebildeten. Die Gesamtmenge der Ag^+ -Ionen wird also verdoppelt. Damit das Ionenprodukt für das Bromat konstant bleibt, muß die Zahl der BrO_3^- -Ionen auf die Hälfte sinken. Es müssen also Bromationen ausgeschieden werden. Diese können aber nach dem schon Gesagten nicht allein ausfallen, sondern nur zusammen mit einer gleichen Menge positiver Ionen. Da in der Lösung nur Silber-Kationen vorhanden sind, muß Silberbromat gefällt werden; und zwar halb so viele Moleküle, als ursprünglich Bromat-Anionen zugegen waren. Die Verschiebungen, die zu dem neuen Gleichgewicht führen, werden dadurch etwas verwickelter, daß der Dissoziationsgrad des Bromates sich durch das Hinzufügen des Nitrates verringert. Das hat uns hier aber nicht weiter zu beschäftigen. Rothmund gibt (1907, S. 170) Näherungsformeln an, nach denen man unter gewissen Voraussetzungen den Grad der Löslichkeitsverminderung berechnen kann.

Setzt man der Lösung eines Elektrolyten eine geringe Menge eines anderen zu, der mit dem ersten kein gemeinsames Ion hat, so wird in der Regel die umgekehrte Wirkung erreicht, wie in dem bisher betrachteten Fall. Es findet zwischen den beiden Ionenpaaren eine doppelte Umsetzung statt. Die beiden neu entstandenen Kombinationen sind aber auch nur teilweise dissoziiert, es werden daher Ionen aus der Lösung entzogen und um das Ionenprodukt wieder herzustellen, muß mehr von den ursprünglichen Stoffen gelöst werden. Die Menge, die in Lösung geht, wird dadurch vergrößert; daß mit steigender Konzentration der Ionisationsgrad abnimmt und deshalb verhältnismäßig mehr gelöst werden muß, bis die notwendige Ionenkonzentration erreicht ist.

Die dargelegten Grundsätze gelten auch für Kalziumkarbonatlösungen (vergleiche auch Leitmeier, 1912, S. 327 und Buch, 1917, S. 84). Betrachten wir zunächst mit Stieglitz (1909, S. 250) eine Lösung, die mit festem Gips und Kalkspat zugleich im Gleichgewicht ist. Es gelten hier also die Formeln:



$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = k_s$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = k_c$$

Der Wert von $[\text{Ca}^{++}]$ ist in der dritten und vierten Gleichung derselbe, da es ja — wie auseinandergesetzt — nur auf die Gesamtmenge der betreffenden Ionen ankommt. Wegen der größeren Löslichkeit ist die Menge der vom Gips gelieferten Ca^{++} -Ionen viel größer als die vom Kalkspat gelieferte. Es muß daher die Löslichkeit des Karbonates durch die gleichzeitige Anwesenheit des Sulfates sehr zurückgedrängt werden.

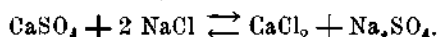
Durch Vereinigung der beiden letzten Gleichungen erhalten wir nach dem Gesagten:

$$[\text{SO}_4^{--}]:[\text{CO}_3^{--}] = k_s/k_c.$$

Die Durchführung der Rechnung ergibt nach Stieglitz, daß ungefähr 5000mal so viel Sulfat-Ionen als Karbonat-Ionen in der Lösung sein müssen, damit Gleichgewicht herrscht. Engt man eine Lösung ein, in der — wie es bei natürlichen Wässern der Fall zu sein pflegt — mehr Karbonat vorhanden ist, als diesem Verhältnis entspricht, so fällt zuerst reines Kalziumkarbonat aus. Hat die Lösung aber das Gleichgewicht erreicht und wird auf irgendeine Weise, zum Beispiel durch Hinzufügen eines zweiten Sulfates, die Konzentration der SO_4^{--} -Ionen vergrößert, so fällt Gips aus. Dadurch wird die Menge der Ca^{++} -Ionen vermindert und es wird etwa vorhandener Kalzit gelöst. Es ist also trotz der viel größeren Löslichkeit des Gipses unter gewissen — in der Natur allerdings weniger wahrscheinlichen — Bedingungen durchaus möglich, daß Gips auskristallisiert, während gleichzeitig Kalk gelöst wird. In der Regel wird freilich zuerst der Kalk ausfallen, und zwar — wie gesagt — zunächst rein. Erst bis das Gleichgewichtsverhältnis zwischen den beiden Lösungsgegnossen erreicht ist, fallen beide vermengt aus.

Stieglitz hat die Wirkung der im Seewasser vorhandenen Sulfate von Mg, K und Na auf die Löslichkeit von Gips und Kalzit angenähert berechnet (1909, S. 255); worauf hier hingewiesen sei. Verschiedene Umstände, wie die Wirkung des NaCl usw., sind dabei vernachlässigt; da es sich nur um eine erste Orientierung handelt. Der Einfluß des Kochsalzes wird

dann gesondert besprochen (S. 259) und soll hier noch kurz dargelegt werden. Es handelt sich jetzt also um den Fall zweier Salze, die kein Ion gemeinsam haben. Kommen beispielsweise das Kalziumsulfat und das Natriumchlorid in der Lösung zusammen, so stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Da die neu gebildeten Salze Kalziumchlorid und Natriumsulfat in mäßig verdünnten Lösungen nur zum Teil ionisiert sind, werden der Lösung durch die Umsetzung merkliche Mengen von Ca^{++} -Ionen und SO_4^- -Ionen entzogen. Es wird also durch den Zusatz von etwas Kochsalz die Löslichkeit des Gipses erhöht.

Die geschilderten Vorgänge bilden den Kern dessen, was man häufig als Fällung eines Salzes infolge Kombination anderer gelöster Stoffe bezeichnet.

Allerdings soll nicht verschwiegen werden, daß das Ergebnis beim Zusammentreffen verschiedener Lösungsgenossen durchaus nicht immer das theoretisch erwartete ist. Die Veröffentlichungen von Cameron und seinen Mitarbeitern enthalten zahlreiche Beispiele dafür. Um zunächst noch einen Fall zu nennen, der der Theorie gehorcht, sei auf die Löslichkeit von CaSO_4 in einer Lösung von CaCl_2 verwiesen (Cameron und Seidell, 1901, S. 647). Hier nimmt, wie wegen des gemeinsamen Ca^{++} -Ions zu erwarten, die Löslichkeit des Sulfates mit steigender Konzentration des Chlorides ständig ab. Weitere Beispiele dieser Art gibt Rothmund, 1907, S. 168.

Wenn die Lösungsgenossen keine gemeinsamen Ionen haben, findet man sehr oft, daß die Löslichkeit des einen Salzes bei Zugabe des anderen zunächst steigt, bei größeren Konzentrationen aber wieder abnimmt. Man sucht dies durch die Bildung von komplexen Ionen und Doppelsalzen, durch Verminderung der Löslichkeit des nicht gespaltenen Salzes usw. zu erklären — wohl nicht immer in ganz befriedigender Weise. Die schon erwähnte Löslichkeit von Gips in einer Kochsalzlösung ist ein Beispiel dieser Art. Gibt man NaCl zu, so steigt die Löslichkeit des CaSO_4 zunächst, bei 26°C von 0.21 g bis 0.76 g in 100 g Wasser. Dieses Maximum wird erreicht, wenn 100 g Wasser 15.3 g NaCl enthalten. Von da an nimmt die Löslichkeit des Gipses wieder ab, wenn auch nicht sehr stark. 36.5 g NaCl

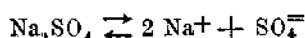
entsprechen 0.65 g CaSO_4 in 100 g H_2O (Cameron, 1901, S. 564; auch Bemerkung 1907, S. 495).

Ein Gegenbeispiel dazu bietet eine gemeinsame Lösung von CaSO_4 und Na_2SO_4 . Hier wäre wegen des zweimal vorkommenden Sulfations eine Abnahme der Löslichkeit zu erwarten. Diese tritt auch zunächst ein, weicht aber bei höheren Konzentrationen des Natriumsulfates einer Zunahme der Löslichkeit des Kalziumsulfates. Für 22° fanden Cameron und Seidell (1901, S. 650):

g Na_2SO_4 im Liter	g CaSO_4 im Liter
0.00	2.08
16.36	1.41
222.58	2.58

(Das letzte Wertepaar entspricht einer gesättigten Lösung beider Salze).

In diesem Falle nimmt man an, daß bei höheren Konzentrationen an Stelle der Dissoziation

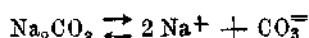


die folgende tritt:

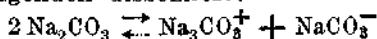


Es entstehen also keine mit der Kalziumsulfatlösung gemeinsamen Ionen.

Ähnliche Komplikationen können sich offenbar auch bei Karbonaten ergeben. So scheint es, daß Natriumkarbonat außer nach der Formel



auch nach den folgenden dissoziiert:



Die Neigung zur Bildung verschiedener Ionenarten ist bei Salzen, in denen zweiwertige und einwertige Ionen miteinander verbunden sind, oft besonders groß (Buch, 1917, S. 85). Weitere Beispiele für die Bildung komplexer Ionen gibt Rothmund (1907, S. 174).

In vielen Fällen folgt die Beeinflussung der Löslichkeit durch einen Lösungsgenossen der Regel, so lange dessen Konzentration nicht mehr als 1/10-normal ist. Bei höheren Konzentrationen

zeigen sich aber sehr oft Abweichungen (Cameron und Seidell, 1901, S. 654).

Vorgreifend sei hier gleich angemerkt, daß die Vorstellung von der Bildung nicht dissoziierter Moleküle und von der dadurch bewirkten Erhöhung der Löslichkeit auch durch die weiter unten zu besprechende Aktivitätstheorie nicht immer ausgeschlossen wird. Man vergleiche darüber Klink e (1928, S. 254 bis 255). Es gibt eben auch nach dieser schwach dissoziierte lösliche Verbindungen und dazu gehören in erster Linie viele Komplexsalze.

Man kennt allerdings auch Beispiele, in denen die Abweichungen von der theoretischen Erwartung viel tiefer greifen und schwerer zu erklären sind, als in den oben besprochenen. So wird die Löslichkeit von CaSO_4 durch Zugabe von H_2SO_4 zunächst erhöht, bei höheren Konzentrationen aber bis unter den Wert für reines Wasser vermindert. Man hätte eher den umgekehrten Verlauf der Kurve vermuten müssen (Cameron und Breazeale, 1903, S. 575). Ganz abweichend verhält sich auch das — bekanntlich chemisch überhaupt sehr schwierige — Magnesiumkarbonat. Seine Löslichkeit nimmt bei Zugabe von Kochsalz dauernd ab, statt zu. Dagegen wird sie durch Anwesenheit von Natriumkarbonat vergrößert, während man eine Verminderung erwarten würde (Cameron und Seidell, 1903, S. 583 und 588).

b) Das Verhalten der Kohlensäure in der Lösung.

Dieselben Grundsätze, die bisher benützt wurden, machen es auch möglich, die bekannte Tatsache näher zu beleuchten, daß Kalziumkarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser viel besser löslich ist, als in reinem. Nur die verwickelteren Dissoziationsverhältnisse der Kohlensäure gestalten die Überlegungen hier etwas schwieriger. Der Gehalt des Wassers an CO_2 hängt von dem in der Atmosphäre nach einer einfachen Regel ab, die als Henrys Gesetz bekannt ist. Danach ist die Konzentration des Gases in der Lösung derjenigen in der Atmosphäre (dem Teildruck) proportional. Die Gültigkeit dieses Gesetzes für das Kohlendioxyd ist eigentlich nicht von vorneherein selbstverständlich, weil wir uns ja vorstellen, daß dieses Gas mit dem Wasser eine Verbindung eingeht. Erfahrungsgemäß trifft das Gesetz aber für nicht zu hohe Drucke mit hinreichender Genauigkeit zu. Bei

30 Atmosphären ist die Abweichung allerdings schon sehr beträchtlich. Walker (1914, S. 268) führt sie auf die Bildung gasförmiger Moleküle C_2O_4 zurück.

Die molare Konzentration des Gases, die man gebrauchen muß, um das Gesetz der Massenwirkung anwenden zu können, erhält man aus dem Absorptionskoeffizienten durch Multiplikation mit $P/22.4$. Die Zahl 22.4, genau 22.412, gibt an, wie viele Liter 1 Mol eines vollkommenen Gases bei 0° und 1 Atmosphäre Druck einnimmt. Die molare Konzentration des Kohlendioxydes in einer Lösung ist also

$$[CO_2] = \alpha P/22.4.$$

Die wichtigsten Arbeiten über die Theorie der Löslichkeit des Kohlendioxydes sind wohl die von Buch (1917 und 1930). Vor ihm haben sich besonders Krogh, Fox, Ruppin und Bohr eingehender mit dem Gegenstand befaßt. Auch das Buch von Michaelis (1927) wird wiederholt heranzuziehen sein. Geschichtliche Bemerkungen gibt Krogh (1904a, S. 349) und Buch (1917, S. 9 u. f.).

In der Lösung verbindet sich das CO_2 mit dem Wasser zu der rein nicht darstellbaren Kohlensäure, H_2CO_3 . Das CO_2 in der Atmosphäre steht in einem Gleichgewicht mit dem in der Lösung und dieses wieder mit H_2CO_3 . Die Gültigkeit von Henrys Gesetz beweist, daß nicht nur die erste und zweite, sondern auch die zweite und dritte dieser Mengen einander annähernd proportional sind.

Die Ansichten über das Mengenverhältnis des als solchen gelösten Kohlendioxydes zu der Kohlensäure haben sich im Laufe der Zeit sehr geändert. Früher stellte man sich vor, daß in der Lösung überwiegend H_2CO_3 vorhanden sei, dieses aber nur schwach dissoziiert sei; allerdings war diese Auffassung schon längere Zeit nicht unbestritten (vergl. Gmelin-Kraut, 1911, S. 650).

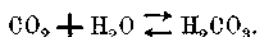
Walker und Cormack (1900, S. 13 bis 14) haben die Ansicht vertreten, daß mindestens die Hälfte des in Lösung vorhandenen CO_2 in H_2CO_3 übergeführt wird. Diesen Wert hat noch Johnston benützt (1915, S. 2003). Da eine Lösung von CO_2 sich wie eine sehr schwache Säure verhält, mußte man nach dieser Vorstellung schließen, daß H_2CO_3 nur wenig dissoziiert ist. Dafür schien auch die Gültigkeit von Henrys Gesetz zu sprechen

(Rothmund, 1907, S. 88). Ruppin (1910, S. 293) sucht zu beweisen, daß etwa ein Fünftel der in Meerwasser von 16° C vorhandenen Kohlensäure dissoziiert ist.

Auf Grund neuerer Untersuchungen nimmt man jedoch ziemlich allgemein an, daß die Kohlensäure eine starke Säure sei, daß der größte Teil des CO₂ aber als solches in der Lösung vorhanden sei (Thiel und Strohecker, 1914; Buch, 1917, S. 75; Osaka, 1921, S. 133; Michaelis, 1927, S. 30; Schrifttum über neuere Einwände bei Behrend und Berg, 1927, S. 280 bis 281). Das wird schon durch die Stellung der Kohlensäure im System der organischen Säuren wahrscheinlich gemacht und läßt sich durch Versuche erhärten. Nach Thiel und Strohecker (1914, S. 950) sind in einer 0.00812-normalen Kohlensäurelösung (mit 357.28 mg CO₂ im Liter) bei 4° C mehr als 99% des Kohlendioxydes als solches vorhanden und nur 0.67% als (undissoziierte oder dissoziierte) wirkliche Kohlensäure (H₂CO₃). Die Kohlensäure ist unter diesen Bedingungen mindestens zu 91% dissoziiert.

Es ist ja klar, daß eine schwach saure Reaktion einer Lösung, das heißt ein geringer Überschuß von Wasserstoffionen, entweder dadurch bedingt sein kann, daß die Lösung wenig Säure enthält, oder dadurch, daß die Säure schwach dissoziiert ist. Schon Walker und Cormack haben (a. ang. O.) gezeigt, wie sich die Dissoziationskonstante k mit dem Verhältnis $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{H}_2\text{CO}_3] = n$ ändert. Innerhalb gewisser Grenzen sind beide einander proportional zu setzen, das heißt die wahre Dissoziationskonstante ist n -mal so groß, als die im Versuch unter der Voraussetzung $n = 1$ gefundene.

Wir haben also grundsätzlich bei der Kohlensäure — wie übrigens in vielen ähnlichen Fällen — den scheinbaren und den wahren Dissoziationsgrad auseinanderzuhalten (Michaelis, 1927, S. 29 bis 30). Es läßt sich jedoch zeigen, daß man mit der scheinbaren Dissoziation genau so wie mit der wahren arbeiten kann, daß sich auch auf sie Dissoziationskonstanten aufbauen lassen. Wir gehen von der Hydratisierung des Kohlendioxydes zu Kohlensäure aus:



Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt daraus:

$$\frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_3.$$

Da die Menge des Wassers als konstant angesehen werden kann, darf man auch schreiben:

$$[\text{CO}_2]:[\text{H}_2\text{CO}_3] = k_4.$$

Das ist nur ein anderer Ausdruck für den Hydratisationsgrad des Kohlendioxydes, der oben mit n bezeichnet wurde. Wie schon gesagt, ist k_4 nach der jetzigen Ansicht sehr groß. $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ist im Vergleich zu $[\text{CO}_2]$ verschwindend klein. Deshalb sind $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]$ und $[\text{CO}_2]$ nicht wesentlich voneinander verschieden und $n = k_4$. Die Kohlensäure dissoziiert nach der Gleichung:



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_5$$

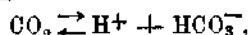
k_5 ist die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Nach der vorangegangenen Gleichung ist:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2] : k_4.$$

Setzt man das in der Gleichung für k_5 ein, so erhält man:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = k_5 : k_4 = k_1.$$

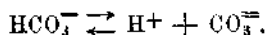
k_1 ist die scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure. (Das Symbol wurde mit Absicht schon so gewählt, wie es in den späteren Ableitungen erscheint, daher die Umstellung der Indizes.) Der Formel für diese Konstante würde ein fiktiver Vorgang entsprechen



der natürlich so aus stöchiometrischen Gründen nicht stattfinden kann. Michaelis (S. 29) führt das noch weiter aus. Man sieht aber jedenfalls aus dieser Ableitung, daß tatsächlich ohne Berücksichtigung der Zahl n ein konstantes Ionenprodukt gefunden werden kann, mit dem man wie im Fall einer wahren Dissoziation rechnen kann.

Bisher wurde nur die Abspaltung eines Wasserstoffions aus dem Kohlensäuremolekül in Betracht gezogen. Bekanntlich gibt es aber bei den zweibasigen Säuren außer dieser ersten noch eine zweite Dissoziation, bei der auch das zweite H^+ -Ion frei wird (vergl. Walker, 1914, S. 384 bis 385 und besonders die

allgemeine Ableitung bei Michaelis, 1927, S. 47 und 48). Es zerfällt also das bei der ersten Dissoziation der Kohlensäure gebildete Bikarbonation weiter nach der Formel:



Hier gilt nun

$$\frac{[\text{H}^+].[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2.$$

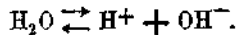
Die zweite Dissoziation beginnt erst merklich zu werden, wenn die erste einen beträchtlichen Grad — bei vielen Säuren 50 bis 90% — erreicht hat. Nach der bis vor kurzem geltenden Lehre ist der Grad der Ionisation bekanntlich von der Verdünnung abhängig. Je mehr Kohlensäure die Lösung enthält, desto ausschließlicher wird deshalb die erste Dissoziation vorherrschen. Nach Walker und Cormack (1900, S. 12) wären in Wasser, das bei 18° mit Luft von normalem Kohlendioxydgehalt in Berührung steht, 14,4% des gelösten CO₂ durch H⁺- und HCO₃⁻-Ionen ersetzt. Das wäre also der scheinbare erste Ionisationsgrad der Kohlensäure. Die zweite Dissoziation ist bei der Kohlensäure so gering, daß sie unter den angegebenen Bedingungen noch vernachlässigt werden kann (Fox, 1909 b, S. 9, 10, 14, 19; die Darstellung ist hier übrigens wohl nicht einwandfrei; Fox scheint das Ionenprodukt mit dem Dissoziationsgrad zu verwechseln).

Für die beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure finde ich im Schrifttum etwas verschiedene, der Größenordnung nach aber doch gut zusammenstimmende Zahlen angegeben. (Vergl. Tabelle 4 auf S. 61 d. B.)

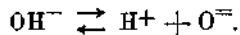
Es ist offenkundig, daß durch die Dissoziation der Kohlensäure die Wasserstoffionen in der Lösung vermehrt werden; deshalb nennen wir sie ja eine Säure. Die hydrographischen Messungen sind vielfach gerade auf diesen Umstand eingestellt. Es ist hier deshalb vielleicht der Platz, über die **Konzentration der Wasserstoffionen** einige Worte zu sagen. Ich muß mich dabei auf ganz wenige Andeutungen, die für das Verständnis des Folgenden nützlich sind, beschränken. In das ausgedehnte Schrifttum über den Gegenstand führt ja Michaelis (1927) vorzüglich ein. Vergleiche etwa auch die knappe und klare Übersicht bei McClendon, Gault u. Mulholland (1917, S. 26). Tillmans (1919) gibt eine leicht verständliche Darstellung, die

besonders die Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen mit wechselnden Mengen von Bikarbonaten und freiem Kohlendioxyd berücksichtigt. Dagegen hat Byck (1932) den Fall näher behandelt, daß sich wechselnde Mengen von CO_2 in reinem, karbonatfreiem Wasser lösen, und hat gezeigt, wie sich dann die Wasserstoffionenkonzentration ändert. (Vergl. d. B., S. 39.)

Bekanntlich muß man sich, weil auch reines Wasser die Elektrizität etwas leitet, vorstellen, daß das Wasser selbst dissoziiert ist, nach der Formel:



Theoretisch könnte man das Wasser als zweibasige Säure auffassen, es wäre also anzunehmen, daß neben der angeschriebenen ersten Dissoziation noch eine zweite erfolgt:



Da jedoch schon die erste Dissoziation außerordentlich schwach ist, braucht man sich nicht zu wundern, daß die zweite bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Sieht man also von dieser zweiten, rein hypothetischen Umsetzung ab, so läßt sich das Wasser wegen der Bildung von Hydroxylionen ebensogut als Base auffassen. Da beide Ionenarten in gleicher Menge gebildet werden, ist es auch von diesem Gesichtspunkt aus berechtigt, reines Wasser als vollständig neutral zu betrachten. Die Dissoziationskonstante des Wassers hat analog dem wiederholt Gesagten die Formel:

$$\frac{[\text{H}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{konst.}$$

Wegen des geringen Grades der Dissoziation kann die Menge des an der Reaktion beteiligten Wassers ohne merklichen Fehler als konstant angesehen werden. Setzen wir $[\text{H}_2\text{O}].\text{konst.} = \text{kw}$, so erhalten wir:

$$[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = \text{kw}.$$

Über die Schwierigkeiten, die Konzentration $[\text{H}_2\text{O}]$ genau zu fassen, sowie über ihre Abhängigkeit von der Temperatur und etwa vorhandenen gelösten Stoffen, vergleiche man Michaelis (1927, S. 10 bis 11), dem diese Darstellung folgt.

kw ändert sich mit der Temperatur ziemlich stark. Bei 22° ist es $= 10^{-14}$ zu setzen. Es sind also in reinem Wasser dieser Temperatur 10^{-7} Mol Wasserstoffionen und ebensoviele Hydroxylionen je Liter vorhanden. Diese Zahl ist sehr klein, be-

deutet aber doch, daß 1 mm³ etwa 62 Milliarden Wasserstoffionen und ebensoviel Hydroxylionen enthält. Bei 25° soll sich das dissoziierte Wasser zum nicht dissoziierten wie 1.8 mg zu einer Tonne verhalten. Über die Dissoziationsverhältnisse des Wassers bei verschiedenen Temperaturen gibt eine Tabelle von Michaelis (1927, S. 23) die beste Auskunft. (Einen größeren Spielraum umfaßt die — jedenfalls nicht ganz so verlässliche Tabelle bei Behrend und Berg, 1927, S. 263.)

Löst man im Wasser einen Stoff, der beispielsweise H⁺-Ionen liefert, so müssen sich nach der Formel für k_w gleichzeitig OH⁻-Ionen mit Wasserstoffionen zu elektrisch neutralen Wasserstoffmolekülen verbinden. Denn

$$[\text{OH}^-] = k_w : [\text{H}^+].$$

Die Konzentration der einen ist der Konzentration der anderen verkehrt proportional. Es folgt schon aus dem Wesen der Proportionalität, daß bei diesen Verschiebungen keine der beiden Ionenarten vollständig verschwinden kann (wie es der Fall wäre, wenn es sich um Summen, nicht um Produkte handelte). Es genügt, um das Konzentrationsverhältnis der beiden Ionenarten zueinander festzulegen, wenn man die Konzentration der einen Art angibt. In der Regel wählt man [H⁺]. Setzt man k_w rund = 10⁻¹⁴, so bedeutet

[H⁺] = 10⁻⁷ neutrale Reaktion,

[H⁺] > 10⁻⁷ saure Reaktion,

[H⁺] < 10⁻⁷ basische Reaktion.

Je mehr [H⁺] von 10⁻⁷ abweicht, desto stärker sauer, bzw. alkalisch ist die Lösung. Man bezeichnet [H⁺] als Wasserstoffionenkonzentration oder kürzer als Wasserstoffzahl.

Es bietet verschiedene Vorteile, statt [H⁺] den Wert von $-\log [\text{H}^+]$ anzugeben. (Vergl. Michaelis, 1927, S. 20.) Man nennt diesen Wert Wasserstoffexponenten und bezeichnet ihn mit pH (oder einigen anderen ähnlichen Symbolen). Es bestehen also die Beziehungen:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+],$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}},$$

neutrale Reaktion: pH = 7,

saure Reaktion: pH < 7,

basische Reaktion: pH > 7.

(Bär, 1932, bezeichnet den Teildruck des Kohlendioxydes durchgängig mit "pCO₂". Es scheint mir aber recht unzweckmäßig, von der Regel "p = -log" abzuweichen.)

Ansaulicher, aber freilich für manche Berechnungen weniger brauchbar ist die von Tillmans (1919) vorgeschlagene Ausdrucksweise. Er setzt:

$$h^+ = [H^+]. 10^7.$$

Da beim Wasserstoff 1 Mol = 1 g ist, so gibt h⁺ gleichzeitig die Menge der Wasserstoffionen in 10⁻⁷ g oder in 1/10.000 mg. h⁺ = 1 bedeutet neutrale Reaktion.

Die Angaben der Indikatoren über die Reaktion einer Lösung stimmen mit diesen Definitionen nicht immer genau, aber doch annähernd überein. Lackmus ist bei pH < 6 deutlich rot, bei pH > 8 deutlich blau. Über andere Indikatoren vergleiche man Walker (1914, S. 399), auch Tillmans (1919, S. 8 bis 9 und 16) sowie Ruttner (1931, S. 208).

Schon aus dem bisher Gesagten dürfte ziemlich leicht zu erraten sein, daß die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration für die chemische Kennzeichnung irgendwelcher natürlicher Wässer sehr wichtig ist. In der Tat wird sie besonders in der Ozeanographie, aber auch bei der Untersuchung der Süßwässer immer mehr verwendet. Das Wasser des offenen Meeres ist durchwegs deutlich alkalisch. Eine Übersicht der älteren darauf bezüglichen Untersuchungen gibt Ruppin (1910, S. 280 und 281). Er stellt auch (S. 298) das abweichende Ergebnis von Fox richtig, was manchen Späteren entgangen ist (so etwa Mc Clendon, 1917 a; S. 276).

pH des Meerwassers schwankt etwa um 8.00. Neuere Bestimmungen hat Wells (1918 a, S. 12) zusammengestellt. Geringer ist der Wasserstoffexponent in geschlossenen Binnenmeeren, wie im Schwarzen Meer und besonders in der Ostsee, wo in der kohlen säure reichen Tiefe sogar schwach saures Wasser mit pH bis gegen 6.9 vorkommt. (Vergl. die Übersicht von Buch, 1917, S. 109 ff.)

Nach dieser Abschweifung wenden wir uns wieder der Kohlensäure zu.

Krogh stellt (1904 a, S. 360) die Dissoziation eines Bikarbonates dar durch die Formel



R ist darin eine zweiwertige Base. Der Vorgang wird weiter unten näher aufgeklärt werden. Für jetzt ergibt sich nach dem schon früher Gesagten

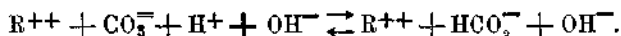
$$\frac{[\text{RCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{RH}_2\text{C}_2\text{H}_6]} = \text{konst.}$$

Bezeichnen wir ferner mit Σ jene Mengen der Stoffe — in Molen ausgedrückt — die ursprünglich in die Lösung eingeführt wurden, bzw. bei vollständiger Dissoziation des Bikarbonates in ihr gefunden würden, so erhalten wir:

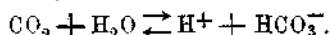
$$\begin{aligned} [\text{RCO}_3] &= \Sigma \text{RCO}_3 - [\text{RH}_2\text{C}_2\text{O}_6] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \Sigma \text{H}_2\text{CO}_3 - [\text{RH}_2\text{C}_2\text{O}_6] \\ \frac{(\Sigma \text{RCO}_3 - [\text{RH}_2\text{C}_2\text{O}_6]) \cdot (\Sigma \text{H}_2\text{CO}_3 - [\text{RH}_2\text{C}_2\text{O}_6])}{[\text{RH}_2\text{C}_2\text{O}_6]} &= \text{konst.} \end{aligned}$$

Dies gilt augenscheinlich nur für zweiwertige Basen, denn bei einwertigen wäre die Menge der gebildeten Bikarbonatmoleküle doppelt so groß, als die der verschwindenden Karbonat- und Kohlensäuremoleküle. Krogh hat die entwickelte Formel weiter umgestaltet und durch Versuche geprüft. Er fand, daß sie bis zu einem Teildruck von 0.0003 Atmosphären die Beobachtungen sehr gut darstellt. Er schließt aus seinen Untersuchungen, daß die Alkalinität des Meerwassers wesentlich durch Karbonate zweiwertiger Basen bedingt ist.

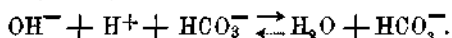
Ähnliche Überlegungen findet man auch bei Fox (1909 b, S. 11 bis 16). Er geht von der Lösung des normalen Monokarbonates einer zweiwertigen Base aus. Die sich in ihr bildenden Ionen verbinden sich teilweise mit denjenigen, die durch die Dissoziation des Wassers selbst entstehen. Das Karbonat wird also hydrolysiert:



Diese Lösung reagiert wegen des Vorhandenseins der Hydroxylionen alkalisch. Wird ihr nun Kohlendioxyd zugeführt, so spielt sich folgendes ab:



Die gebildeten Wasserstoffionen verbinden sich mit den schon vorhandenen Hydroxylionen:



Von der Menge des verfügbaren gasförmigen CO_2 wird es abhängen, ob die Lösung, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist,

nur weniger alkalisch, oder neutral, oder sogar sauer ist. Fox stellt sich (S. 12) vor, daß eine ungenügende Kohlendioxydmenge schließlich ganz in die Flüssigkeit überginge, so daß in der Atmosphäre gar nichts davon übrig bliebe. Das ist nun allerdings nicht anzunehmen, da doch immer ein gewisser Teildruck des CO_2 vorhanden sein muß, widrigenfalls die angeschriebenen Reaktionen von rechts nach links verlaufen und gasförmiges Kohlendioxyd ausgeschieden wird. Richtig wird dagegen dargelegt, daß die schließliche Zusammensetzung der Lösung — nach Eintritt des Gleichgewichtes — ganz dieselbe ist, ob man nun ursprünglich Karbonat, Bikarbonat oder Hydroxyd aufgelöst hat. Sie hängt nur von der molekularen Konzentration des Salzes, dem Teildruck des Kohlendioxydes (außerdem dem Salzgehalt und der Temperatur) ab. Geht man von einer Monokarbonat- oder Hydroxydlösung aus, so tritt CO_2 in sie ein, aus einer Bikarbonatlösung dagegen tritt es aus, bis in jedem Fall derselbe Gleichgewichtszustand erreicht ist — falls nur der Teildruck des Kohlendioxydes konstant erhalten wird.

Wie immer die Reaktion der so entstehenden Lösung ist, das heißt, wie sich die Konzentrationen der H^+ - und OH^- -Ionen zueinander verhalten mögen, wird doch das Produkt beider Konzentrationen immer gleich bleiben müssen, und zwar rund:

$$[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

wie in reinem Wasser. (Vergl. oben, S. 28 d. B.)

Aus der Gleichung für die Bildung der dissoziierten Kohlensäure erhält man ferner — weil das Wasser stets im Überschuß vorhanden ist und also nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-]} &= k \\ [\text{H}^+] &= \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \\ \frac{[\text{CO}_2].[\text{OH}^-].10^{14}}{[\text{HCO}_3^-]} &= k \\ \frac{[\text{CO}_2].[\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \text{Konst.} \end{aligned}$$

Vom Standpunkt der in der Lösung vorhandenen Karbonate aus werden die Verhältnisse sogleich noch näher erörtert werden. Dort wird auch klarer zu ersehen sein, daß durch die Umsetzung

zwischen Kohlensäure und Karbonat H^+ -Ionen aus der Lösung entzogen werden und daß dies der eigentliche Grund für die vermehrte Löslichkeit des CO_2 ist. (Vergl. S. 59—60 d. B.) Da mir diese später zu gebende Darstellung wesentlich klarer und einfacher zu sein scheint, verweile ich bei der von Fox nicht länger.

Die theoretischen Ausführungen Brönstedts (Brönsted und Wessenberg-Lund, 1912, S. 447) kann ich übergehen. Ich muß aber darauf aufmerksam machen, daß seine Rechnung auf S. 448 ein Versehen enthält. Er setzt das Ionenprodukt des Wassers $= 1.02 \cdot 10^{-14}$ statt 10^{-14} . Infolgedessen wird auch der Wert für sein k_4 unrichtig.

Wells (1918 a, S. 11 bis 13) ermittelt die Menge des als CO_2 , CO_3 und HCO_3 vorhandenen Kohlendioxydes in einer eher primitiven Weise. Besonders das freie CO_2 ließ sich nur ziemlich ungenau bestimmen.

Die letzte und wohl wichtigste der Arbeiten über die **Löslichkeit des Kohlendioxydes**, die zu besprechen ist, ist die von Buch (1917). Ich beschränke mich zunächst auf die theoretischen Auseinandersetzungen (S. 74 bis 77). Buch betrachtet das Meerwasser in seinen Ausführungen wie eine verdünnte Natriumkarbonat-Bikarbonatlösung. Zwar sind gewiß auch im Meerwasser die vorherrschenden Karbonate diejenigen des Kalziums und Magnesiums, soweit es sich um das Auftreten fester Phasen handelt. Da aber Na^+ -Ionen zweifellos reichlich vorhanden sind und da es sich bei der ganzen Erörterung ja um das Verhalten der Kohlensäure, nicht um ihre Salze handelt, wollen wir Buch zunächst folgen. Vielleicht wäre es noch klarer gewesen, zunächst mit einem allgemeinen Symbol für einwertige Basen zu arbeiten. Es ist also zu setzen:

$[Na_2CO_3]$ = Gesamtkonzentration der Karbonate, so weit sie nicht nach der zweiten Art dissoziiert sind, das heißt einschließlich der $NaCO_3^-$, aber ausschließlich der CO_3^{--} .

$[NaHCO_3]$ = entsprechende Konzentration der Bikarbonate.

$[\Sigma CO_2]$ = Gesamtkonzentration des Kohlendioxydes.

A = Alkalinität = der Differenz der in einem Liter von Kohlensäure befreit gedachten Wassers vorhandenen positiven und negativen Äquivalente. Für eine Natriumkarbonatlösung ohne andere Salze ist $A = [Na]$.

$[H_2CO_3]$ = Konzentration der freien Kohlensäure, unabhängig davon, ob es sich um gelöstes Kohlendioxyd oder um eigentliche Kohlensäure handelt, also genauer $[CO_2] + [H_2CO_3]$. Die Dissoziation der Kohlensäure, mit der weiterhin gerechnet wird; ist also die scheinbare (vergl. S. 25—26 d. B.)

δ' = Dissoziationsgrad des Bikarbonates = Verhältnis der HCO_3^- zur Gesamtbikarbonatkonzentration.

δ'' = Dissoziationsgrad des Karbonates = Verhältnis der CO_3^{--} zur Gesamtkarbonatkonzentration.

k_1 = scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

k_2 = zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

k_w = Dissoziationskonstante des Wassers.

Der Berechnung sind dann folgende acht Gleichungen zugrunde gelegt, deren Konstanten aus älteren Arbeiten entnommen sind und sich auf 18° C beziehen. Die mittlere molare Konzentration der benützten Lösungen war etwa 0.1, der Salzgehalt höchstens 5.5‰.

1. Erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

$$k_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.4 \cdot 10^{-7}$$

2. Zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

$$k_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}$$

3. Dissoziationskonstante des Wassers,

$$k_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 0.72 \cdot 10^{-14}$$

4. Elektroneutralität der Lösung,

$$[HCO_3^-] + 2 [CO_3^{--}] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+].$$

5. Definition der Alkalinität,

$$a) A = [NaHCO_3] + 2 [Na_2CO_3] + [Na^+];$$

$$b) A = [NaHCO_3] + [HCO_3^-] + 2 [Na_2CO_3] + 2 [CO_3^{--}] + [OH^-] - [H^+]$$

$$(\text{weil } [HCO_3^-] + 2[CO_3^{--}] + [OH^-] - [H^+] = [Na^+]).$$

6. Definition des Gesamtkohlendioxydes,

$$[\Sigma CO_2] = [H_2CO_3] + [NaHCO_3] + [HCO_3^-] + [Na_2CO_3] + [CO_3^{--}]$$

7. Dissoziationsgrad des Bikarbonates,

$$a) \delta' = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{NaHCO}_3]} = \text{schätzungsweise } 0.7;$$

$$b) [\text{HCO}_3^-] + [\text{NaHCO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\delta'}.$$

8. Dissoziationsgrad des Karbonates,

$$a) \delta'' = \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{CO}_3^{--}] + [\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \text{schätzungsweise } 0.3 \text{ (unsicher);}$$

$$b) [\text{CO}_3^{--}] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{\delta''}.$$

Aus diesen Voraussetzungen läßt sich nun eine recht komplizierte Gleichung entwickeln, die die Beziehungen zwischen $[\Sigma \text{CO}_2]$, A und $[\text{H}^+]$ allgemein darstellt. Für ihre Ableitung muß ich auf Buch (S. 76) verweisen. Es ist niemals notwendig, alle elf Glieder dieser Gleichung zu berücksichtigen. Je nach den Bedingungen vereinfacht sie sich mehr oder weniger, weil einzelne Glieder wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden können. Ich führe nur beispielsweise einige der so vereinfachten Formen an. Es ergibt sich für reine Bikarbonatlösungen ($[\Sigma \text{CO}_2] = A$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{\delta''} + \frac{k_1 k_w}{\delta' A}}$$

Für Bikarbonatlösungen mit Überschuß an Kohlensäure erhält man

$$[\text{H}^+] = \frac{k_1 ([\Sigma \text{CO}_2] - A)}{\delta' A},$$

eine Gleichung, die sich auch durch Umformung derjenigen für k_1 (Nr. 1) gewinnen läßt.

Ferner ergibt sich, wenn $[\text{H}^+] \geq 10^{-8}$ und δ'' nicht sehr viel kleiner als δ' ist,

$$[\Sigma \text{CO}_2] = A \left(1 + \frac{[\text{H}^+] \delta'}{k_1} \right)$$

und so weiter.

Wenn man die aus diesen theoretischen Untersuchungen abgeleiteten Werte mit den experimentell für das Wasser der Ostsee gewonnenen vergleicht, so zeigt sich nach Buch (S. 78 u. f.), daß zwar die allgemeine Form der Kurven ziemlich gut übereinstimmt, daß sie aber gegeneinander verschoben sind, so daß die aus $[\text{H}^+]$ und A berechneten Werte von $[\Sigma \text{CO}_2]$ zu groß, bzw. die aus $[\Sigma \text{CO}_2]$ und A berechneten Werte von $[\text{H}^+]$ zu klein im

Vergleich zu den Versuchsergebnissen werden. Diese Unstimmigkeit wird wesentlich geringer, wenn man die Dissoziationsgrade des Karbonates und Bikarbonates viel kleiner annimmt, als sie oben nach anderweitigen Untersuchungen eingesetzt wurden, etwa (Buch, S. 84):

$$\delta' = 0.4 \text{ bis } 0.5,$$

$$\delta'' = 0.02 \text{ bis } 0.07.$$

Ähnliches ergibt sich auch bei einer Berechnung der Versuche von Krogh und Fox. Das würde auf die Bildung komplexer Ionen hindeuten, wie sie auf S. 22 d. B. für die Dissoziation des Natriumkarbonates angeführt wurden. Doch werden auch durch diese Annahme nicht alle Abweichungen erklärt. Offenbar können die Vorgänge in einer so zusammengesetzten Lösung, wie dem Meerwasser, nicht genau dem einfachen Schema folgen, das für eine Natriumkarbonat-Bikarbonatlösung berechnet ist. Doch ist es derzeit wohl nicht möglich, wesentlich größere Komplikationen entsprechend zu berücksichtigen. Die weiter unten dargestellte Aktivitätstheorie sucht diesen Mangel ja teilweise zu beheben, besonders durch den Begriff der Ionenstärke.

Die Ergebnisse seiner Versuche stellt Buch (1917, Taf. 3) in einer Zeichnung dar (vergl. Fig. 1), die die Beziehungen zwischen CO_2 -Spannung (\wp), Alkalinität (A), Gesamtmenge des gelösten CO_2 (ΣCO_2) und Wasserstoffionenkonzentration ($[\text{H}^+]$) wiedergibt. Wenn man von diesen vier Größen zwei kennt, kann man aus der Figur die beiden anderen entnehmen. Aus derselben Zeichnung läßt sich auch die Menge der verschiedenen Molekül- und Ionenarten ableiten, in denen das Kohlendioxyd unter bestimmten Bedingungen in der Lösung vorhanden ist. (Die unten verwendeten Symbole sind dieselben, wie in den theoretischen Ableitungen auf S. 33 ff. d. B.)

Aus der Spannung, der Temperatur und dem Salzgehalt erhält man zuerst die Konzentration des freien Kohlendioxydes. Man braucht dazu nur eine der Tabellen für den Absorptionskoeffizienten und die Formel:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{\alpha \wp}{22.4}.$$

Weiter ist

$$[\text{gebundene Kohlensäure}] = [\Sigma\text{CO}_2] - [\text{H}_2\text{CO}_3],$$

$$[\text{Gesamtmonokarbonat}] = A - [\text{gebundene Kohlensäure}],$$

$$(\text{weil } A = 2 [\text{Monokarbonat}] + [\text{Bikarbonat}] \text{ und } [\text{gebundene}$$

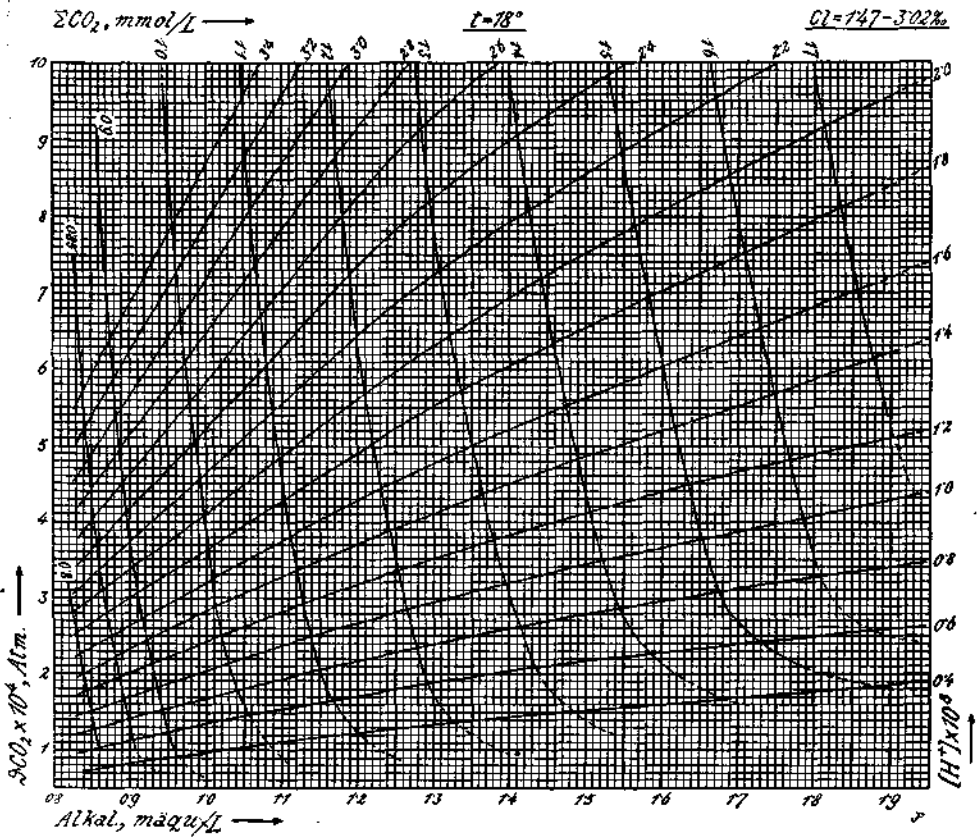


Fig. 1. Beziehungen zwischen Alkalinität, Kohlendioxidspeisung, Gesamtkohlendioxid und Wasserstoffionenkonzentration in Wasser aus der östlichen Ostsee mit einem Salzgehalt von 2.68 bis 5.48‰, bei 18° C. Nach Buch, 1917.

Kohlensäure] = [Monokarbonat] + [Bikarbonat]),
 [Gesamtbikarbonat] = [gebundene Kohlensäure] - [Gesamtmonokarbonat].

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= \frac{k_1 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \\ [\text{CO}_3^{--}] &= \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \\ \delta' &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{NaHCO}_3] + [\text{HCO}_3^-]} \\ \delta'' &= \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{--}]} \end{aligned}$$

(Vergl. für die letzten vier Formeln S. 34–35 d. B.)

TABELLE 1.

Übersicht über die Art der Lösung der Kohlensäure in Ostseewasser von 5‰ Salzgehalt bei 18° C. Konzentrationen in Millimol je Liter. Nach Buch, 1917.

Alkalinität mÄqu/L.	[H+]. 10 ⁷	Spannung, Atmosphären	Freie Kohlen- säure	Gesamt- Kohlen- säure	Gebund. Kohlen- säure	Mono- karbonat	Bi- karbonat	[CO ₂]	[HCO ₃]	δ'	δ''
1·0	0·05	0·000115	0·0047	0·936	0·931	0·069	0·862	0·0049	0·41	0·48	0·07
	0·10	0·000204	0·0083	0·966	0·958	0·042	0·916	0·0022	0·37	0·40	0·05
	0·15	0·000299	0·0122	0·985	0·973	0·027	0·946	0·0014	0·36	0·38	0·05
	0·20	0·000409	0·0167	1·001	0·984	0·016	0·968	0·0011	0·37	0·38	0·07
	0·25	0·000551	0·0225	1·017	0·995	0·005	0·990	0·0010	0·40	0·40	0·20
	0·30	0·000715	0·0291	1·034	1·005	0	1·000	0·0009	0·43	0·43	—
	0·35	0·000918	0·0374	1·050	1·013	0	1·000	0·0008	0·47	0·47	—
1·2	0·05	0·000147	0·0060	1·113	1·107	0·093	1·014	0·0064	0·53	0·52	0·07
	0·10	0·000266	0·0108	1·146	1·135	0·065	1·070	0·0029	0·48	0·45	0·04
	0·15	0·000398	0·0162	1·168	1·152	0·048	1·104	0·0019	0·48	0·42	0·04
	0·20	0·000561	0·0229	1·190	1·167	0·033	1·134	0·0015	0·50	0·44	0·05
	0·25	0·000781	0·0317	1·214	1·182	0·018	1·164	0·0013	0·56	0·48	0·07
	0·30	0·001021	0·0416	1·235	1·193	0·007	1·186	0·0012	0·61	0·51	—
1·4	0·05	0·000172	0·0070	1·262	1·255	0·145	1·110	0·0074	0·62	0·56	0·05
	0·10	0·000318	0·0129	1·302	1·289	0·111	1·178	0·0034	0·57	0·48	0·03
	0·15	0·000433	0·0197	1·334	1·314	0·086	1·228	0·0023	0·58	0·47	0·03
	0·20	0·000693	0·0282	1·364	1·336	0·064	1·272	0·0019	0·62	0·49	0·03
	0·25	0·000955	0·0389	1·395	1·356	0·044	1·312	0·0016	0·68	0·52	0·04
1·6	0·05	0·000193	0·0079	1·386	1·378	0·222	1·156	0·0084	0·70	0·61	0·04
	0·10	0·000363	0·0148	1·457	1·442	0·158	1·284	0·0039	0·65	0·51	0·02
	0·15	0·000561	0·0228	1·492	1·469	0·131	1·338	0·0027	0·67	0·50	0·02
	0·20	0·000805	0·0328	1·528	1·495	0·105	1·390	0·0022	0·72	0·52	0·02
1·8	0·10	0·000407	0·0166	(1·61)	1·59	0·21	1·38	0·0044	0·73	0·53	0·02
	0·15	0·000632	0·0257	1·648	1·622	0·178	1·444	0·0030	0·75	0·52	0·02
	0·20	0·000911	0·0371	1·687	1·650	0·150	1·500	0·0025	0·82	0·55	0·02

Auf diese Art wurde die Tabelle 1 erhalten. Sie bezieht sich auf einen Salzgehalt von 5⁰/₀₀ und auf 18⁰ C. Für andere Werte müßten also gleichartige Tabellen erst aufgestellt werden. Die Konzentrationen sind in mmol/L angegeben. Von den Eigentümlichkeiten, die Buch (S. 81) an diesen Zahlenreihen aufzeigt, seien folgende hervorgehoben:

[HCO₃⁻] weist innerhalb jeder zu einer bestimmten Alkalinität gehörigen Messungsreihe ein Minimum auf, ebenso δ'; doch liegen beide nicht immer bei derselben Wasserstoffionenkonzentration. (Eines liegt außerhalb der Tabelle.)

Die δ' sind auffallend niedrig (vergl. d. B., S. 36). Sie nehmen mit steigender Alkalinität zu.

[CO₃⁼] fällt stetig mit steigendem [H⁺], ebenso die Gesamtkonzentration der Monokarbonate. Diese können bei niedriger Alkalinität und hoher Wasserstoffionenkonzentration so gut wie ganz verschwinden.

δ'' ist außerordentlich klein, allerdings auch nicht sehr sicher bestimmbar. (Vergl. S. 36 d. B.)

Abweichend von den bisher besprochenen Arbeiten untersucht Byck (1932) die viel einfacheren Verhältnisse in einer Lösung von CO₂ in reinem Wasser, ohne Anwesenheit von Salzen. Seine Berechnung sei kurz angedeutet, wobei ich sie nur wegen der Übereinstimmung mit den anderen Abschnitten in diesem Bande ganz wenig umforme. Die Konstanten beziehen sich auf eine Temperatur von 20⁰ C.

$$[H^+].[OH^-] = k_w = 0.54 \cdot 10^{-14}$$

$$\frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = k_1 = 3.18 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{[H^+].[CO_3^{=}] }{[HCO_3^-]} = k_2 = 3.54 \cdot 10^{-11}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{\alpha}{22.4} \cdot P = \frac{0.876}{22.4} \cdot P = 0.0393 \cdot P$$

$$[H^+] = 2 [CO_3^{=}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

Aus diesen Definitionen ergibt sich:

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{k_1 \cdot \frac{\alpha}{22.4} \cdot P}{[H^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{k_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{k_2 k_1 \frac{\alpha}{22.4} \cdot P}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2 k_1 k_2 \frac{\alpha}{22.4} \cdot P}{[\text{H}^+]^2} + \frac{k_1 \cdot \frac{\alpha}{22.4} \cdot P}{[\text{H}^+]} + \frac{k_w}{[\text{H}^+]}$$

Aus dieser Gleichung leitet Byck eine Kurve ab, die die Beziehung zwischen $\log P$ und pH zeigt. (Vergl. Fig. 2.)

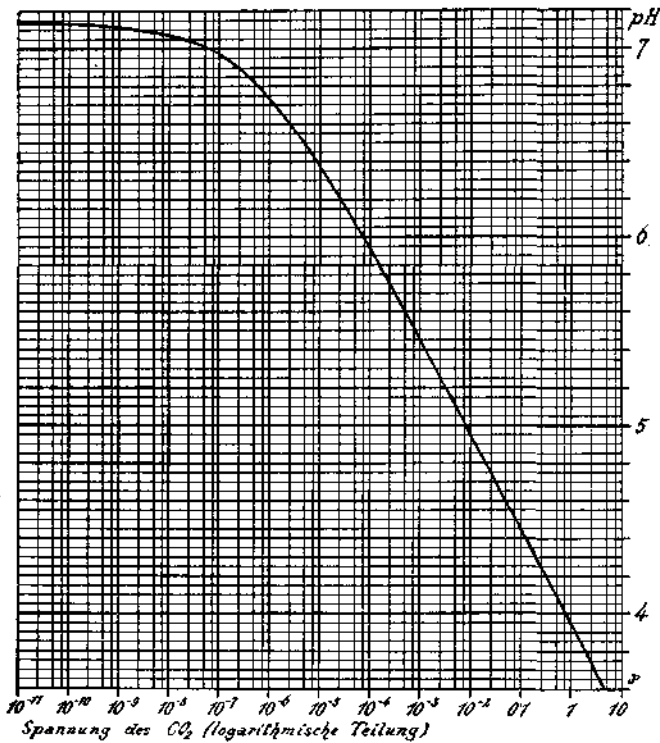


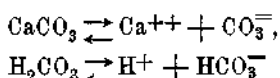
Fig. 2. Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser von 20° C bei verschiedenen CO₂-Spannungen. Nach Byck, 1932.

c) Das Verhalten des Kalziumkarbonates in der Lösung.

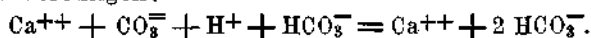
Wurden die Vorgänge in einer Lösung von Kohlendioxyd und Salzen bisher hauptsächlich mit Rücksicht auf das Verhalten der Kohlensäure untersucht, so können wir nach diesen Vorüberlegungen nun zu unserem eigentlichen Gegenstand, der Löslichkeit des Kalziumkarbonates zurückkehren. Ich folge zunächst vor-

wiegend **Johnston**. Man vergleiche allenfalls auch **Ruppin**, 1910 (S. 290 bis 298). Seine Anwendung der Phasenregel auf CaCO_3 -Lösungen in Süßwasser und in Meerwasser ist interessant, es würde aber zu weit führen, sie hier zu besprechen.

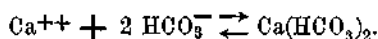
Wenn man Kalziumkarbonat und Kohlendioxyd in Wasser auflöst, wird dieses teilweise zu Kohlensäure hydratisiert und sowohl sie als das Karbonat werden größtenteils elektrolytisch dissoziiert:



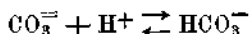
Die so gebildeten Ionen können bei größerer Konzentration nicht nebeneinander bestehen, weil die Bedingungen für eine hochgradige zweite Dissoziation der Kohlensäure nicht erfüllt sind. Es müssen sich vielmehr die Wasserstoffionen mit den Karbonationen vereinigen:



Mit anderen Worten, es bilden sich aus dem Kalziumkarbonat das Kalziumbikarbonat. Denn die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Ionen können natürlich wieder nur in Gegenwart einer bestimmten Menge des nicht dissoziierten Salzes bestehen und liefern daher dieses nach der Formel:



Man sieht sofort, daß durch diese Umsetzung der Lösung CO_3^{--} -Ionen entzogen werden, und zwar für jedes Molekül nach der ersten Art dissoziierter Kohlensäure ein CO_3^{--} . Da nach der Voraussetzung festes CaCO_3 verfügbar ist, so daß die Lösung stets gesättigt bleibt, und das Ionenprodukt für das Karbonat deshalb gleich bleiben muß, geht weiteres Karbonat in Lösung, bis das Produkt $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]$ den Wert K wieder erreicht hat. Man erkennt auch, daß das Kalzium bei dem ganzen Vorgang eine mehr passive Rolle spielt. Der Kern aller Umsetzungen liegt in dem Gleichgewichtsverhältnis der verschiedenen Ionenarten, die aus der Kohlensäure entstehen können:



Nimmt die Konzentration der Kohlensäure zu, so verschiebt sich dieses Gleichgewicht nach rechts, CO_3^{--} -Ionen verschwinden aus der Lösung und Kalziumkarbonat wird gelöst. Nimmt die Konzentration ab, so werden CO_3^{--} -Ionen gebildet und Karbonat muß gefällt werden.

Eine Voraussetzung der bisherigen Darlegungen wurde schon weiter oben (S. 9 d. B.) erwähnt. Die Ca^{++} - und HCO_3^- -Ionen stehen nach der vierten Gleichung auf der vorigen Seite im Gleichgewicht mit gelöstem, undissoziiertem Bikarbonat. Dieses Gleichgewicht kann nur aufrecht erhalten werden, so lange das Bikarbonat an sich seinen Sättigungspunkt nicht überschritten hat. Wir sahen, daß dies bei höheren Drucken ganz gut eintreten könnte (s. d. B., S. 10). In der Natur kämen solche Drücke allerdings wohl nur bei vulkanischen Vorgängen in Betracht. Für unsere Überlegungen spielen sie keine Rolle, da auch im Meer die Kohlensäure niemals Konzentrationen erreicht, die einem Teildruck von 1 Atmosphäre entsprechen würden.

Unterhalb des Sättigungspunktes für Kalziumbikarbonat ist die Löslichkeit des Kalziumkarbonates also durch folgende vier Gleichungen bestimmt, in denen die Symbole dieselbe Bedeutung wie auf S. 14, 26 und 34 d. B. haben:

$$(1) \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha P/22.4$$

$$(2) \quad \frac{[\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_1$$

$$(3) \quad \frac{[\text{H}^+].[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2$$

$$(4) \quad [\text{Ca}^{++}].[\text{CO}_3^{--}] = kc$$

Aus den vorstehenden Erörterungen ist bereits zu vermuten, daß es ein Gebiet niedriger Drücke geben muß, innerhalb dessen die Löslichkeit des Kalziumkarbonates mit zunehmendem Teildruck des Kohlendioxydes fallen, statt steigen muß. Denn wenn die Verdünnung so groß ist, daß die zweite Dissoziation der Kohlensäure eine vollständige ist, wird eine Zugabe von Kohlendioxyd zunächst eine Vermehrung der CO_3^{--} -Ionen verursachen. Es wird gut sein, diesem Punkt im Anschluß an eine Arbeit von Johnston und Williamson (1916a) noch etwas Aufmerksamkeit zu widmen.

Die genannten Verfasser gehen diesmal von einer Lösung des Hydroxydes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in reinem, kohlensäurefreiem Wasser aus. Wird in die darüber liegende Atmosphäre Kohlendioxyd zugeleitet, so bildet sich im Wasser Kohlensäure, die zunächst bei sehr großer Verdünnung in 2H^+ und CO_3^{--} dissoziiert ist. Die Kohlensäure neutralisiert einen Teil des Hydroxyls, so das OH^- -Ionen aus der Lösung verschwinden. Die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$

muß also zunächst steigen, da auch hier ein konstantes Ionenprodukt $[Ca^{++}].[OH^-]^2$ besteht. Gleichzeitig beginnt in der Lösung das Karbonat $CaCO_3$ aufzutreten. Es kann jetzt mehr Ca in Lösung gehalten werden, als am Beginn des Versuches. Dies dauert bei weiterer Zuleitung von CO_2 so lange fort, bis das Produkt $[Ca^{++}].[CO_3^{--}]$ den Sättigungswert erreicht hat. Diesen Kohlendioxyddruck nennen Johnston u. Williamson P_1 . Er trennt den Bereich, in dem sich im Fall von Übersättigung Kalziumhydroxyd aus der Lösung ausscheidet, von dem, in dem Kalziumkarbonat die stabile feste Phase ist. Führt man weiter CO_2 zu, so ist eine etwaige Abnahme der OH^- -Ionen für die Löslichkeit bedeutungslos, weil nicht mehr $Ca(OH)_2$ die solide Phase ist. Dagegen ist H_2CO_3 immer noch sehr stark nach der zweiten Art dissoziiert, so daß bei seiner Vermehrung hauptsächlich die CO_3 -Ionen zunehmen. Auf Grund der Gleichung

$$[Ca^{++}].[CO_3^{--}] = kc$$

fällt jetzt festes Karbonat aus, die Löslichkeit des Kalziums nimmt ab. Dies dauert bei weiterer Drucksteigerung an bis zu einem Druck P_0 , bei dem die erste Dissoziation der Kohlensäure über die zweite das Übergewicht gewinnt. Von da an nimmt mit der Zunahme von P die Menge der CO_3^{--} -Ionen in der Lösung ab, wie schon auseinandergesetzt (vergl. S. 41 d. B.). Es steigt also die Löslichkeit für Ca wieder. In der Lösung bildet sich immer mehr Bikarbonat. Das dauert an, bis das Produkt $[Ca^{++}].[HCO_3^-]^2$ bei einem Druck P_2 den Sättigungswert für das Bikarbonat erreicht hat, von dem schon die Rede war. Über diesem Punkt sollte sich das Bikarbonat abscheiden, dessen Darstellung in festem Zustand beim Kalzium allerdings bisher nicht gelungen ist. Die Löslichkeit nimmt nun sehr langsam ab, wenn man weiter Kohlendioxyd zuführt.

Man sieht aus diesen Darlegungen und aus der Figur 3, daß die Löslichkeit des Kalkes, wenn man sie durch die Menge des gelösten Ca bestimmt, nicht bei vollständigem Fehlen des Kohlendioxydes am kleinsten ist, sondern bei einem bestimmten Druck P_0 . Johnston und Williamson (1916 a, S. 978) finden diesen Druck für eine Temperatur von 18° und für Kalzit zu 0.0000004 Atmosphären ($4 \cdot 10^{-7}$ Atmosphären). Das ist ungefähr 1/1000 der in der Atmosphäre normal vorhandenen Kohlendioxydmenge, ein Wert, der im Versuch immerhin vorkommen kann. (Johnston und Williamson schreiben a. ang. O.

1/100, was aber wohl nur ein Versehen sein kann.) Für 16° ergibt sich 0.000000373. P_1 ist bei der zuletzt genannten Temperatur nicht viel größer als 0.00000000000001 Atmosphären (zwischen 10^{-13} und 10^{-14} Atmosphären), ein Betrag, der nur bei besonders sorgfältigen Versuchen erreicht werden könnte. Im allgemeinen wird man annehmen dürfen, daß auch „kohlendioxydfreie Luft“ wesentlich mehr als diese Menge enthält. P_2 ist bei 25° 15 Atmosphären. Das stimmt der Größenordnung nach gut mit den früher (S. 10 d. B.) angegebenen Zahlen überein.

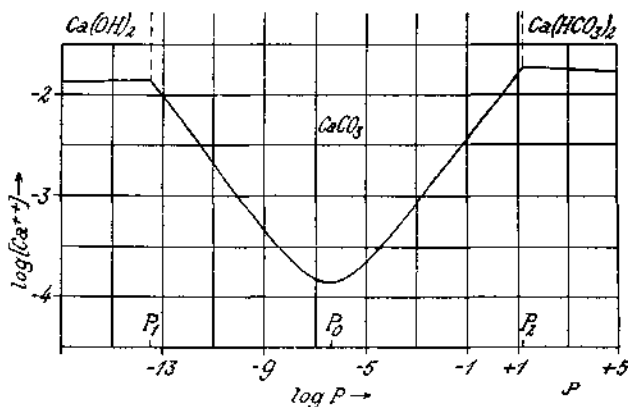


Fig. 3. Kurve des Zusammenhanges zwischen der Kohlendioxidspannung und der Löslichkeit des kohlensauen Kalkes, ausgedrückt durch die Konzentration der Ca^{++} -Ionen, bei 16° C. Der Maßstab ist logarithmisch, um den linken Ast der Kurve sichtbar zu machen. Die drei oben angeschriebenen Formeln bedeuten die zur Lösung gehörigen festen Phasen. Nach Johnston und Williamson, 1916.

Bei P_0 und 16° enthält die Lösung eine Menge Ca, die 16 mg CaCO_3 im Liter entsprechen würde. Unter diesen Bedingungen sind 46% des Kalziums an Karbonat gebunden, 27% an Hydroxyl und 27% an Bikarbonat. Bei allen anderen Drucken ist die Menge der CO_3 -Ionen in der Lösung noch viel geringer, bei 0.0005 Atmosphären machen sie nur 2%, bei 1 Atmosphäre weniger als 1/30.000 der Ca^{++} -Ionen aus. (Johnston und Williamson, 1916 b, S. 732.)

Es sei noch bemerkt, das P_0 nicht für alle Karbonate größer als P_1 sein muß. Wenn dies nicht der Fall ist, tritt in der Löslichkeitskurve kein reales Minimum auf.

Die nähere Art der Berechnung der wirklichen Löslichkeitswerte aus Beobachtungsreihen unter Benützung der aufgestellten Formeln kann hier nur kurz angedeutet werden. Der Gleichförmigkeit halber verwende ich auch hier die Konstante für die scheinbare, statt — wie Johnston — für die wahre Dissoziation der Kohlensäure, die ja auch viel genauer bekannt ist.

Wenn man die beiden Definitionsgleichungen für k_1 und k_2 (2 und 3 auf S. 42 d. B.) durch einander dividiert, erhält man

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}][\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Darin setzt man den Wert für $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ aus Gleichung (1) ein und findet

$$(5) \quad \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{\alpha}{22.4} P.$$

$$\text{Nach (4) ist } [\text{CO}_3^{--}] = \frac{k_c}{[\text{Ca}^{++}]},$$

daher nach (5):

$$(6) \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 = \frac{k_1}{k_2} k_c \frac{\alpha}{22.4} P.$$

Nach der Formel für die Dissoziationskonstante des Wassers ist:

$$[\text{H}^+] = \frac{k_w}{[\text{OH}^-]},$$

ferner nach Gleichung (1 und 2)

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = k_1 \frac{\alpha}{22.4} P.$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_1}{k_w} \frac{\alpha}{22.4} P.$$

$$(7) \quad \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{k_w}{k_1 \frac{\alpha}{22.4} P}.$$

Setzt man in (5) aus der eben durchgeführten Ableitung ein:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] \frac{k_1}{k_w} \frac{\alpha}{22.4} P,$$

so erhält man:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2 \frac{k_1^2}{k_w^2} \left(\frac{\alpha}{22.4} \right)^2 P^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{\alpha}{22.4} P.$$

$$(8) \quad \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{k_w^2}{\frac{\alpha}{22.4} k_1 k_2 P}.$$

Dazu kommt noch:

$$(9) \quad [\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + \frac{1}{2} [\text{OH}^-].$$

Für die Konstanten, die in diesen Gleichungen auftreten, benützt Johnston teilweise etwas andere Werte, als Buch (d. B., S. 34). Vergl. die Zusammenstellung auf S. 61 d. B.

Johnston dividiert k_1 noch durch n , um die wahre Dissoziationskonstante zu erhalten (vergl. d. B., S. 25). Das erwies ich als unzweckmäßig.

k_w bei $18^\circ = 0.5 \cdot 10^{-14}$, (Johnston, S. 2011, Anm. 1. Besser nach Michaelis, 1927, S. 23, $0.74 \cdot 10^{-14}$).

α bei $18^\circ = 0.927$, bei $16^\circ = 0.987$.

$$\frac{\alpha}{22.4} = 0.0414 \text{ bzw. } 0.0441.$$

Um den Gesamtgehalt an Ca richtig zu erhalten, muß man außerdem den Dissoziationsgrad von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ berücksichtigen, aus dem zu entnehmen ist, wieviel Ca auf undissoziiertes Bikarbonat entfällt. Johnston gibt dafür Zahlen (1915, S. 2011 und 2012). Die Dissoziation des Monokarbonates und des Hydroxydes wird — im Gegensatz zu Buch — als vollständig angenommen.

Es ergeben sich also zur Berechnung der Gesamtkonzentration des Kalziums, sowie des Verhältnisses zwischen Monokarbonat, Bikarbonat und Hydroxyd in einer mit Kalzit gesättigten Lösung bei 16°C unter verschiedenen Kohlendioxidteildrücken folgende Gleichungen:

$$(4) \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 0.98 \cdot 10^{-8}$$

$$(5) \quad [\text{HCO}_3^-]^2 : [\text{CO}_3^{--}] = 247 P \text{ (Buch: } 323 P \text{)}$$

$$(6) \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 = 2.425 \cdot 10^{-6} P \text{ (Buch: } 3.16 \cdot 10^{-6} P \text{)}$$

$$(7) \quad [\text{OH}^-] : [\text{HCO}_3^-] = \frac{3.730 \cdot 10^{-7}}{P} \text{ (Buch: } \frac{3.25 \cdot 10^{-7}}{P} \text{)}$$

$$(8) \quad [\text{OH}^-]^2 : [\text{CO}_3^{--}] = \frac{3.435 \cdot 10^{-11}}{P} \text{ (Buch: } \frac{6.39 \cdot 10^{-11}}{P} \text{)}$$

$$(9) \quad [\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + \frac{1}{2} [\text{OH}^-].$$

Die bestimmten Zahlen hinter den Gleichheitszeichen sind die von Johnston verwendeten. In Klammer wurden die-

jenigen beigesetzt, die sich aus den Konstanten nach Buch ergeben würden. Sie wurden weiter hinten nicht verwendet.

Johnston versucht nicht — etwa in der Art wie Buch — die kurzen Gleichungen zu einem oder wenigen einheitlichen Ausdrücken zusammenzufassen. Er sucht die Werte, die ihnen genügen, vielmehr durch eine Reihe von Annäherungen. Er geht von der Tabelle Schloesings (1872, a, S. 1555) aus und formt sie zunächst so um, wie unsere Tabelle 2 (Johnston, 1915, S. 2007) zeigt. Die erste Spalte dieser Tabelle ist mit der bei Schloesing gleich. In der zweiten Reihe sind die von Schloesing gegebenen Zahlen für die Menge des gelösten CaCO_3 in Mol umgerechnet. Man braucht zu diesem Zweck die Gramm nur durch 100.07 zu dividieren. Die gefundenen Zahlen geben gleichzeitig die Mol Kalzium in 1 L.

Die dritte Reihe enthält die molare Konzentration des Kalziumbikarbonates. Diese erhält man aus der Konzentration des Kalziums, indem man für die — stets geringe — Menge des normalen Karbonates eine Korrektur anbringt. Man geht dabei folgendermaßen vor: Nach Gleichung (5) auf S. 45 und 46 d. B. ist bei 16°

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\alpha}{22.4} \cdot P = 247 P.$$

Am größten ist die Korrektur dort, wo der Kohlendioxid-druck am kleinsten ist, also in der ersten Zeile der Tabelle. Hier findet man, indem man zunächst näherungsweise $[\text{Ca}]$ für die davon ja sicher nicht stark verschiedene Bikarbonatkonzentration setzt und δ aus der vierten Zahlenreihe entnimmt:

$$\frac{(0.000746 \cdot 0.9062)^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = 247 \cdot 0.000504$$

$$[\text{CO}_3^{--}] = \frac{0.00135^2}{0.124} = 0.0000147 \text{ oder rund } 0.000015.$$

Gesamtkalziumbikarbonat $= [\text{Ca}] - [\text{CO}_3^{--}] = 0.000746 - 0.000015 = 0.000731$, wie in der Tabelle.

Die vierte Spalte enthält Dissoziationsgrade (δ), die durch Bestimmen der Leitfähigkeit äquivalenter Lösungen von Kalziumazetat gewonnen wurden. Die Zulässigkeit dieses Vorganges ist vielleicht nicht ganz zweifelsfrei.

Die fünfte Reihe erhält man durch Multiplikation der Zahlen in der dritten mit denen in der vierten.

TABELLE 2.

Zusammensetzung einer Lösung von Kalziumkarbonat in kohlendioxidhaltigem Wasser, bei 16° C und verschiedenen Teildrucken des CO₂. Nach Johnston (1915) auf Grund der Messungen von Schloesing.

Teildrucke, Atmosphären	Gesamtmenge Ca, Mol/L	Gesamtmenge Ca(HCO ₃) ₂ , Mol/L	Dissoziations- grad, δ	$\frac{1}{2}$ [HCO ₃ ⁻]	[Ca ⁺⁺]	$\frac{k_1}{k_2}$ kc . 10 ⁵	
0·000504	0·000746	0·000731	0·906	0·000663	0·000678	5·36	Mittel 5·30
0·000808	0·000850	0·000837	0·904	0·000757	0·000770	4·95	
0·00333	0·001372	0·001364	0·890	0·001214	0·001222	4·99	
0·01387	0·002231	0·002226	0·870	0·001940	0·001945	4·79	
0·02820	0·002965	0·002961	0·856	0·002537	0·002541	5·28	
0·05008	0·003600	0·003597	0·844	0·003045	0·003048	5·10	
0·1422	0·005330	0·005328	0·822	0·00438	0·00438	5·36	
0·2538	0·006634	0·006632	0·811	0·00638	0·00638	5·57	
0·4167	0·007875	0·007874	0·798	0·00628	0·00628	5·39	
0·6533	0·008855	0·008854	0·790	0·00699	0·00699	5·60	
0·7297	0·00972	0·00972	0·785	0·00763	0·00763	5·52	
0·9841	0·01086	0·01086	0·778	0·00845	0·00845	5·56	

Die Zahlen der sechsten Spalte sind gefunden nach der Formel:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}].$$

Schließlich hat man nach S. 14 d. B.

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = k_c$$

und — wie soeben verwendet —

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\alpha}{22.4} \cdot P$$

$$\frac{k_1}{k_2} k_c = \frac{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{\frac{\alpha}{22.4} P}.$$

Nach dieser Formel ist die siebente Spalte der Tabelle gefunden.

Es sei noch zum Vergleich mit Schloesings Rechnungsweise darauf verwiesen, daß die Menge des Monokarbonates, die in der Lösung vorhanden ist, unvergleichlich kleiner ist, als jener Forscher annahm. Im günstigsten Falle, das heißt beim niedrigsten Teildruck der Tabelle, macht das Monokarbonat — wie wir sahen — $0.000015 \text{ Mol/L} = 1.5 \text{ mg/L}$, statt 13 mg, wie Schloesing annahm, aus. Man erkennt ferner aus einem Vergleich der Spalten 2 und 3 der Tabelle, daß die Menge des Monokarbonates nicht gleich bleibt, sondern mit steigendem Kohlendioxyddruck abnimmt. Es geht daher nicht an, von dem Gesamtgewicht des gelösten Kalkes einen stets gleichen Betrag als Löslichkeit des Monokarbonates abzuziehen, wie Schloesing es getan hat.

Der Berechnung der Löslichkeit des Kalziumkarbonates bei bestimmten Teildrucken dient dann unsere nächste Tabelle, Nr. 3 (Johnston, 1915, S. 2012). Sie ist auf den schon S. 46 d. B. wiedergegebenen Formeln aufgebaut.

Die erste Spalte der Tabelle 3 enthält die Teildrucke, die nun nicht aus Versuchen entnommen, sondern willkürlich in regelmäßigen Abständen gewählt sind. Zu den übrigen Spalten sei folgendes bemerkt: Bei den hier betrachteten niedrigen Kohlendioxyddrucken haben in Kalzitlösungen außer den Bikarbonationen auch die Karbonationen und Hydroxylionen einen merklichen Anteil an der Gesamtsumme der Anionen. Doch kann man das Monokarbonat und das Hydroxyd als vollständig dissoziiert behandeln. Dagegen muß beim Bikarbonat der Disso-

TABELLE 3.

Berechnung der Löslichkeit des Kalzites in Wasser bei 16° C und verschiedenen Kohlendioxydspannungen,
nach Johnston (1915).

Teildrucke, Atmo- sphären	$[H^+]. 10^7$	$[Ca^{++}]$	$\frac{1}{2}[HCO_3^-]$	δ	Gesamt- menge $Ca(HCO_3)_2$	$[CO_3^{--}]$	$\frac{1}{2}[OH^-].$ 10^7	Gesamt- menge des Ca	Ca CO ₃ , mg/kg
0·00020	0·027	0·000509	0·000488	0·919	0·000532	0·000019	9·1	0·000552	55
0·00025	0·032	0·000546	0·000527	0·917	0·000574	0·000018	7·8	0·000593	59
0·00030	0·036	0·000579	0·000561	0·915	0·000613	0·000017	7·0	0·000631	63
0·00035	0·040	0·000608	0·000591	0·914	0·000647	0·000016	6·3	0·000664	66
0·00040	0·043	0·000635	0·000618	0·913	0·000677	0·000016	5·8	0·000694	69
0·00045	0·047	0·000659	0·000643	0·912	0·000705	0·000015	5·4	0·000721	72
0·00050	0·050	0·000682	0·000666	0·912	0·000731	0·000014	5·0	0·000746	75

ziationsgrad berücksichtigt werden. Die dazu notwendigen Faktoren δ , durch die $\frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ dividiert werden muß, um die Gesamtkonzentration des Kalziumbikarbonates zu erhalten, wurden wieder durch Vergleich mit einer Kalziumazetatlösung von gleicher $[\text{Ca}^{++}]$ gewonnen.

Die Gesamtmenge der Kalziumionen folgt der schon angeführten Formel:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + \frac{1}{2}[\text{OH}^-].$$

Daher ist die Gesamtmenge des Ca gegeben durch:

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{CO}_3^{--}] + \frac{1}{2}[\text{OH}^-] = \frac{1}{2\delta} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + \frac{1}{2}[\text{OH}^-].$$

Aus ihr findet man die Menge des gelösten Kalziumkarbonates in mg/kg einfach durch Multiplikation mit Hunderttausend (genau 100070).

Um von der Reaktion der Lösungen eine anschaulichere Vorstellung zu geben, habe ich aus $[\text{OH}^-]$ noch $[\text{H}^+]$ berechnet. Ich habe dabei $k_w = 0.5 \cdot 10^{-14}$ gesetzt, wie es Johnston (1915, S. 2011, Anm. 1) tut, wenn dieser Wert auch wahrscheinlich etwas zu klein ist. Denn es schien mir nicht zweckmäßig, innerhalb derselben Rechnung verschiedene Zahlen für die Konstanten zu verwenden.

Die von Bäckström (1921, S. 180 bis 182) entwickelten Formeln stimmen grundsätzlich mit denen Johnstons überein. Die von ihm durchgeführte Vereinfachung, nach der $[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{++}]$ gesetzt werden kann, dürfte wohl nur unter den gewählten Versuchsbedingungen, nämlich bei einer Kohlendioxidspannung von etwa einer Atmosphäre, zulässig sein. Er rechnet offenbar folgendermaßen:

Nach früheren Bestimmungen ist etwa:

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 10^{-8},$$

$$[\text{Ca}^{++}] = 10^{-2}. \text{ Daher}$$

$$[\text{CO}_3^{--}] = 10^{-6}.$$

Ferner setzt er:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2 = 5 \cdot 10^{-11}$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_1 = 3 \cdot 10^{-7}.$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-2}.$$

$$\frac{[\text{H}^+].10^{-6}}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.10^{-11}$$

$$\frac{[\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-]}{4.10^{-2}} = 3.10^{-7}$$

$$[\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-] = 12.10^{-9},$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] : (5.10^{-6})$$

$$[\text{H}^+]^2 = 12.5.10^{-14} = 6.10^{-13} \text{ oder rund } 10^{-12}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-6}.$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] : (5.10^{-6}) = 10^{-6} : (5.10^{-6}) = 10^{-1} : 5 = 0.02.$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{++}].$$

Erst während des Druckes der vorliegenden Seiten erhielt ich durch die Freundlichkeit Herrn Prof. Oishi in Sapporo, dem ich auch an dieser Stelle herzlich danke, die interessante Arbeit von Osaka (1921). Deshalb kann ich ihren Inhalt hier nur ganz kurz andeuten. Die Berechnungen gelten für 25° C.

Osaka geht von drei Gleichungen aus, die im wesentlichen mit unseren Formeln (2), (3) und (4) auf S. 42 d. B. übereinstimmen. Er setzt auf Grund von Bestimmungen durch Kendall, Seyler und Lloyd

$$k_1 = 3.50.10^{-7} \quad k_2 = 4.91.10^{-11}.$$

Aus den angeführten Gleichungen erhält er ähnlich wie in unserer Formel (6)

$$(6a) \quad \frac{[\text{Ca}^{++}].[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{k_1 k_2}{k_2} = 1.$$

l ist eine neue Konstante. Um sie zu bestimmen, geht Osaka von Messungen des freien Kohlendioxydes und des Kalziumbikarbonates aus, die McCoy und Smith bei Drucken von 0.1 bis 13.2 at ausgeführt haben. Der Dissoziationsgrad des Bikarbonates, δ , wird wieder dem des Kalziumazetates gleichgesetzt. Von dem Vorhandensein des Kalziummonokarbonates kann unter den jetzt angenommenen Bedingungen vorläufig abgesehen werden. Bezeichnen wir mit [Ca] die Gesamtmenge des gelösten Kalziums (in mol/L), so ist dann

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}^{++}] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$$

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}].\delta$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{++}]$$

[Ca] und $[H_2CO_3]$ konnten aus den Versuchen unmittelbar entnommen werden, so daß 1 berechnet werden konnte. Als Mittel aus vier Versuchen ergab sich:

$$1 = 5.165 \cdot 10^{-5}.$$

Ferner ist nach Gleichung (6a)

$$k_c = 1 \frac{k_2}{k_1} = 5.165 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4.91 \cdot 10^{-11}}{3.50 \cdot 10^{-7}} = 7.24 \cdot 10^{-9}.$$

k_w nimmt O s a k a mit $0.82 \cdot 10^{-14}$ an.

Unsere Gleichung (1) von S. 42 d. B., hat nach älteren Messungen bei 25° die Form

$$(1) [H_2CO_3] = 0.0338 P.$$

Die anderen Ausgangsgleichungen sind nach dem bisher Gesagten

$$(2) \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = k_1 = 3.50 \cdot 10^{-7}$$

$$(3) \frac{[H^+].[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = k_2 = 4.91 \cdot 10^{-11}$$

$$(4) [Ca^{++}].[CO_3^{--}] = k_c = 7.24 \cdot 10^{-9}$$

$$[H^+].[OH^-] = k_w = 0.82 \cdot 10^{-14}$$

$$(9) 2[Ca^{++}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{--}]$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$(2a) [H^+].[HCO_3^-] = 3.50 \cdot 10^{-7} \cdot 0.0338 P = 1.183 \cdot 10^{-8} P$$

$$[H^+] = \frac{1.183 \cdot 10^{-8} P}{[HCO_3^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{0.82 \cdot 10^{-14}}{1.183 \cdot 10^{-8} P} \cdot [HCO_3^-] = \frac{6.93 \cdot 10^{-7}}{P} \cdot [HCO_3^-].$$

Die Erörterung der beiden letzten Formeln ergibt, daß sowohl $[H^+]$ als $[OH^-]$ vernachlässigt werden können, wenn P nicht außerordentlich klein — wesentlich kleiner als $1/10.000$ at — ist. Dadurch erhält (9) die vereinfachte Form

$$(9a) [Ca^{++}] = \frac{1}{2} [HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$$

Dividiert man (2a) durch (3), so findet man

$$(5) \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{--}]} = \frac{1.183 \cdot 10^{-8} P}{4.91 \cdot 10^{-11}} = 241 P$$

(sehr ähnlich wie auf S. 46 d. B.) und, wenn man für $[CO_3^{--}]$ aus (4) einsetzt

$$(6) \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 = 7 \cdot 24 \cdot 10^{-9} \cdot 241 P = 1 \cdot 74 \cdot 10^{-6} P$$

$$(9a) \quad [\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + \frac{7 \cdot 24 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ca}^{++}]}$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man die Unbekannten $[\text{Ca}^{++}]$ und $[\text{HCO}_3^-]$ berechnen. Die Lösung wird durch gewisse angenäherte Vereinfachungen gefunden, die darzulegen hier viel zu weit führen würde. Das Ergebnis lautet:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{5 \cdot 24 \cdot 10^{-17} + 2 \cdot 49 \cdot 10^{-12} P^{1/2} + 2 \cdot 97 \cdot 10^{-8} P^{1/2}}{3 \cdot 91 \cdot 10^{-6} P}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{2 \cdot 61 \cdot 10^{-6} P}{7 \cdot 24 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot 72 \cdot 10^{-4} P^{1/2}}$$

Das Monokarbonat wird als vollständig dissoziiert angesehen. Die Dissoziation des Bikarbonates wird wieder in Anlehnung an das Kalziumazetat berechnet (O s a k a, Tabelle 3). Da jetzt nicht alle Kalziumionen aus dem Bikarbonat stammen, können wir die Menge des nicht dissoziierten Bikarbonates nicht aus der Menge der Ca^{++} ermitteln, sondern nur aus der Menge der HCO_3^- .

$$2 \cdot [\text{Gesamtbikarbonat}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\delta} = 2[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$2[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\delta} - [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] \frac{1-\delta}{\delta}$$

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}^{++}] + \frac{1-\delta}{2\delta} [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{Ca}] = \frac{5 \cdot 24 \cdot 10^{-17} + 2 \cdot 49 \cdot 10^{-12} P^{1/2} + 2 \cdot 97 \cdot 10^{-8} P^{1/2}}{3 \cdot 91 \cdot 10^{-6} P} +$$

$$+ \frac{(1-\delta) \cdot (2 \cdot 61 \cdot 10^{-6} P)}{\delta (14 \cdot 48 \cdot 10^{-9} + 3 \cdot 44 \cdot 10^{-4} P^{1/2})}$$

Die aus dieser Formel berechneten Zahlen für $[\text{Ca}^{++}]$ stimmen mit denen Schloesings recht gut überein; wenn man berücksichtigt, daß jene für 25°, diese für 16°, ermittelt sind.

Ein wesentlicher Nachteil von O s a k a s Verfahren liegt offenbar darin, daß es wegen der Vernachlässigung der OH^- für sehr niedrige Teildrucke nicht anwendbar ist. Es bietet also keine Möglichkeit, den so interessanten und auch für physio-

logischen Fragen wichtigen linken Teil der Kurve in Fig. 3 d. B. zu berechnen. Darin ist ihm Johnstons Darstellung überlegen.

Auch **Klinke** (1928, S. 246 bis 247) geht von den Gleichungen (2) und (3) auf S. 42 d. B. aus. Außerdem schreibt er — analog, aber etwas einfacher als auf S. 34 d. B. —:

$$\begin{aligned} [\Sigma \text{CO}_2] &= [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] \\ [\text{HCO}_3^-] &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{k_2} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{k_1} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{k_1 k_2} \\ [\Sigma \text{CO}_2] &= [\text{CO}_3^{--}] \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + 1 \right) = [\text{CO}_3^{--}] \frac{k_1 k_2 + k_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} \\ [\text{CO}_3^{--}] &= \frac{[\Sigma \text{CO}_2] \cdot k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Kalziumkarbonates:

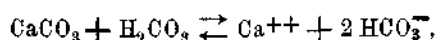
$$k_c = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = [\text{Ca}^{++}] \cdot \frac{[\Sigma \text{CO}_2] k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

Kennt man k_c , so kann man aus dieser Formel die Konzentration der Ca^{++} -Ionen für jede Lösung mit gegebenem Gesamtkohlendioxyd und gegebener Wasserstoffionenkonzentration berechnen. Umgekehrt kann die Gleichung aber auch benutzt werden, um die Konstanten zu ermitteln, wenn man $[\text{Ca}^{++}]$ kennt. (Über dessen Bestimmung vergleiche man **Klinke**, 1928, S. 240 bis 243.)

Eine etwas abweichende Betrachtungsweise der untersuchten Löslichkeit verwendet **Michaelis** (1927, S. 70). Es sei die molare Konzentration des undissoziierten CaCO_3 , die natürlich gleich der Konzentration der in diesen Molekülen gebundenen Ca-Atome ist, durch ca bezeichnet. Diese Konzentration kann man angenähert als konstant, vor allem als unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, betrachten. Mit $[\text{Ca}]$ bezeichne ich die Gesamtmenge der in der Lösung in irgendeiner Form vorhandenen Kalziumatome und mit $[\text{Ca}^{++}]$ wie bisher die Konzentration der Kalziumionen.

$$[\text{Ca}] = ca + [\text{Ca}^{++}].$$

Zwischen ca und $[\text{Ca}^{++}]$ besteht ein Gleichgewicht, das von $[\text{H}^+]$ abhängt, und zwar in folgender Weise:



$$\frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2} = k_3.$$

$$[\text{CaCO}_3] = ca$$

Ferner ist nach S. 34 d. B.:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{k_1} = k_4,$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_4 [\text{H}^+].$$

Daher

$$\frac{ca \cdot k_4 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3^-]} = k_3$$

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{ca \cdot k_4}{k_3} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

$$[\text{Ca}] = ca + \frac{ca \cdot k_4}{k_3} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Die Löslichkeit des CaCO_3 ist also von $[\text{H}^+]$ und von $[\text{HCO}_3^-]$ abhängig, mögen diese woher immer stammen.

Es fällt auf, daß diese Formel insofern an die von Schloesing erinnert, als sie außer einem von der Kohlensäurekonzentration abhängigen Glied auch ein konstantes Glied ca enthält. (Vergl. S. 7 d. B. und beachte, daß nach Schloesing außer dem durch seine Formel dargestellten Bikarbonat noch eine konstante Menge als solchen gelösten Monokarbonates vorhanden sein soll.) Michaelis fand jedoch, daß dieses Glied wegen seiner Kleinheit analytisch nicht bestimmbar ist und also weggelassen werden kann. Ferner scheint es erlaubt, die Konzentration der Bikarbonationen $= 0.9 \times$ (Gesamtkonzentration des Bikarbonates) zu setzen, was auch mit den von Johnston (1915, S. 2012) für den Dissoziationsgrad gefundenen Zahlen gut übereinstimmt.

Nennen wir noch $\frac{ca \cdot k_4}{0.9 k_3} = C$, so erhalten wir

$$[\text{Ca}] = C \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Gesamtbikarbonat}]}.$$

C ergab sich aus einer Versuchsreihe bei 18° zu 340.

Es ist klar, daß die Formel von Michaelis viel weniger genau ist, als die von Johnston, da sie ja von allen

auftretenden Ionen nur die H^+ und HCO_3^- , die allerdings die wichtigsten sind, berücksichtigt. Es könnte sonderbar scheinen, daß der Kalziumgehalt dem Bikarbonatgehalt verkehrt proportional sein soll, doch muß man bedenken, daß unter dem Gesamtbikarbonat nicht nur das Kalziumbikarbonat, sondern auch irgend ein anderes, etwa Natriumbikarbonat, zu verstehen ist. Daß dessen Anwesenheit die Löslichkeit des Kalziumsalzes zurückdrängt, ist ja durchaus wahrscheinlich. Das Hinzufügen von nach der ersten Art dissoziierter Kohlensäure wird die Löslichkeit erhöhen, weil dadurch ja $[H^+]$ und $[HCO_3^-]$ um den gleichen Betrag vermehrt werden und wohl immer $[H^+] < [\text{Gesamtbikarbonat}]$ ist. Endlich sollte man aber meinen, daß die zweite Dissoziation der Kohlensäure die Löslichkeit stark erhöhen müßte, weil durch sie nur $[H^+]$, aber kein $[HCO_3^-]$ entsteht. Wir sahen früher, daß das Gegenteil richtig ist, weil ja die CO_2 die Löslichkeit von $CaCO_3$ zurückdrängen. Wenn man außerdem bedenkt, daß nach Michaelis selbst (S. 71 bis 73) die abgeleitete Formel die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Flüssigkeiten nicht darzustellen vermag, wird man vielleicht doch zweifeln, ob sie überhaupt ein richtiges Bild der obwaltenden Beziehungen gibt.

Der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, das **Kalziumbikarbonat** in festem Zustand darzustellen, läßt es begreiflich erscheinen, daß sein Bestehen in den Lösungen immer wieder bezweifelt worden ist, beispielsweise von Caro (vergl. Treadwell und Reuter, 1898, S. 190 bis 191) oder von Keiser und McMaster (vergl. Johnston, 1915, S. 2010). Später hat Klähn sich dieser Richtung angeschlossen (zum Beispiel 1925 b, S. 728). Klähn suchte an die Stelle der Deutung als chemische Verbindung die durch bloße Adsorption, als eine ganz lockere Bindung einer wechselnden Zahl von Kohlendioxydmolekülen an das Karbonat, zu setzen. Die Formel wäre etwa:



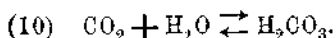
(ebend., S. 729; die abweichende Form 1925 d, S. 414, beruht wohl auf einem Druckfehler). Der Gedanke ist nicht unähnlich demjenigen, den Bodländer (1900, S. 31) in bezug auf das Magnesiumkarbonat entwickelt hat. Er denkt an lockere und wechselnde Bindungen von dem Typus $mMg(OH)_2 \cdot nMgCO_3$ (vergleiche auch Cameron und Seidell, 1903, S. 579, Anm. 1).

Ja in einem gewissen Sinne erinnert Klähn's Deutung an die allerältesten Vorstellungen über die Bindung des Kohlendioxydes im Meerwasser an Sulfate oder andere Salze durch Absorption (vergl. Buch, 1917, S. 9). Klähn spricht nicht von Kalziumbikarbonat, sondern von „Adsorptionskalk“, der bei der Lösung des Karbonates in kohlensäurehaltigem Wasser entstehen soll. Doch fällt mir auf, daß er in neuester Zeit (1928, z. B. S. 456 und 1929, z. B. S. 298) wieder die gewöhnliche Formel $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ verwendet.

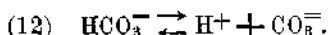
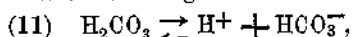
Es ist ohne weiteres zuzugeben, daß die Unmöglichkeit, das Kalziumbikarbonat und die Kohlensäure rein darzustellen, ein mißlicher Umstand ist, der es wünschenswert erscheinen lassen kann, ohne die Annahme dieser Stoffe auszukommen. Von einer Theorie, die die heute herrschende verdrängen soll, müßte man aber wohl verlangen, daß sie ähnlich wie diese einer quantitativen Behandlung zugänglich ist und ausführlichen Aufschluß über die Bedingungen der Lösung gibt. Das ist von den Gegnern der Annahme des Bikarbonates bisher nicht erreicht, ja wohl auch nicht versucht worden.

Übrigens spielt das Kalziumbikarbonat in der Darstellung auf Grund der Dissoziationstheorie keineswegs dieselbe große Rolle, wie in den älteren Gedankengängen. Nach diesen schien ja die Bildung des leicht löslichen Kalziumbikarbonates der wesentlichste Teil des Einflusses zu sein, den das Vorhandensein von Kohlendioxyd auf die Löslichkeit des Karbonates ausübt. Nach der Dissoziationstheorie dagegen liegt der springende Punkt darin, daß bei Zutritt von Kohlendioxyd CO_3^{--} -Ionen aus der Lösung verschwinden und dadurch das Ionenprodukt $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]$ unterschritten wird. Daß gleichzeitig HCO_3^- -Ionen gebildet werden, ist eigentlich mehr ein Nebenumstand; so bald einmal feststeht, daß das Löslichkeitsprodukt $[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2$ unter den in der Natur vorkommenden Verhältnissen kaum je erreicht wird (vergl. d. B., S. 10, 42—43), daher auch nicht die Menge des gelösten Ca begrenzt.

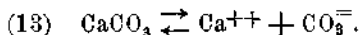
Wir fassen zunächst kurz zusammen, wie sich auf Grund der bisher besprochenen älteren Dissoziationstheorie die **Fällung von Kalk** infolge Abnahme der CO_2 -Spannung darstellt. Das Kohlendioxyd ist zu einem — wahrscheinlich geringen — Teil mit Wasser zu Kohlensäure vereinigt:



Die Kohlensäure zeigt eine zweifache Dissoziation:



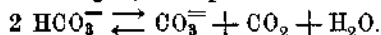
Das Kalziumkarbonat dissoziiert nach der Formel:



Wird der Lösung Kohlendioxyd entzogen, so verschieben sich die Gleichgewichte (10) und (11) nach links. Dadurch sinkt aber, weil die erste Dissoziation der Kohlensäure ohnedies schon recht vollständig ist, die Konzentration der HCO_3^- -Ionen und ihre Dissoziation nimmt zu. Das Gleichgewicht (12) verschiebt sich nach rechts, und zwar rascher, als die Menge der verfügbaren HCO_3^- -Ionen abnimmt. Man sieht dies wohl am deutlichsten aus Tabelle 1 auf S. 38 d. B. Es werden der Lösung also CO_3^{--} -Ionen zugeführt. Das Produkt $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$ steigt. Wenn es den einer gesättigten Lösung entsprechenden Wert überschreitet, fällt CaCO_3 aus.

Umgekehrt verlaufen die Verschiebungen, wenn der Lösung Kohlendioxyd zugeführt wird. Es kann dann mehr Kalziumkarbonat gelöst werden.

Als Ausgangspunkt für alle Veränderungen erscheint bei dieser Betrachtungsweise immer die Änderung des CO_2 -Gehaltes der Lösung infolge Evasion oder Invasion. Die Temperatur ist hauptsächlich dadurch von Einfluß, daß sich mit ihr der Absorptionskoeffizient und daher auch der CO_2 -Gehalt verschiebt (nach Gleichung (1) auf S. 42 d. B.). Etwas abweichend ist die Vorstellung, die Stumper (1930, S. 33 und 36) entwickelt. Nach ihm würde beim Erhitzen eine thermische Dissoziation des Bikarbonates erfolgen, entsprechend der Formel:



Auch hier ergibt sich eine Vermehrung der CO_3^{--} -Ionen und deshalb eine Kalkfällung. Für die genauere Behandlung der Frage scheint mir diese Darstellungsweise aber keine Vorteile zu bieten.

Es läßt sich aus den Gleichungen (10) bis (13) aber auch verstehen, warum das Gesamtkohlendioxyd in einer kalziumkarbonathaltigen Lösung bei gleichem Teildruck viel größer ist, als in reinem Wasser. Stellen wir uns vor, wir hätten eine Lösung von Kohlendioxyd in reinem Wasser, in der sich die

Gleichgewichte (10) bis (12) eingestellt haben. Nun fügen wir festes Kalziumkarbonat hinzu. Dadurch werden CO_3^{--} -Ionen frei, das Gleichgewicht (12) wird gestört und verschiebt sich nach links. Es werden der Lösung H^+ -Ionen entzogen und HCO_3^- -Ionen zugeführt. Dadurch nimmt aber das Produkt $[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$ bedeutend ab, wie man sich leicht überzeugen kann. Ursprünglich wird die Menge der H^+ und der HCO_3^- ungefähr gleich gewesen sein, da die zweite Dissoziation unbedeutend ist. Sie verhalten sich wie 1 : 1. $1 \times 1 = 1$. Nehmen wir nun an, die Menge der H^+ wäre auf 1/10 gesunken, so müßte die Menge der HCO_3^- gleichzeitig auf das 1,9fache steigen. $0,1 \times 1,9 = 0,19$. ($[\text{H}_2\text{CO}_3]$ können wir als konstant ansehen, wenn wir den Teildruck konstant halten.) Das Gleichgewicht (11) und deshalb auch (10) muß sich also nach rechts verschieben, wenn die Gleichung (2) auf S. 42 d. B. bestehen bleiben soll, das heißt, es wird weiteres Kohlendioxyd aus der Luft absorbiert. Deshalb ist in einem karbonathaltigen Wasser bei gleichem Teildruck viel mehr CO_2 enthalten, als in einem karbonatfreien. Der wesentliche Grund dafür ist der Verbrauch von H^+ -Ionen bei der Überführung des sich lösenden Kalziumkarbonates in Bikarbonat.

Der besseren Übersicht halber lasse ich hier noch eine Tabelle der wichtigsten, von den verschiedenen Verfassern bei ihren Rechnungen angewendeten Konstanten folgen. Nach Buch (1930, S. 65) nimmt bei einer Temperatursteigerung von 1°C $\log k_1$ um 0.008 und $\log k_2$ um 0.011 zu. Genauerer findet man in der soeben erschienenen neuesten Darstellung Buchs (1932, S. 38 ff.). $\log k_c$ würde nach Johnston und Williamson (1916 a, S. 982; b, S. 733) um 0.03 abnehmen, wenn die Temperatur um 5° erhöht wird.

Tabelle 4.

Übersicht über die von verschiedenen Verfassern angenommenen Werte für die wichtigsten Konstanten, die in den Berechnungen über die Löslichkeit der Karbonate nach der Dissoziationstheorie vorkommen.

δ' = Dissoziationsgrad des Bikarbonates,

δ'' = Dissoziationsgrad des Monokarbonates,

k_1 = scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

k_2 = zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure,
 k_w = Dissoziationskonstante des Wassers,
 k_c = Ionenprodukt des Kalzites.

Verfasser	Temperatur Grad	α'	α''	$k_1 \cdot 10^7$	$k_2 \cdot 10^{11}$	$k_w \cdot 10^{14}$	$k_c \cdot 10^8$
Johnston 1915 u. Johnston u. Williamson 1916	16 18 25	0.91—0.92					0.98
Buch 1917, Schätzung & Versuch	18 18	0.7 0.4—0.5	0.3 0.02—0.08	4.4	6.0	0.72	
Bäckström 1921	Zimmer			3.0	5.0		1
Landolt-Börnstein 1923	18 25			3.0	6.0		
Michaelis 1927	16 18 20 25					0.63 0.74 0.86 1.27	
Byck 1932	20			3.18	3.54	0.54	

3. Ueber die Anwendung der Aktivitätstheorie auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes.

Bekanntlich ist in der Darstellung des Verhaltens der Elektrolyte in den letzten Jahrzehnten eine bedeutende Umwälzung angebahnt worden, die sich an das Schlagwort „Aktivitätstheorie“ anknüpft. Es ist wohl anzunehmen, daß diese Betrachtungsweise auch für die Untersuchung der geologisch wichtigen Lösungen neue Gesichtspunkte eröffnen wird. Selbstverständlich kann es nicht meine Aufgabe sein, die Grundlagen der Theorie hier ausführlich zu erörtern. Dagegen schien es mir doch notwendig, auf einige den meisten Geologen und Paläontologen wohl unbekannte Arbeiten hinzuweisen, die sich besonders mit dem Kalziumkarbonat — wenn auch im Zusammenhang mit uns ferner liegenden physiologischen Fragen — befassen. Nur so weit es zur kurzen Wiedergabe des Inhaltes dieser Arbeiten notwendig ist, muß auch etwas von allgemeineren Begriffen die Rede sein. Michaelis (1927) berücksichtigt die neuen Gedankengänge erst teilweise. Dagegen findet man bei Holt, La Mer und Chown (1925, S. 526 bis 534) sowie bei

Hastings, Murray und Sendroy (1927, S. 726 bis 730) eine knappe Übersicht über ihre Grundlagen. Klinke (1928, S. 247 bis 254) und Heubner (1931, S. 1453) haben sie und ihre Anwendung auf die Löslichkeit der Ca-Salze in deutscher Sprache bereits zusammenfassend dargestellt; zur allgemeinen Einführung sei ganz besonders auf Lewis und Randall (1927) verwiesen.

Bei der Darstellung des Massenwirkungsgesetzes sind wir (S. 14 ff. d. B.) von dem Gleichgewicht zwischen gasförmigen Stoffen ausgegangen. Zwischen dem gelösten und gasförmigen Zustand besteht bekanntlich eine sehr weitgehende Analogie, die es ermöglicht hat, das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen einem gelösten Stoff und seinen Ionen zu übertragen. Streng gilt diese Analogie aber nur für sehr stark verdünnte Lösungen starker Elektrolyte (wie der meisten Salze und der starken Säuren). Bei größeren Konzentrationen zeigen sich Abweichungen von dem erwarteten Verhalten. (Die schwachen Elektrolyte, wie die schwachen Säuren, sollen hier vorläufig nicht weiter berücksichtigt werden.)

Es sei AB ein Salz mit den Ionen A^+ und B^- . Bestimmt man für verschiedene Konzentrationen das Ionenprodukt

$$k = \frac{[A^+].[B^-]}{[AB]}$$

so erweist sich dieses nicht als konstant, sondern es ändert sich mit der Konzentration. Mit anderen Worten, das Ionenprodukt hängt mit dem Dissoziationsgrad nicht nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zusammen, das für schwache Elektrolyte gilt. (Vergl. darüber Näheres bei Michaelis, 1927, S. 94 bis 96.)

Ferner ergibt sich, wenn man den Dissoziationsgrad eines starken Elektrolyten durch verschiedene Versuchsreihen, zum Beispiel durch Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung, bestimmt, daß die gefundenen Werte nicht gleich sind. (Vergl. dazu das auf S. 11—12 d. B. über den Faktor i von Van't Hoff Erwähnte.) Die auf diesen und anderen Wegen gefundenen Zahlen weichen ebenfalls um so mehr voneinander ab, je höher die Konzentration der Lösung ist. (Nähere Ausführungen darüber bei Michaelis, 1927, S. 94 bis 105.)

Unsere Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (S. 15 d. B.) beruht darauf, daß bei idealen Gasen der Druck der Dichte proportional ist. Denn die Drucke, nicht die Dichten als solche, sind ja die Kräfte, die das Gleichgewicht bedingen. In den Lösungen spielt der osmotische Druck die Rolle des Gasdruckes. Er ist aber — wie ja bekannt — der Konzentration nur so lange proportional, als diese gering ist. Bei höheren Konzentrationen wächst er zu langsam, was mit der Anziehung zwischen den Molekülen erklärt wird. Diese Anziehungskräfte erzeugen zwischen den ungespaltenen Molekülen von Nichtelektrolyten erst bei ziemlich hoher Konzentration — meist erst bei über einfach molarer — merkliche Wirkungen. Zwischen den elektrisch geladenen Ionen aber sind die Kräfte unvergleichlich stärker und ihre Wirkung zeigt sich daher schon bei viel geringerer Konzentration. Daraus folgt aber, daß die Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades, die ja von dem Vorhandensein vollständig unabhängig gegeneinander bewegter Teilchen ausgehen, kein richtiges, sondern ein zu kleines Ergebnis liefern müssen.

Da sich die im Versuch gefundenen Werte für die Dissoziation starker Elektrolyte von 1 ohnedies nicht weit entfernen, kann man annehmen, daß der undissoziierte Teil in der Lösung tatsächlich verschwindend klein ist. Die Analogie mit der thermischen Dissoziation eines festen Körpers, von der wir auf S. 15 ausgegangen sind, wird dadurch eine noch engere. Die Hypothese von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte wird außerdem durch Ergebnisse der Kristallographie gestützt, nach denen in den Kristallen eines Salzes keine ungespaltenen Moleküle vorhanden wären, sondern das Raumgitter nur von Ionen besetzt wäre. Die Dissoziation tritt also nicht erst bei der Lösung ein, sondern diese macht nur die schon vorhandenen Ionen frei beweglich.

Die Erscheinungen, die früher durch das Bestehen undissoziierter Moleküle erklärt wurden, wie die Abweichungen von dem bei vollständiger Dissoziation zu erwartenden osmotischen Druck oder die Wirkung von Lösungsgenossen auf die Löslichkeit, führt man jetzt auf die elektrischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen zurück. (Vergl. besonders Holt, La Mer und Chown, 1925, S. 529 ff.)

Um auf dieser Grundlage chemische Berechnungen anstellen zu können, führt die Aktivitätstheorie zwei neue Begriffe ein, die sich zueinander wie Konzentration und Druck verhalten (Hastings, Murray und Sendroy, 1927, S. 726):

Die Flüchtigkeit (fugacity, f) entspricht dem Dampfdruck, bzw. dem osmotischen Druck, jedoch nach Anbringung solcher Korrekturen, daß er den einfachen Gasgesetzen vollständig gehorcht. Sie ist ein genaues Maß für das Bestreben eines Stoffes, aus dem von ihm erfüllten Raum zu entweichen.

Die Aktivität (activity, a) verhält sich zur Konzentration so, wie die Flüchtigkeit zum Druck. Sie ist also die Konzentration einschließlich solcher Korrekturen, daß die Gasgesetze vollständig erfüllt werden.

Wie bekannt, gilt für ideale Gase:

$Pv = RT$, oder, wenn wir statt des Volumens v dessen reziproken Wert, die Konzentration c , verwenden

$$P = cRT,$$

wo P der Druck, T die absolute Temperatur und R die Gas-konstante ist.

Nach dem oben Gesagten gilt also unter allen Bedingungen

$$f = RTa.$$

Um aus der Konzentration die Aktivität zu erhalten, muß man mit einer Zahl, dem Aktivitätsfaktor g , multiplizieren.

$$a = c \cdot g.$$

c ist darin die molale Konzentration, das heißt, die Konzentration in Molen auf 1 kg H_2O , die in diesem Kapitel ausschließlich verwendet wird.

Handelt es sich um Lösungen, so wählt man die Einheiten derart, daß für unendliche Verdünnung $g = 1$ und dem entsprechend $a = c$ wird. Das ist wohl die logische Folge aus dem bisher Gesagten (so auch Michaelis, 1927, S. 104). Mit zunehmender Konzentration nimmt g ab, wenigstens anfangs.

Haben wir es also mit einer Lösung starker Elektrolyte zu tun, die Kalziumionen abspalten, so ist der Aktivitätskoeffizient dieser Ionen bestimmt durch die Gleichung

$$g_{Ca^{++}} = a_{Ca^{++}} : [Ca^{++}].$$

Weniger einfach ist die Definition natürlich dann, wenn in einer Lösung auch nicht ionisiertes Ca vorhanden ist, zum Beispiel in Gestalt komplexer Ionen. Dann hätte man

(Hastings, Murray und Sendroy, 1927, S. 777, Anm. 6) wohl richtiger zu definieren:

$$g_{Ca^{++}} = a_{Ca^{++}} : [Ca],$$

wo also statt der Konzentration der Kalziumionen die Gesamtkonzentration des Kalziums erscheint. Doch spielt dieser Fall für unsere gegenwärtigen Untersuchungen weiter keine Rolle.

Der Aktivitätskoeffizient eines Salzes wird in einer ja recht einleuchtenden Weise definiert als das geometrische Mittel aus den Aktivitätskoeffizienten seiner Ionen (vergl. auch Sendroy und Hastings, 1927 b, S. 810).

Die Aktivitätskoeffizienten bewegen sich in den für uns in Betracht kommenden Fällen etwa zwischen 1 und 0.25.

Bezeichnen wir mit den Indizes + und — die zu den positiven und negativen Ionen gehörigen Werte, mit x die zu dem Salz selbst gehörigen, so hat das Massenwirkungsgesetz für ein in zwei Ionen aufspaltendes Salz die Form:

$$\frac{a_+ \cdot a_-}{a_x} = K.$$

Da ferner nach dem Gesagten gilt:

$$a_+ = g_+ \cdot c_+,$$

$$a_- = g_- \cdot c_-,$$

$$a_x = g_x \cdot c_x,$$

läßt sich die Gleichung auch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{g_+ c_+ \cdot g_- c_-}{g_x c_x} = K.$$

(Daß solche Formeln nicht notwendig das Vorhandensein undissoziierter Moleküle in der Lösung voraussetzen, betonen besonders Holt, La Mer und Chown, 1925, S. 528, Anm., und S. 536, Anm.).

Die Aktivität eines Gelösten kann ermittelt werden aus dem Dampfdruck, aus der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, aus Bestimmungen der elektromotorischen Kraft, aus der Gefrierpunktserniedrigung und aus der Messung der Löslichkeit. Am häufigsten, und so auch von Hastings, Murray und Sendroy, wird die Löslichkeit schwach löslicher Salze in Lösungen von anderen Salzen verwendet.

Wenn sich ein gelöstes Salz bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht mit der festen Phase desselben Stoffes befindet, muß selbstverständlich die Aktivität der flüssigen und der festen Phase gleich sein. Wenn der Aktivitätskoeffizient g

des Gelösten sich infolge einer Änderung des Lösungsmittels (Zusatz von Lösungsgegnossen oder dergleichen) vermindert, muß sich mehr Salz lösen, bis die Aktivität, das Produkt $g \cdot c = a$, infolge Zunehmens von c wieder gleich ist. Es gilt also, wenn wir die Löslichkeiten mit s bezeichnen, und durch den Index 0 die auf die Verhältnisse in reinem Wasser bezüglichen Werte kenntlich machen,

$$g_0 s_0 = g_1 s_1 = g_2 s_2 \text{ usw.}$$

$$\frac{g_0}{g_1} = \frac{s_1}{s_0}$$

$$-\log g_1 = \log \frac{s_1}{s_0} - \log g_0$$

g_0 kann man vorläufig = 1 setzen (Hastings, Murray und Sendroy, 1927, S. 728). Da $\log 1 = 0$, fällt dann das letzte Glied der Gleichung weg und wir haben

$$-\log g_1 = \log \frac{s_1}{s_0}.$$

Bevor ich auf einige Berechnungen eingehe, seien die **verwendeten Symbole** zusammengestellt, an die ich mich nach Möglichkeit auch in meinen anderen Arbeiten halten will. Die schon angeführten sind der Vollständigkeit halber noch einmal aufgenommen. Einzelne Buchstaben sind deshalb anders als bei Hastings, Murray und Sendroy gewählt, weil ich dasselbe Zeichen so weit als möglich nur in einem Sinn gebrauchen wollte.

a = Aktivität. Durch einen Index kann angezeigt werden, um welche Stoffe es sich handelt, also

$a_{Ca^{++}}$ = Aktivität der Ca^{++} -Ionen. Da diese Schreibweise aber sehr schleppend ist, verwende ich meist im Anschluß an Frear und Johnston (1929) winklige Klammer:

$$a_{Ca^{++}} = \langle Ca^{++} \rangle.$$

g = Aktivitätskoeffizient oder Aktivitätsfaktor,

$g_{Ca^{++}}$ = Aktivität der Ca^{++} -Ionen.

Der Kürze halber werde ich für die am häufigsten vorkommenden Aktivitätsfaktoren folgende Zeichen gebrauchen:

$$g_1 = g_{HCO_3^-}$$

$$g_2 = g_{CO_3^{=}}$$

$$g_0 = g_{CaCO_3}$$

$$g_k = g_{H_2CO_3}$$

$$g_w = g_{H_2O}$$

c = Konzentration. Alle Konzentrationen sind in den nun zunächst zu besprechenden Arbeiten — wie schon angegeben — in Mol auf 1 kg H_2O berechnet. Diese molale Konzentration wird, so bald es sich um einen bestimmten Stoff handelt, durch eckige Klammern um das betreffende Symbol ausgedrückt, wie es ja ähnlich schon bisher geschah; also zum Beispiel:

$[Ca^{++}]$ = Konzentrationen der Ca^{++} -Ionen, Mol/kg H_2O , gleichbedeutend mit $c_{Ca^{++}}$.

$[Ca]$ = Gesamtkonzentration des Kalziums, analog wie für Ca^{++} .

$[CaX]$ = Konzentration des Ca in nicht ionisierter Form, ohne Rücksicht auf die sonstige Art seines Auftretens.

Σ bedeutet dort, wo es besonders betont werden muß, daß die Gesamtmenge eines Stoffes gemeint ist; zum Beispiel:

$[\Sigma CO_2]$ = Konzentration des Gesamtkohlendioxydes, wie ja auch schon früher.

f = Flüchtigkeit (siehe S. 64 d. B.);

s = Löslichkeit,

s_0 = Löslichkeit in reinem Wasser,

s_1, s_2 usw. = Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln;

z = Valenz der Ionen,

μ = Ionenstärke (ionic strength) einer Lösung. Sie wird unter Verwendung der schon angeführten Symbole definiert durch die Gleichung

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2) = \frac{1}{2} \Sigma c z^2$$

(vergl. auch Holt, La Mer und Chown, 1925, S. 531 bis 534; Lewis und Randall, 1927, S. 322).

Es gilt angenähert der Satz, daß bei starker Verdünnung ($\mu < 0.01$) der Aktivitätskoeffizient eines bestimmten starken Elektrolyten in allen Lösungen gleicher Ionenstärke gleich ist. Allerdings besteht kein Zweifel, daß die einzelnen Ionenarten spezifisch auf den Aktivitätskoeffizienten einwirken. In vielen Fällen kommt man aber mit der angeführten Näherungsregel aus (Hastings, Murray und Sendroy, 1927, S. 755; vergleiche auch Holt, La Mer und Chown, 1925, S. 541; Sendroy und Hastings, 1927 b; S. 813).

Für unendliche Verdünnungen ist μ natürlich gleich 0.

p ist eine Abkürzung für $-\log$ (wie schon früher bei der Wasserstoffionenzahl verwendet). Also

$p[\text{Ca}^{++}] = -\log [\text{Ca}^{++}]$. Wir schreiben aber auch

$p\mathfrak{g}\text{Ca}^{++} = -\log \mathfrak{g}\text{Ca}^{++}$ und

$pK = -\log K$.

K = Aktivitäts-Dissoziationskonstante einer Säure,

K' und K'' = stöchiometrische Dissoziationskonstanten einer Säure, in denen teilweise an die Stelle der in der Formel für K auftretenden Aktivitäten Konzentrationen treten, wie dies auf S. 69 ff. d. B. ersichtlich ist. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, daß gewisse physikalisch-chemische Messungen, zum Beispiel für $[\text{H}^+]$, unmittelbar Aktivitäten liefern (Klinke; 1928, S. 251; Güntelberg und Schiödt, 1928, S. 436 ff.).

Für $\mu = 0$ wird unter sonst gleichen Bedingungen $K = K'$.

K_i bzw. K_i' = Ionenprodukte für gesättigte Lösungen, durch Aktivitäten bzw. Konzentrationen ausgedrückt.

ΔK_i = Differenz zusammengehöriger Werte von K_i und K_i' . Analog kann das Zeichen Δ auch für andere Wertpaare verwendet werden.

$pK_i\text{CaCO}_3$ oder kürzer $pK_c = -\log (a\text{Ca}^{++} \cdot a\text{CO}_3^{--}) =$
 $= -\log (\langle \text{Ca}^{++} \rangle \cdot \langle \text{CO}_3^{--} \rangle),$

$pK_i'\text{CaCO}_3 = pK_c$ (vergl. S. 14 d. B.) $= -\log ([\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}])$.

$\lambda^0\text{CO}_2$ = Löslichkeitskoeffizient von Kohlendioxyd in reinem Wasser,

λCO_2 = desgleichen in einer Salzlösung.

$\mathfrak{p}\text{CO}_2$ = Spannung der CO_2 , ausgedrückt in Millimetern Quecksilber.

Nun soll kurz angedeutet werden, wie die Rechnungen sich in dem uns besonders angehenden Fall der Kohlensäure und des kohlensauren Kalkes gestalten.

a) Die Versuche von Hastings, Murray und Sendroy.

Das Erste, was für diese Berechnungen benötigt wird, sind die **Dissoziationskonstanten der Kohlensäure**. Die Ausführungen über sie entnehme ich den Arbeiten von Hastings und Sendroy (1925) und Hastings, Murray und Sendroy (1927). Ich verweise jedoch gleich auf gewisse kritische Bemerkungen von Güntelberg und Schiödt (1928, S. 418, Anm. 1). Vergl. auch d. B., S. 71. Es handelt sich jetzt durchwegs um die scheinbare Dissoziation (vergl. d. B., S. 25). Hastings, Murray und Sendroy heben dies (1927, S. 745) noch besonders hervor.

Aus älteren Untersuchungen schließen Hastings und Sendroy, daß pK_1 für die erste Dissoziation der Kohlensäure ist:

$$\begin{array}{lll} \text{bei } 0^\circ & 6.656, & \text{bei } 25^\circ & 6.460 \\ \text{„ } 18^\circ & 6.507, & \text{„ } 38^\circ & 6.36. \end{array}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$(14) \quad \frac{\langle H^+ \rangle \cdot \langle HCO_3^- \rangle}{\langle H_2CO_3 \rangle} = K_1.$$

$$\text{Daher } \log \langle H^+ \rangle + \log \langle HCO_3^- \rangle - \log \langle H_2CO_3 \rangle = \log K_1.$$

Nach der Formel $a = cg$ ergibt sich

$$\langle HCO_3^- \rangle = g_1 \cdot [HCO_3^-].$$

Wenn in der Lösung reichlich Natriumbikarbonat vorhanden ist und dieses vollständig dissoziiert ist, kann man setzen:

$$[HCO_3^-] = [NaHCO_3].$$

Ferner ist die Aktivität eines Gases seiner Tension (\wp) proportional. Menge des CO_2 = Spannung \times Löslichkeitskoeffizient = $\wp \cdot \lambda$. 1 mmol eines Gases nimmt bei 0° und 760 mm Druck 0.0224 L ein. Man kann deshalb schreiben:

$$\langle H_2CO_3 \rangle = \frac{\wp_{CO_2}}{760} \cdot \frac{\lambda_{CO_2}}{0.0224}.$$

Führen wir außerdem wieder das Zeichen p ein, so erhalten wir aus Gleichung (14):

$$-p \langle H^+ \rangle + \log [NaHCO_3] - \log \wp_{CO_2} - \log \frac{\lambda_{CO_2}}{760 \cdot 0.0224} = \log K_1 - \log g_1$$

Im Sinne von S. 68 d. B. rechnen wir ferner:

$$\begin{aligned} & \frac{\langle H^+ \rangle \cdot g_1 \cdot [HCO_3^-]}{g_k \cdot [H_2CO_3]} = K_1 \\ (15) \quad & \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-]}{g_k \cdot [H_2CO_3]} = \frac{K_1}{g_1} = K_1' \\ & -\log K_1' = -\log K_1 + \log g_1 \end{aligned}$$

$$pK_1' = pK_1 + \log g_1$$

$$(16) \quad \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_1 g_k}{g_1} = K_1''$$

$$pK_1'' = p \langle H^+ \rangle - \log [NaHCO_3] + \log [H_2CO_3].$$

K_1'' läßt sich also stöchiometrisch unmittelbar bestimmen. Es ist konstant unter Bedingungen, unter denen die Aktivitätskoeffizienten der Kohlensäure und des Bikarbonates gleich bleiben.

Die Verfasser hatten sich nun zunächst zur Aufgabe gestellt, die Beziehungen zwischen pK_1' und folglich auch $\log g_1$ einerseits, der Ionenstärke μ anderseits festzustellen. Es wurden verschieden starke gemischte Lösungen von Natriumbikarbonat, Natriumchlorid und Kohlendioxyd verwendet. Außer dem NaCl-Gehalt wurde die Spannung des CO_2 , das Gesamtkohlendioxyd und pH (dieses elektrometrisch) direkt bestimmt.

$[H_2CO_3]$ wurde aus der Spannung berechnet, $[NaHCO_3]$ als Differenz zwischen Gesamtkohlendioxyd und freiem Kohlendioxyd.

Auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen, würde zu weit führen. Es ergab sich aus ihnen eine ungefähr lineare Beziehung zwischen pK_1' und $\sqrt{\mu}$, die der empirischen Formel folgt:

$$pK_1' = 6.33 - 0.5 \sqrt{\mu}.$$

Nach dem oben (S. 69 d. B.) Gesagten ist 6.33 ungefähr der Wert von pK_1 . Wir haben also

$$0.5 \sqrt{\mu} = pK_1 - pK_1'.$$

Da ferner

$$-\log g_1 = pK_1 - pK_1',$$

so erhält man

$$-\log g_1 = 0.5 \sqrt{\mu}.$$

Dieser Wert wurde bis zu einer Konzentration, bei der $\mu = 0.18$ ist, festgestellt.

Für die zweite Dissoziation der Kohlensäure ergeben sich aus älteren Arbeiten Werte von pK_2 , die bei 25° zwischen 10.22 und 10.37 liegen. Wir haben dann wieder:

$$(17) \quad \frac{\langle H^+ \rangle \cdot \langle CO_3^{--} \rangle}{\langle HCO_3^- \rangle} = K_2$$

$$\log \langle H^+ \rangle + \log \langle CO_3^{--} \rangle - \log \langle HCO_3^- \rangle = \log K_2$$

$$\langle CO_3^{--} \rangle = g_2 \cdot [CO_3^{--}]$$

$$\langle HCO_3^- \rangle = g_1 \cdot [HCO_3^-]$$

$$\log \langle H^+ \rangle + \log (g_2 \cdot [CO_3^{--}]) - \log (g_1 \cdot [HCO_3^-]) = \log K_2.$$

In ähnlicher Weise wie früher wird ferner gesetzt:

$$[CO_3^{--}] = [Na_2CO_3]. \text{ Daher}$$

$$\log \langle H^+ \rangle + \log [Na_2CO_3] + \log g_2 - \log [NaHCO_3] - \log g_1 = \log K_2.$$

Eine kleine Umformung ergibt:

$$-\log \langle H^+ \rangle - \log [Na_2CO_3] + \log [NaHCO_3] = -\log K_2 + \log g_2 - \log g_1$$

Ferner ist analog der Formel (16)

$$(18) \quad K_2' = \frac{K_2}{g_2} \cdot g_1 = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]}$$

$$pK_2' = pK_2 + \log g_2 - \log g_1$$

$$pK_2' = p\langle H^+ \rangle - \log [Na_2CO_3] + \log [NaHCO_3].$$

Die Versuche ergeben auch diesmal eine lineare Beziehung, von der Formel:

$$pK_2' = 10.22 - 1.1 \sqrt{\mu}.$$

10.22 ist, wie wir sahen, nicht merklich verschieden von K_2 . Wir erhalten also:

$$0 = -pK_2' + pK_2 - 1.1 \sqrt{\mu}$$

Ferner aus der logarithmierten Gleichung (18)

$$\log g_2 = pK_2' - pK_2 + \log g_1 = pK_2' - pK_2 - 0.5 \sqrt{\mu}.$$

Daher

$$-\log g_2 = 1.6 \sqrt{\mu}.$$

Die Regel gilt mindestens bis zu einer Ionenstärke $\mu = 0.16$.

Die Hauptergebnisse der Untersuchung sind also (Hastings und Sendroy, 1925, S. 454 bis 455):

a) Erste Dissoziation der Kohlensäure.

Für $\mu = 0$ ist $pK_1 = 6.33$

$$pK_1' = 6.33 - 0.5 \sqrt{\mu}$$

$$pg_1 = 0.5 \sqrt{\mu}$$

b) Zweite Dissoziation der Kohlensäure.

Für $\mu = 0$ ist $pK_2 = 10.22$

$$pK_2' = 10.22 - 1.1 \sqrt{\mu}$$

$$pg_2 = 1.6 \sqrt{\mu}.$$

Hier muß nun allerdings eingeschaltet werden, daß Buch (1932, S. 43 und 51) die Ergebnisse von Hastings und Sendroy ablehnt. Er findet aus ihren Versuchen vielmehr:

$$pK_1' = 6.395 - 0.48 \sqrt[3]{\mu},$$

$$pK_2' = 10.28 - 0.77 \sqrt[3]{\mu} - 0.52 \mu$$

Nicht ganz verständlich ist mir, was Buch mit seiner Bemerkung in der Anm. 1 auf S. 43 meint. So viel ich sehe, stimmen die Gleichungen (15) für K_1' auf S. 69 und 81 d. B. im wesentlichen überein, nur daß Hastings und Sendroy die Aktivität des Wassers außer Rechnung lassen. Vgl. Hastings und Sendroy, 1925, S. 447; Hastings, Murray und Sendroy, 1927, S. 738; Buch, 1932, S. 11. Was Buch K_{c1} nennt, ist bei Hastings, Murray und Sendroy so wie bei mir K_1'' , nicht K_1' . In der Arbeit von Hastings und Sendroy kommt diese Konstante nicht vor.

Nun können wir uns wieder der **Löslichkeit des Kalziumkarbonates** zuwenden. Hastings, Murray und Sendroy (1927) haben sie — als Grundlage für physiologische Studien — in Lösungen untersucht, die außerdem Kochsalz und Kohlendioxyd, also auch NaHCO_3 , enthielten (S. 749). Die Temperatur war, dem besonderen Zweck entsprechend, 38°C .

Durch unmittelbare Messung wurden folgende Werte bestimmt:

- Gesamtgehalt an Kalzium, $[\text{Ca}]$;
- Spannung des Kohlendioxydes, ϑ_{CO_2} ,
- Gesamtmenge des Kohlendioxydes, ΣCO_2 ;
- Aktivitäts-Wasserstoffionenzahl, $p\langle \text{H}^+ \rangle$.

Diese könnte elektrometrisch, kolorimetrisch oder dergleichen bestimmt werden. Sie läßt sich auch aus ϑ_{CO_2} und ΣCO_2 berechnen (S. 741 bis 745), worauf ich jedoch nicht eingehe.

Ferner wurde μ durch Analyse am Ende der Sättigung mit Kalziumkarbonat bestimmt, sofern es nicht ohnedies konstant gehalten werden mußte.

Wenn man die Dissoziationsverhältnisse der Kohlensäure kennt, kann man die Konzentrationen der an der Lösung des Kalziumkarbonats beteiligten Ionen berechnen. Es sei dies am Beispiel der Karbonationen, $[\text{CO}_3^{--}]$, im Anschluß an Hastings, Murray und Sendroy (S. 738) kurz erläutert. Erforderlich ist die Kenntnis von ΣCO_2 und $p\langle \text{H}^+ \rangle$.

Wir gehen wieder von der Formel (14) bis (18) auf S. 69 bis 71 d. B. aus.

Verstehen wir unter $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ die freie Kohlensäure ohne Rücksicht darauf, ob sie hydratisiert ist oder nicht, so gilt die Formel:

$$[\Sigma \text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}].$$

Aus der Gleichung (18) erhält man:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{K_2'},$$

aus der Gleichung (16)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1''} = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle^2 \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{K_1'' K_2'}$$

Die Gleichung für das Gesamtkohlendioxyd nimmt also folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 [\Sigma \text{CO}_2] &= \frac{\langle \text{H}^+ \rangle^2 \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{K_1'' K_2'} + \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{K_2'} + [\text{CO}_3^{--}] \\
 &= [\text{CO}_3^{--}] \cdot \left(\frac{\langle \text{H}^+ \rangle^2}{K_1'' K_2'} + \frac{\langle \text{H}^+ \rangle}{K_2'} + 1 \right) \\
 &= [\text{CO}_3^{--}] \cdot \frac{\langle \text{H}^+ \rangle^2 + \langle \text{H}^+ \rangle K_1'' + K_1'' K_2'}{K_1'' K_2'} \\
 [\text{CO}_3^{--}] &= \frac{[\Sigma \text{CO}_2] \cdot K_1'' K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle^2 + \langle \text{H}^+ \rangle K_1'' + K_1'' K_2'}.
 \end{aligned}$$

In ganz analoger Weise ergibt sich (Hastings, Murray und Sendroy, S. 740):

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\Sigma \text{CO}_2] \cdot \langle \text{H}^+ \rangle \cdot K_1''}{\langle \text{H}^+ \rangle^2 + \langle \text{H}^+ \rangle K_1'' + K_1'' K_2'}.$$

Die Konzentrationen der Ionen, in die die Kohlensäure bei der ersten und zweiten Dissoziation zerfällt, sind durch diese Formeln ausgedrückt als Funktionen der Aktivität der Wasserstoffionen und der Konzentration des gesamten Kohlendioxyds. Zur Berechnung braucht man noch zwei Konstante, K_1'' und K_2' , die wieder abhängig sind von der Aktivitätsdissoziationskonstanten der Kohlensäure und ihren Aktivitätsfaktoren, wie das auf S. 69 und 71 d. B. schon dargestellt wurde. Deren Konstanz ist gebunden an das Gleichbleiben von μ (vergl. d. B., S. 71). Kennt man diese Faktoren, so kann man für verschiedene $p\langle \text{H}^+ \rangle$ Wertreihen ableiten nach den Formeln:

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\Sigma \text{CO}_2]} &= \frac{K_1'' K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle^2 + \langle \text{H}^+ \rangle K_1'' + K_1'' K_2'} \\
 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\Sigma \text{CO}_2]} &= \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot K_1''}{\langle \text{H}^+ \rangle^2 + \langle \text{H}^+ \rangle K_1'' + K_1'' K_2'}.
 \end{aligned}$$

Sie geben Auskunft über den Prozentsatz des Gesamtkohlendioxydes, der in der Gestalt der beiden Ionenarten vorhanden ist.

Die zur Rechnung notwendigen Konstanten wurden aus Hastings und Sendroy (1925) entnommen. Vergl. d. B., S. 69 und 71. In den für den Versuch benützten Salzlösungen war $\mu = 0.152$. Es ergab sich (Hastings, Murray und Sendroy, S. 745):

$$pK_1' = 6.13,$$

$pK_1'' = 6.14$. Es wurde für die weitere Rechnung ebenfalls mit 6.13 angenommen, wofür unter anderem der Vergleich mit uns hier nicht interessierenden Sera maßgebend war.

$$\begin{aligned} pK_2' &= 9.79, \\ K_1'' &= 7.41 \cdot 10^{-7}, \\ K_2' &= 1.62 \cdot 10^{-10}, \\ \lambda_{CO_2}^0 &= 0.557. \end{aligned}$$

Der Löslichkeitskoeffizient des Kohlendioxydes in der verwendeten Salzlösung wurde berechnet nach der empirischen Formel:

$$\lambda_{CO_2} = 0.557 - 0.103 \mu.$$

(Dazu kommt noch ein Glied für den Gehalt der Flüssigkeit an Proteinen, das für unseren Fall außer Betracht bleibt. Nach Anm. 4 auf S. 743 wäre die richtigere Formel folgende gewesen:

$$\lambda_{CO_2} = 0.554 - 0.104 \mu.$$

Doch ist der Unterschied im Ergebnis bedeutungslos.)

Tabelle 5.

Faktoren für die Berechnung von $[CO_3^{=}]$ und $[HCO_3^-]$ aus dem Gesamtkohlendioxydgehalt, in Salzlösungen von der Ionenstärke $\mu = 0.152$, bei $38^0 C$; nach Hastings, Murray und Sengdroy, 1927.

$p(H^+)$	$[CO_3^{=}] : [CO_2]$	$[HCO_3^-] : [CO_2]$	$p(H^+)$	$[CO_3^{=}] : [CO_2]$	$[HCO_3^-] : [CO_2]$
6.0	0.00007	0.426	7.6	0.00621	0.961
6.1	0.00010	0.478	7.7	0.00788	0.966
6.2	0.00014	0.540	7.8	0.00988	0.970
6.3	0.00019	0.597	7.9	0.01249	0.9711
6.4	0.00027	0.650	8.0	0.01573	0.9712
6.5	0.00036	0.700	8.1	0.01979	0.9698
6.6	0.00048	0.746	8.2	0.02480	0.9669
6.7	0.00064	0.788	8.3	0.03112	0.9623
6.8	0.00084	0.823	8.4	0.03890	0.956
6.9	0.00110	0.854	8.5	0.04858	0.9474
7.0	0.00142	0.880	8.6	0.0604	0.9364
7.1	0.00184	0.902	8.7	0.0748	0.9227
7.2	0.00236	0.919	8.8	0.0921	0.9059
7.3	0.00301	0.934	8.9	0.1141	0.8844
7.4	0.00385	0.945	9.0	0.1394	0.8594
7.5	0.00489	0.954			

In der angedeuteten Weise wurde (Hastings, Murray und Sendroy, S. 739 bis 740) eine Tabelle abgeleitet, die ich gekürzt wiedergebe (Tab. 5 d. B.).

Man sieht, daß die relative Menge von $[\text{CO}_3^{--}]$ rasch sinkt, wenn $p(\text{H}^+)$ abnimmt. Ist dieses kleiner als 8.0, so kann man $[\text{CO}_3^{--}]$ vernachlässigen (Hastings, Murray und Sendroy, S. 745).

Die abgeleiteten Zahlenwerte bildeten die Grundlage für Untersuchungen über die Veränderung der Löslichkeit des Kalziumkarbonates bei verschiedenen Ionenstärken der Lösung (Hastings, Murray und Sendroy, S. 746). Sie bezogen sich auf eine Temperatur von 38°C , auf eine Lösung von NaCl und NaHCO_3 , auf Werte von μ zwischen 0.024 und 0.208. Die verschiedenen Ionenstärken wurden hauptsächlich durch Änderungen im Gehalt an Kochsalz erzeugt, doch ergaben sich auch kleine Verschiebungen in der Konzentration des Bikarbonates.

$[\text{CO}_3^{--}]$ wurde in der auf S. 73 d. B. angegebenen Weise aus ΣCO_2 und $p(\text{H}^+)$ berechnet.

$[\text{Ca}^{++}]$ kann, da ja mit praktisch vollständiger Dissoziation gerechnet wird, unmittelbar aus der analytischen Bestimmung des Kalziumgehaltes entnommen werden. (Sendroy und Hastings, 1927 b, S. 799). Aus diesen beiden Mengen erhält man dann $p\text{Ki}'\text{CaCO}_3$. So ergab sich die umstehende Tabelle 6.

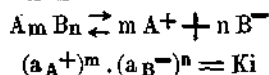
Als empirische Gleichung für das Ionenprodukt fanden Hastings, Murray und Sendroy:

$$p\text{Kc} = 8.58 - \frac{4.94 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}}$$

Über ihre Ableitung machen die Verfasser (S. 748 und 749) folgende Angaben:

Durch verschiedene Extrapolationsverfahren wurde zunächst festgestellt, daß $p\text{Kc}$ für $\mu = 0$ den Wert 8.58 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.1 annehmen würde.

Nun sei A_mB_n ein starker Elektrolyt mit den Radikalen A und B, deren Anzahl m bzw. n beträgt. Er zerfällt in m Ionen A^+ und n Ionen B^- .



Da $gc = a$, so ist

$$(\text{c}_{\text{A}^+})^m \cdot (\text{g}_{\text{A}^+})^m \cdot (\text{c}_{\text{B}^-})^n \cdot (\text{g}_{\text{B}^-})^n = \text{Ki},$$

TABELLE 6.
Löslichkeit von CaCO_3 in Salzlösungen verschiedener Ionenstärke, bei 38°C .
Nach Hastings, Murray und Sendroy, 1927.

Versuch Nr.	μ	$\sqrt{\mu}$	$p(\text{H}^+)$	$[\Sigma \text{CO}_3] \cdot 10^3$	$[\text{CO}_3^{--}] \cdot 10^3$	$[\text{Ca}^{++}] \cdot 10^3$	$p \text{CO}_3^{--}$	$p \text{Ca}^{++}$	$p \text{K}' \text{CaCO}_3$	
									gefunden	berechnet
1	0.024	0.156	7.02	18.86	0.0152	0.764	4.82	3.12	7.94	7.96
2	0.031	0.176	7.22	24.56	0.0348	0.372	4.46	3.43	7.89	7.90
3	0.050	0.224	7.07	18.93	0.0205	0.865	4.69	3.06	7.75	7.76
4	0.076	0.276	7.10	19.02	0.0253	0.916	4.60	3.04	7.64	7.64
5	0.082	0.286	7.27	25.07	0.0541	0.423	4.27	3.37	7.64	7.61
6	0.102	0.320	7.00	20.00	0.0231	1.208	4.64	2.92	7.56	7.54
7	0.108	0.329	7.28	25.68	0.0621	0.474	4.21	3.32	7.53	7.52
8	0.129	0.359	7.52	9.86	0.0506	0.706	4.30	3.15	7.45	7.46
9	0.130	0.361	7.27	11.06	0.0310	1.134	4.51	2.95	7.46	7.46
10	0.130	0.361	7.37	11.56	0.0414	0.958	4.38	3.02	7.40	7.45
11	0.131	0.362	7.16	12.50	0.0267	1.482	4.57	2.83	7.40	7.45
12	0.132	0.363	7.17	14.05	0.0308	1.330	4.51	2.88	7.39	7.45
13	0.133	0.365	7.41	25.40	0.0941	0.494	4.03	3.31	7.34	7.44
14	0.137	0.370	7.16	18.80	0.0402	1.008	4.40	3.00	7.40	7.44
15	0.158	0.398	7.33	25.51	0.0963	0.494	4.02	3.31	7.33	7.38
16	0.177	0.420	7.30	18.22	0.0594	1.040	4.23	2.98	7.21	7.34
17	0.177	0.420	8.35	24.87	0.870	0.050	3.06	4.30	7.36	7.34
18	0.177	0.420	7.48	27.07	0.126	0.352	3.90	3.45	7.35	7.34
19	0.202	0.450	7.32	18.44	0.0683	1.04	4.17	2.98	7.15	7.29
20	0.208	0.455	7.46	23.70	0.1243	0.371	3.91	3.43	7.34	7.28

was wir auch so schreiben können:

$$[A^+]^m (g_{A^+})^m \cdot [B^-]^n (g_{B^-})^n = K_i$$

Nach der auf S. 65 d. B. angeführten Definition für den Aktivitätskoeffizienten eines Salzes ist ferner:

$$g_{AmBn} = \sqrt[m+n]{(g_{A^+})^m \cdot (g_{B^-})^n}$$

$$(g_{AmBn})^{m+n} = (g_{A^+})^m \cdot (g_{B^-})^n.$$

Daher ist

$$K_i = [A^+]^m \cdot [B^-]^n \cdot (g_{AmBn})^{m+n}$$

$$[A^+]^m \cdot [B^-]^n = \frac{K_i}{(g_{AmBn})^{m+n}} = K_i'$$

$$m \log [A^+] + n \log [B^-] = \log K_i - (m + n) \log g_{AmBn} = \log K_i'$$

$$m p[A^+] + n p[B^-] = p K_i - (m + n) p g_{AmBn} = p K_i'$$

$$p K_i - p K_i' = (m + n) p g_{AmBn} = \Delta p K_i$$

$$p g_{AmBn} = \frac{\Delta p K_i}{m + n}.$$

(Vergl. über diese Formel auch theoretische Ausführungen bei Holt, La Mer und Chown, 1925, S. 535).

Die vorletzte Gleichung nimmt für Kalziumkarbonat die Form an:

$$p K_c - p k_c = 2 p g_c$$

Aus theoretischen Abhandlungen anderer Verfasser wird ferner (Hastings, Murray und Sendroy, S. 730) für den Aktivitätskoeffizienten eines Salzes bei nicht zu starker Konzentration eine Formel

$$-\log g_0 = \frac{N \sqrt{\mu}}{1 + M \sqrt{\mu}}$$

abgeleitet, in der M und N Konstante sind, μ die Ionenstärke ist.

Aus diesen beiden letzten Gleichungen ergibt sich also:

$$\frac{1}{2} (p K_c - p k_c) = \frac{N \sqrt{\mu}}{1 + M \sqrt{\mu}}.$$

Wir setzen für $p K_c$ den auf S. 75 d. B. angegebenen Wert 8.58 ein und finden:

$$\frac{2}{8.58 - p k_c} = \frac{2}{\Delta p K_c} = \frac{1 + M \sqrt{\mu}}{N \sqrt{\mu}} = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu}} \right) + \frac{M}{N}.$$

Das ist eine lineare Gleichung der Form $y = ax + b$, mit den Unbekannten $\frac{2}{\Delta p K_c}$ und $\frac{1}{\sqrt{\mu}}$. Trägt man die zusammen-

gehörigen Werte dieser beiden Ausdrücke aus einer Versuchsreihe als Ordinaten und Abszissen auf, so läßt sich $\frac{1}{N}$ und $\frac{M}{N}$ leicht graphisch ermitteln. Auf diese Weise finden Hastings, Murray und Sendroy

$$M = 1.61 \qquad N = 2.47$$

$$p_{gc} = \frac{2.47 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}},$$

$$p_{kc} = 8.58 - 2 \frac{2.47 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}} = 8.58 - \frac{4.94 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}}.$$

(Später, bei Verwendung gemischter Lösungen von Kalziumkarbonat und Kalziumphosphat, fanden Sendroy und Hastings — 1927 b, S. 805 — einen wenig abweichenden Wert:

$$p_{kc} = 8.58 - \frac{4.94 \sqrt{\mu}}{1 + 1.85 \sqrt{\mu}}).$$

Die bisher abgeleiteten Formeln ermöglichen es, jetzt auch den **Aktivitätsfaktor der Kalziumionen**, $g_{Ca^{++}}$, zu berechnen (Hastings, Murray und Sendroy; 1927, S. 749; Sendroy und Hastings, 1927 b, S. 810). Wir erinnern uns zunächst an die Formel für den Aktivitätskoeffizienten eines Salzes, in unserem Fall:

$$g_c = \sqrt{g_{Ca^{++}} \cdot g_{CO_3^{--}}}.$$

$$-\log g_c = \frac{1}{2}[-\log g_{Ca^{++}} + (-\log g_{CO_3^{--}})]$$

$$2 p_{gc} = p_{g_{Ca^{++}}} + p_{g_{CO_3^{--}}}$$

$$p_{g_{Ca^{++}}} = 2 p_{gc} - p_{g_{CO_3^{--}}}$$

Nun war nach S. 71 und 78 d. B.:

$$p_{gc} = \frac{2.47 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}},$$

$$p_{g_{CO_3^{--}}} = p_{g_s} = 1.6 \sqrt{\mu}. \text{ Also}$$

$$p_{g_{Ca^{++}}} = \frac{4.94 \sqrt{\mu}}{1 + 1.61 \sqrt{\mu}} - 1.6 \sqrt{\mu}.$$

Verwendet man die zweite der oben angeführten Formeln für p_{kc} , so erhält man natürlich:

$$p_{g_{Ca^{++}}} = \frac{4.94 \sqrt{\mu}}{1 + 1.85 \sqrt{\mu}} - 1.6 \sqrt{\mu}.$$

Legt man aber statt der Löslichkeit von CaOC_3 die von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zugrunde, so ergibt sich:

$$p g_{\text{Ca}^{++}} = \frac{5.80 \sqrt{\mu}}{1 + 1.48 \sqrt{\mu}} - 2.67 \sqrt{\mu}.$$

Bei höheren Werten von μ sind die an dem Phosphat gefundenen Zahlen für $p g_{\text{Ca}^{++}}$ bis zu 30% größer, als die an dem Karbonat gefundenen (Sendroy und Hastings, 1927 b, S. 811 und 812). Das zeigt, daß die Rechnungen noch recht bedeutende Fehlerquellen enthalten. Denn da sie von denselben gemischten Lösungen von Karbonat und Phosphat ausgingen, kann das Kalziumion bei einer gegebenen Ionenstärke offenbar nur einen bestimmten Aktivitätsfaktor haben (ebenda, S. 815).

Diese Ausführungen dürften genügen, um eine ungefähre Vorstellung von der Art zu geben, in der die neueste physikalische Chemie die Frage nach der Löslichkeit des Kalziumkarbonates behandelt. Auf die Arbeit von Frear und Johnston (1929), ferner auf die mehr ozeanographisch gerichtete von Buch (1930) und Hagen (1931) kann hier nur hingewiesen werden. Teilweise habe ich sie an anderer Stelle besprochen (Pia, 1933 b). In allerjüngster Zeit ist aber eine große zusammenfassende Darstellung von Buch und mehreren Mitarbeitern erschienen (Buch, 1932), deren wesentlichster Inhalt, so weit er von allgemeinem Interesse für die Behandlung ähnlicher Fragen ist, hier abschließend so kurz als möglich angedeutet sei.

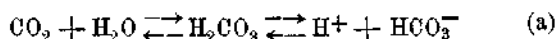
b) Das Verhalten der Kohlensäure im Meerwasser nach Buch.

Wir gehen aus von einigen Gleichungen, die größtenteils in etwas veränderter Form schon weiter oben vorgekommen sind und mit denselben Nummern wie dort bezeichnet werden.

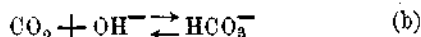
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{\alpha \cdot \wp}{22.26} \quad (1)$$

entsprechend der Gleichung (1) auf S. 42 d. B. α ist der Absorptionskoeffizient, \wp die Spannung des Kohlendioxydes; 22.26 ist das Molekularvolumen in Litern für den besonderen Fall des Kohlendioxydes, eine genauere Zahl anstatt des für ideale Gase abgeleiteten, früher verwendeten Wertes 22.4.

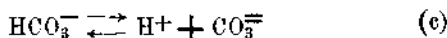
Ein kleiner Teil des gelösten Kohlendioxydes reagiert mit dem Wasser und den darin schon vorhandenen Ionen folgendermaßen:



Dieser Vorgang überwiegt in sauren Lösungen. In alkalischen dagegen herrscht:



Die Bikarbonationen zerfallen weiter:



Daraus folgen zwei Aktivitätskonstanten, entsprechend den Formeln auf S. 69 und 70 d. B., aber infolge Berücksichtigung der Aktivität des Wassers etwas genauer gefaßt:

$$K_1 = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot \langle \text{HCO}_3^- \rangle}{\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle \cdot \langle \text{H}_2\text{O} \rangle} \quad (14)$$

$$K_2 = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \cdot \langle \text{CO}_3^{--} \rangle}{\langle \text{HCO}_3^- \rangle} \quad (17)$$

$\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle$ ist die Aktivität der ganzen freien Kohlensäure (vergl. S. 72 d. B.). Die Aktivität des Wassers, $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle$, wird in reinem Wasser = 1 gesetzt. In konzentrierten Lösungen ist sie aber merklich kleiner, in normalem Meerwasser um etwa 2% (S. 10).

Nach der Formel $a = c\gamma$ bekommen die Gleichungen (14) und (17) folgendes Aussehen:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}} + [\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_1}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \langle \text{H}_2\text{O} \rangle} \quad (14 \text{ a})$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}} + [\text{CO}_3^{--}] \cdot \gamma_2}{[\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_1} \quad (17 \text{ a})$$

Je nach der Lage des Falles kann man die Schreibweisen (14) und (14 a) bzw. (17) und (17 a) auch miteinander kombinieren.

In den Versuchen wurden folgende Größen unmittelbar bestimmt:

1. Die Aktivität der Wasserstoffionen, $\langle \text{H}^+ \rangle$, oder ein an ihre Stelle tretender, etwas abweichender, aber leichter bestimmbarer Wert (vergl. S. 20);
2. die Spannung des Kohlendioxydes, ϑ , und daraus $\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle$ oder $[\text{H}_2\text{CO}_3]$;
3. die Alkalinität, Alk.;
4. die Gesamtkohlensäure, $[\Sigma \text{CO}_2]$;
3. und 4. liefern $[\text{HCO}_3^-]$ und $[\text{CO}_3^{--}]$.

Am zweckmäßigsten wird deshalb folgende Form der Gleichungen sein:

$$K_1 = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-] \cdot g_1}{\langle H_2CO_3 \rangle \cdot \langle H_2O \rangle} \quad (14b)$$

$$K_2 = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [CO_3^{--}] \cdot g_2}{[HCO_3^-] \cdot g_1} \quad (17b)$$

Daraus durch eine einfache Umformung:

$$\frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-]}{\langle H_2CO_3 \rangle \cdot \langle H_2O \rangle} = \frac{K_1}{g_1} = K_1' \quad (15)$$

$$\frac{\langle H^+ \rangle \cdot [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2 g_1}{g_2} = K_2' \quad (18)$$

Vergl. d. B., S. 69 und 71. Buch unterscheidet (S. 20) noch zwischen Konstanten K und K_a , je nach der Art, in der die Wasserstoffzahl bestimmt wurde. Darauf gehe ich aber hier nicht ein.

Die erste Aufgabe ist nun die **Ermittlung von K_1' und K_2'** . Durch eine andere Kombination der Formeln (17) und (17a) finden wir:

$$K_2 = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [CO_3^{--}] \cdot g_2}{\langle HCO_3^- \rangle}$$

$$\frac{\langle H^+ \rangle \cdot [CO_3^{--}]}{\langle HCO_3^- \rangle} = \frac{K_2}{g_2} = K_2'' \quad (19)$$

Ferner aus Gleichung (14a) und (15)

$$\frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_1 \cdot g_k \cdot \langle H_2O \rangle}{g_1} = K_1' g_k \langle H_2O \rangle = K_1'' \quad (16)$$

Vergl. S. 69 d. B. Die Größe K_1'' bezeichnet Buch als Konzentrationskonstante.

Durch Logarithmieren der Gleichungen (15) (18) und (19) erhalten wir:

$$p\langle H^+ \rangle - \log \frac{[HCO_3^-]}{\langle H_2CO_3 \rangle \cdot \langle H_2O \rangle} = pK_1 - p g_1 = pK_1' \quad (15a)$$

$$p\langle H^+ \rangle - \log \frac{[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = pK_2 + p g_1 - p g_2 = pK_2' \quad (18a)$$

$$p\langle H^+ \rangle - \log \frac{[CO_3^{--}]}{\langle HCO_3^- \rangle} = pK_2 - p g_2 = pK_2'' \quad (19a)$$

Während K_1 und K_2 definitionsgemäß von der Konzentration unabhängig sind, ändern sich K_1' , K_2' , K_2'' und K_1'' außer mit der Temperatur auch mit der Art und Konzentration der gelösten Elektrolyte und mit dem hydrostatischen Druck, also mit der Meerestiefe. Da die prozentuelle Zusammensetzung des

Meersalzes fast unveränderlich ist, kann man annehmen; daß die Art der Lösungsgenossen im Meerwasser nicht weiter berücksichtigt werden muß (Buch, S. 13). Die anderen Einflüsse müssen untersucht werden. Um aus den auf S. 80 d. B. angegebenen Messungen K_1' und K_2' zu finden, müssen folgende Größen berücksichtigt werden:

a) Die Aktivität des Wassers, $\langle H_2O \rangle$, ist dem Dampfdruck des Wassers proportional. Bezeichnen wir mit a_0 und P_0 die Aktivität und den Dampfdruck des reinen Wassers, so gilt die Gleichung:

$$a_x : a_0 = P_x : P_0.$$

Setzen wir, wie schon auf S. 80 d. B. angemerkt, $a_0 = 1$, so finden wir:

$$\langle H_2O \rangle = \frac{P_x}{P_0}.$$

Für Meerwasser gilt die Gleichung:

$$\frac{P_0 - P_x}{P_0} = 0.000537. \text{ } \text{‰} \text{ S} = 0.000969. \text{ } \text{‰} \text{ Cl.}$$

$$\langle H_2O \rangle = 1 - \frac{P_0 - P_x}{P_0} = 1 - 0.000969. \text{ } \text{‰} \text{ Cl.} \quad (20)$$

Buch gibt (S. 13) eine Tabelle der Werte von $\langle H_2O \rangle$ für verschiedene Cl-Gehalte.

b) Die Konzentration der freien Kohlensäure, $[H_2CO_3]$ = als solches gelöstes Kohlendioxyd + freie Kohlensäure im strengen Sinn, erhält man aus der Gleichung (1) auf S. 79 d. B.

c) Die Aktivität der freien Kohlensäure, $\langle H_2CO_3 \rangle$, ist für unendlich verdünnte Lösungen, zu denen man auch die Lösungen von CO_2 in reinem Wasser rechnen kann = $[H_2CO_3]$. Bezeichnen wir mit α_0 den Absorptionskoeffizienten für reines Wasser, so gilt zunächst nach Gleichung (1) für unendliche Verdünnung:

$$\langle H_2CO_3 \rangle = [H_2CO_3] = \frac{\alpha_0 \text{ } \text{‰}}{22.26}.$$

Definitionsgemäß ist die Aktivität eines Gases seinem Teil-
druck proportional. Daher gilt auch für salzhaltige Lösungen:

$$\langle H_2CO_3 \rangle = \frac{\alpha_0 \text{ } \text{‰}}{22.26}. \quad (21)$$

$$g_k = \frac{\langle H_2CO_3 \rangle}{[H_2CO_3]} = \frac{\alpha_0}{\alpha_x}.$$

d) Die Konzentration des Bikarbonations und des Karbonations, $[\text{HCO}_3^-]$ und $[\text{CO}_3^{--}]$, ergibt sich aus den Gleichungen:

Gebundene Kohlensäure = $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] = [\Sigma \text{CO}_2] - [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$\text{Alk} = 2 [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{--}] = \text{Alk} - \text{gebundene Kohlensäure.}$$

Ferner ist nach Gleichung (18)

$$[\text{CO}_3^{--}] = \frac{K_2' [\text{HCO}_3^-]}{\langle \text{H}^+ \rangle}$$

$$\text{Alk} = \frac{2 K_2' [\text{HCO}_3^-]}{\langle \text{H}^+ \rangle} + [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk}}{1 + \frac{2 K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle}} \quad (22)$$

In sauren Lösungen ($\langle \text{H}^+ \rangle > 10^{-7}$) ist der Nenner dieser Gleichung von 1 nicht merklich verschieden, daher $[\text{HCO}_3^-] \approx \text{Alk}$. In stark sauren Lösungen ($\langle \text{H}^+ \rangle > 10^{-6}$) werden Bikarbonationen außer von den doppelkohlen-sauren Salzen auch von der überschüssigen Kohlensäure geliefert, nach der Gleichung (a) auf S. 79 d. B. Da für jedes dieser aus der Kohlensäure abgespaltenen Bikarbonationen auch ein Wasserstoffion frei wird, haben wir $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] + \text{Alk}$. In alkalischen Lösungen, wie im Meerwasser, ist die Konzentration $[\text{CO}_3^{--}]$ merklich und der Nenner der Formel (22) muß berücksichtigt werden. Wenn $p \langle \text{H}^+ \rangle$ größer als 8 ist, kann $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, die freie Kohlensäure, vernachlässigt werden. Wir haben dann $[\Sigma \text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}]$ (Buch, 1930, S. 57).

Durch Messen von $\langle \text{H}^+ \rangle$, Φ und Alk sind also K_1' und K_2' nach den Gleichungen (15) und (18) zu finden. Wenn K_1 und K_2 bekannt sind, kann man aus denselben Gleichungen g_1 und g_2 berechnen.

$$g_1 = \frac{K_1}{K_1'}$$

$$g_2 = \frac{K_2}{K_2'} \cdot g_1 = \frac{K_1 K_2}{K_1' K_2'}$$

oder nach Gleichung (19):

$$g_2 = \frac{K_2}{K_2''}$$

$$p g_1 = p K_1 - p K_1' \quad (23)$$

$$p g_2 = p K_2 - p K_2'' \quad (24)$$

g_1 scheint sich mit der Temperatur etwas zu ändern.

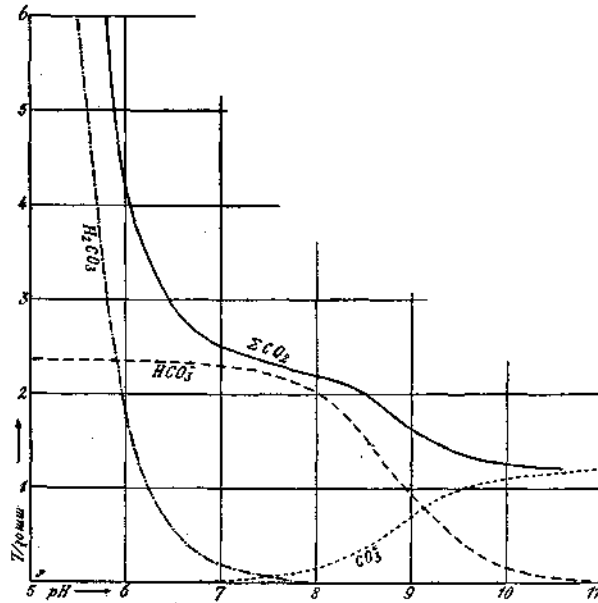


Fig. 4. Verhalten der Kohlensäure in Meerwasser von 34.5‰ Salzgehalt, 2.34 mÄqu Alkalinität und 18° C, bei durch wechselnden CO₂-Gehalt bedingten verschiedenen Werten von pH. — Nach Buch, 1930.

Die erste Dissoziation der Kohlensäure wird auch durch den Druck verhältnismäßig stark beeinflusst (Buch, 1932, S. 16, näheres S. 54 bis 56). Nach Gleichung (a) verschwinden nämlich bei der Bildung der Bikarbonationen Moleküle des Lösungsmittels H₂O. Dadurch nimmt das Volumen ab. Druckerhöhung fördert nach einem sehr allgemeinen Gesetz diesen Vorgang. Die Lösung wird also durch Druck saurer.

Zur Berechnung von K_1' werden in die Gleichung (15 a) die Werte für $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle$, $\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle$ und $[\text{HCO}_3^-]$ aus Gleichung (20) (21) und (22) eingeführt. Sie erhält dadurch folgende Form:

$$pK_1' = p\langle \text{H}^+ \rangle - \log \text{Alk} + \log \left(1 + \frac{2K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle} \right) + \\ + \log \vartheta + \log \frac{\alpha_0}{22.26} + \log \frac{P_x}{P_0}.$$

Als Beispiel einer Messungsreihe gebe ich einen Auszug aus einer etwas älteren Tabelle von Buch (1930, S. 68 bis 69; d. B. Tabelle 7). Später wurden weitere Messungen, vor allem

TABELLE 7.

Verhalten der Kohlensäure im Meerwasser bei verschiedenen Tensionen. Temperatur = 18° C,
Salzgehalt = 34.5‰, Alkalinität = 2.34 mÄqu/L. Aus Buch, 1930, S. 68 bis 69,

pH	ϕ , at. 10^{-4}	ΣCO_2 mmol/L	[H ₂ CO ₃]		Gebundene Kohlensäure mmol/L	[CO ₃ ⁼⁼]		[HCO ₃ ⁻]		p K ₁ '	p K ₂ '
			mmol/L	‰ ΣCO_2		mmol/L	‰ ΣCO_2	mmol/L	‰ ΣCO_2		
7.38	20.2	2.411	0.0750	3.1	2.336	0.00	0.0	2.34	96.9	5.89	
7.38	20.9	2.405	0.0776	3.2	2.327	0.00	0.0	2.33	96.8	5.90	
7.58	13.0	2.358	0.0483	2.0	2.310	0.03	1.3	2.28	96.7	5.91	
7.66	11.06	2.283	0.0410	1.8	2.242	0.10	4.4	2.14	93.8	5.94	
7.72	9.44	2.286	0.0350	1.5	2.251	0.09	3.9	2.16	94.5	5.93	
7.78	7.25	2.258	0.0269	1.2	2.231	0.11	4.9	2.12	93.9	5.88	9.06
7.81	6.77	2.240	0.0251	1.1	2.215	0.12	5.2	2.10	93.7	5.89	9.05
7.89	5.82	2.240	0.0216	1.0	2.218	0.12	5.2	2.10	93.7		9.29
8.12	3.03	2.105	0.0113	0.6	2.094	0.25	11.9	1.84	87.5		8.99
8.17	2.62	2.100	0.0097	0.5	2.090	0.25	11.9	1.84	87.6		9.04
8.18	2.71	2.107	0.0101	0.5	2.097	0.24	11.4	1.86	88.1		9.07

Mittel = 5.91 9.1

bei wechselndem Salzgehalt, angestellt. Als ihr Gesamtergebnis findet Buch (1932, S. 35) die empirische Gleichung:

$$p K_1' = 6.501 - 0.180 \sqrt[3]{Cl} + 0.0018 Cl \quad (25)$$

oder, wenn man den Salzgehalt $S = 1.805 Cl$, beides in ‰, setzt,

$$p K_1' = 6.501 - 0.148 \sqrt[3]{S} + 0.001 S. \quad (25a)$$

Diese Gleichungen gelten für Salzgehalte von 1.2‰ Cl aufwärts und für eine Temperatur von 20°C.

Für die Ionenstärke des Meerwassers (μ bezogen auf mol/kg Lösung) ergab sich die Formel:

$$\mu = 0.020 \cdot \text{‰} S = 0.036 \cdot \text{‰} Cl.$$

Daher

$$p K_1' = 6.501 - 0.546 \sqrt[3]{\mu} + 0.049 \mu. \quad (25b)$$

Durch Extrapolation und durch Vergleich mit älteren Bestimmungen ergibt sich für die erste Aktivitätskonstante der Kohlensäure bei 20°C:

$$p K_1 = 6.492 \text{ (S. 36).}$$

Nach Formel (23) finden wir:

$$\begin{aligned} p g_1 &= p K_1 - p K_1' = \\ &= -0.009 + 0.180 \sqrt[3]{Cl} - 0.0018 Cl = \\ &= -0.009 + 0.546 \sqrt[3]{\mu} - 0.049 \mu. \end{aligned} \quad (26)$$

Daraus wird eine Tabelle der Werte von pg_1 bei verschiedenen Chlorgehalten abgeleitet (S. 36).

Dann wird der Einfluß der Temperatur auf K_1' eingehend behandelt (S. 38 ff.). Es ergibt sich, daß pK_1' im Mittel bei einer Temperatursteigerung von 1°C um 0.0083 kleiner wird. g_1 nimmt um 0.001 je Grad ab (S. 45).

Für die Berechnung von K_2' gehen wir von der Gleichung (18) aus. In stark alkalischer Lösung kann $[H_2CO_3]$, wie schon auf S. 83 d. B. erwähnt, vernachlässigt werden.

Dann ist

$$[\Sigma CO_2] = [HCO_3^-] + [CO_3^{--}], \quad Alk = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{--}],$$

und daher

$$\begin{aligned} [CO_3^{--}] &= Alk - [\Sigma CO_2], & [HCO_3^-] &= 2 [\Sigma CO_2] - Alk. \\ K_2' &= \langle H^+ \rangle \cdot \frac{Alk - [\Sigma CO_2]}{2 [\Sigma CO_2] - Alk} \end{aligned} \quad (27)$$

Für die genauere Berechnung ergeben sich im Anschluß an S. 83 d. B. mehrere Korrekturen und eine längere Formel, auf die ich nicht eingehe.

Als Zahlenwerte findet Buch (S. 51) bei 20° C:

$$p K_2 = 10.48$$

Die Zunahme bei einer Temperatursenkung von 1° C beträgt 0.0108.

$$\begin{aligned} p K_2' &= 10.48 - 0.58 \sqrt[3]{Cl} - 0.007 Cl \\ &= 10.48 - 0.48 \sqrt[3]{S} - 0.004 S \end{aligned} \quad (28)$$

Nach Gleichung (24) ist

$$p g_2 = p K_2 - p K_2'' = 10.48 - p K_2'',$$

nach (19 a) und (18 a)

$$p K_2'' = p K_2 - p g_2 = p K_2' - p g_1,$$

nach (26) und (28) daher

$$\begin{aligned} p K_2'' &= p K_2' - p g_1 = 10.49 - 0.76 \sqrt[3]{Cl} - 0.005 Cl \\ p g_2 &= 10.48 - p K_2'' = -0.01 + 0.76 \sqrt[3]{Cl} + 0.005 Cl. \end{aligned} \quad (29)$$

Der Einfluß der Temperatur auf g_2 ist nicht bekannt. Buch nimmt an, daß es sich im selben Verhältnis wie g_1 ändert (S. 53).

Die bisher gewonnenen Ergebnisse machen nun die **Berechnung der Molekül- und Ionenarten der Kohlensäure im Meerwasser** möglich, wenn Temperatur, Salzgehalt, Wasserstoffionenkonzentration und Alkalinität gemessen wurden (S. 56 ff.).

1. Berechnung der Spannung ϑ . Wir benützen folgende schon angeführter Gleichungen:

$$K_1' = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot [HCO_3^-]}{\langle H_2CO_3 \rangle \cdot \langle H_2O \rangle} \quad (15)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{Alk}{1 + \frac{2 K_1'}{\langle H^+ \rangle}} \quad (22)$$

$$\langle H_2CO_3 \rangle = \frac{\alpha_0 \vartheta}{22.26} \quad (21)$$

$$\langle H_2O \rangle = \frac{P_x}{P_0}$$

Daher

$$K_1' = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot \frac{\text{Alk}}{1 + \frac{2 K_2'}{\langle H^+ \rangle}}}{\frac{\alpha_0 \vartheta}{22 \cdot 26} \cdot \frac{P_x}{P_0}}$$

$$\vartheta = \frac{\langle H^+ \rangle \cdot \text{Alk}}{K_1' \cdot \frac{\alpha_0}{22 \cdot 26} \cdot \frac{P_x}{P_0} \cdot (1 + \frac{2 K_2'}{\langle H^+ \rangle})}$$

$$\begin{aligned} \log \vartheta &= pK_1' - p\langle H^+ \rangle + \log \text{Alk} - \log \frac{\alpha_0}{22 \cdot 26} - \log \frac{P_x}{P_0} - \log (1 + \frac{2 K_2'}{\langle H^+ \rangle}) \\ &= A - B + C - D - E - F \end{aligned}$$

Die Glieder A, D und E sind konstant, wenn Temperatur und Salzgehalt gleichbleiben. Sie können gemeinsam aus einer Tabelle (Buch, S. 46) entnommen werden. B und C werden unmittelbar bestimmt. Glied F ist von $p\langle H^+ \rangle$, Temperatur und Salzgehalt abhängig. Buch gibt (S. 57) eine Tabelle, in der $\log (1 + \frac{2 K_2'}{\langle H^+ \rangle})$ als Funktion der Differenz ($pK_2' - pH$) erscheint. Da auch für pK_2' eine Tabelle (S. 54) vorhanden ist, aus der es für alle Temperaturen und Salzgehalte abgelesen werden kann, ist das Glied F sehr einfach zu ermitteln.

In großen Teilen des Weltmeeres sind Alkalinität und Salzgehalt einander proportional. Beispielsweise ergab sich im Atlantischen Ozean

$$\text{Alk} = 0.068 S = 0.123 \text{ Cl.} \quad (31)$$

Unter dieser Voraussetzung gibt Buch (S. 58 bis 59) Tabellen, aus denen ϑ unmittelbar entnommen werden kann, wenn man die Temperatur, den Salzgehalt und pH kennt. Wenn in der Gleichung (31) andere Konstanten auftreten, braucht man an dem aus den Tabellen gefundenen Wert nur eine einfache Korrektur anzubringen.

2. Berechnung der freien Kohlensäure, $[H_2CO_3]$. Sie geschieht einfach nach der Formel (1), wenn ϑ bestimmt ist.

$$[H_2CO_3] = \frac{\alpha \vartheta}{22 \cdot 26}.$$

Buch gibt (S. 62 bis 63) eine neue Tabelle für α und $\frac{\alpha}{22 \cdot 26}$

3. Berechnung von $[\text{HCO}_3^-]$ und $[\text{CO}_3^{--}]$.

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Alk.} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2 K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle}} \quad (22)$$

Nach (18) ist

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{--}] &= \frac{K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle} \cdot [\text{HCO}_3^-] = \\ &= \text{Alk.} \cdot \frac{K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2 K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle}} = \text{Alk.} \frac{K_2'}{\langle \text{H}^+ \rangle + 2 K_2'} \end{aligned}$$

Für den Faktor, mit dem Alk nach dieser Formel zu multiplizieren ist, wird eine Tabelle geboten (S. 57).

4. Berechnung der Gesamtkohlensäure, $[\Sigma \text{CO}_2]$.

$$[\Sigma \text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}]$$

Auf die weiteren Umformungen gehe ich nicht ein. Ähnlich wie für ϑ werden auch für die Gesamtkohlensäure Tabellen gegeben, aus denen sie unter der Voraussetzung einer festen Beziehung zwischen Alkalinität und Salzgehalt abgelesen werden kann.

Über die Untersuchungen von Greenberg und Moberg liegen mir erst Vorberichte vor (1932). Die von ihnen angegebenen Werte für pK_1' und pK_2' scheinen mit denen Buchs übereinzustimmen. Für die Aktivitätskoeffizienten der Kohlensäure im Meerwasser finden sie

$$g_1 = 0.2$$

$$g_2 = 0.007.$$

Sie erklären diese sehr niedrigen Werte durch Bildung komplexer Moleküle. Ihre Angaben erinnern allerdings etwas an die von Güntelberg und Schiödt (1928, S. 393 bis 394 und 419 ff.) kritisieren. Ob der Fall ähnlich liegt, kann man erst beurteilen, bis die ausführlichen Arbeiten zugänglich sind.

SCHRIFTENVERZEICHNIS.

Um die gemeinsame Benützung zu erleichtern, sind die Arbeiten in allen meinen Veröffentlichungen über Kalkbildung gleich bezeichnet. Daraus erklären sich gewisse Unregelmäßigkeiten in der vorliegenden Teilliste.

Bäckström H. L. J., 1921: Über die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung — Zeitschr. f. physik. Chemie, vol. 97, p. 179, Leipzig.

Bär O., 1932: Beitrag zum Thema Dolomitentstehung. — Centralbl. f. Min. usw., 1932 A, p. 46, Stuttgart.

Behrend F. und Berg G., 1927: Chemische Geologie, Stuttgart.

Bodländer G., 1900: Über die Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser. — Zeitschr. f. physik. Chemie, vol. 35, p. 23, Leipzig.

Bohr Chr., 1899: Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werte der genannten Konstanten sowie der Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen. — Ann. d. Phys. und Chem., N.F., vol. 68, p. 500, Leipzig.

Brönsted J. N. und Wesenberg-Lund C., 1912: Chemisch-physikalische Untersuchungen der dänischen Gewässer nebst Bemerkungen über ihre Bedeutung für unsere Auffassung der Temporalvariation. — Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol., vol. 4, p. 251 u. 437, Leipzig.

Buch K., 1917: Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere. — Finnland. hydrogr.-biol. Untersuch., num. 14, Helsingfors.

— 1930: Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers. — Rapp. et Proc.-Verb. Conseil perman. internat. Explor. de la mer, vol. 67, p. 51, Copenhague.

— 1932: Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. Bericht über die im Frühjahr 1931 in Helsingfors von einer Arbeitskommission der internationalen Meeresforschung ausgeführten Untersuchungen, erstattet von K. Buch, H. W. Harvey, H. Wattenberg und S. Grippenberg, redigiert von Kurt Buch. — Ebend., vol. 79.

Byck H. T., 1932: Effect of dissolved CO_2 on the pH of water. — Science, n. s., vol. 75, num. 1938, p. 224, New York.

Cameron F. K., 1901: Solubility of gypsum in aqueous solutions of sodium chloride. — Journ. Phys. Chem. vol. 5, p. 556, Ithaca und Leipzig.

— 1907: Calcium sulphate in aqueous solutions of sodium chloride. — Ebend., vol. 11, p. 495.

Cameron F. K. und Breazeale J. F., 1903: Solubility of calcium sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. — Ebend., vol. 7, p. 571.

Cameron F. K. und Briggs L. J., 1901: Equilibrium between carbonates and bicarbonates in aqueous solutions. — Ebend., vol. 5, p. 537.

Cameron F. K. und Seidell A., 1901: Solubility of gypsum in aqueous solutions of certain electrolytes. — Ebend., vol. 5, p. 643.

— 1903: The solubility of magnesium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes. — Ebend., vol. 7, p. 578.

Dollfus G. F., 1926: Observations sur le mode de formation des dépôts lacustres. — C. R. somm. Soc. Géol. de France, 1926, p. 143, Paris.

Ehrenberg P., 1922: Die Bodenkolloide. Eine Ergänzung für die üblichen Lehrbücher der Bodenkunde, Düngerlehre und Ackerbaulehre. — 3. Aufl., Dresden und Leipzig.

Fox C. J. J., 1909 b: On the coefficients of absorption of the atmospheric gases in distilled water and sea water. Part. II: Carbonic acid. — Publ. de circonst. Conseil perm. internat. explor. de la mer, num. 44, Copenhague.

Frear G. L. und Johnston J., 1929: Solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°. — Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 51, p. 2082, Easton.

Gmelin-Kraut, 1911: Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., herausgegeben von C. Friedheim und F. Peters, Bd. 1, Abt. 3, Heidelberg.

Greenberg D. M. und Moberg E. G., 1932: The relation of the buffer mechanism of sea water to the solubility of calcium carbonate. — Rep. Comm. Sediment., 1930—1932, p. 73, Washington.

Güntelberg E. und Schiødt E., 1928: Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffsions und Bikarbonations in Kaliumchlorid- und konzentrierten Natriumchloridlösungen, sowie über die Dissoziationskonstanten einiger Indikatoren in diesen Lösungen. — Zeitschr. f. phys. Chem., vol. 135, p. 393, Leipzig.

Hagen S. K., 1931: Die Godthaabexpedition 1928. Bericht über die chemische Arbeiten. I. — Medd. om Grønland, vol. 78, num. 2, København.

Hastings A. B., Murray C. D. und Sendroy J. jun., 1927: Studies of the solubility of calcium salts. I.: The solubility of calcium carbonate in salt solutions and biological fluids. — Journ. Biol. Chem., vol. 71, p. 723, Baltimore.

Hastings A. B. und Sendroy J. jun., 1925: The effect of variation in ionic strength on the apparent first and second dissociation constants of carbonic acid. — Ebend., vol. 65, p. 445.

Heubner W., 1931: Der Mineralbestand des Körpers. — A. Bethe, G. v. Bergmann, G. Embden und A. Ellinger: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie usw., Bd. 16, 2. Hälfte, Correlationen II/2, p. 1419, Berlin.

Holt L. E. jun., La Mer V. K. und Chown H. Br., 1925: Studies in calcification. I. The solubility product of secondary and tertiary calcium phosphate under various conditions. II. Delayed equilibrium between the calcium phosphates and its biological significance. — Journ. Biol. Chem., vol. 64, p. 509 und 567, Baltimore.

Johnston J., 1915: The solubility-product constant of calcium and magnesium carbonates. — Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 37 II, p. 2001, Easton.

Johnston J. und Williamson E. D., 1916 a: The complete solubility curve of calcium carbonate. — Ebend., vol. 38 I, p. 975.

— 1916 b: The rôle of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate. — Journ. of Geol., vol. 24, p. 729, Chicago.

Klähn H., 1925 b: Die Bedeutung geochemischer Vorgänge für die Bildung vadosider Süßwasserkalke. — Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. f. 1924, vol. 45, p. 724, Berlin.

— 1925 d: Senone Kreide mit und ohne Feuerstein. Eine geochemische Studie. — Neues Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 52 B, p. 402, Stuttgart.

— 1926 a: Über Kalkmagnesiawässer der Umgegend von Streitberg und Muggendorf (fränkischer Jura) und ihre Ausscheidungsprodukte. — Centralbl. f. Min. usw., 1926 B, p. 390, Stuttgart.

— 1928: Süßwasserkalkmagnesiagesteine und Kalkmagnesiawässer. — Chem. d. Erde, vol. 3, p. 453, Jena.

— 1929: Die Genese lakustrer Dolomite und Kieselausscheidungen (Fall Garbenteich bei Gießen) und ihre Übertragung auf die Entstehung mariner Dolomite und Kieselausscheidungen. — Neues Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 61 B, p. 243, Stuttgart.

Klinke K., 1928: Neuere Ergebnisse der Calciumforschung. — Ergebn. d. Physiol., vol. 26, p. 235, München.

Krogh A., 1904 a: On the tension of carbonic acid in natural waters and especially in the sea. — Meddel. om Grønland, vol. 26, p. 331, København.

Leitmeier H., 1912: Calciumcarbonat (CaCO_3). — C. Dölter, Handbuch der Mineralchemie, vol. 1, p. 272, Dresden und Leipzig.

Lewis G. N. und Randall M., 1927: Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Übersetzt und mit Zusätzen und Anmerkungen versehen von O. Redlich, Wien.

Lipman Ch. B., 1924: A critical and experimental study of Drevs bacterial hypothesis on CaCO_3 precipitation in the sea. — Carnegie Instit. of Washington Publ. num. 340 = Papers. Depart. Marine Biol., vol. 19, p. 179.

McClendon J. F., 1917 a: The standardisation of a new colorimetric method for the determination of the hydrogen ion concentration, CO_2 -tension, and CO_2 and O_2 content of sea water, of animal heat and of CO_2 of the air, with a summary of similar data on bicarbonate solutions in general. — Journ. of Biol. Chem., vol. 30, p. 265, Baltimore.

McClendon J. F., Gault C. C. und Mulholland S., 1917: The hydrogen-ion concentration, CO_2 tension, and CO_2 content of sea-water. — Carnegie Inst. of Washington Publ. num. 251 = Papers from Depart. of Marine Biol., vol. 11, p. 21.

Michaelis L., 1927: Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Teil I. Die theoretischen Grundlagen. 2. Aufl., Berlin 1922, und Neudruck, Berlin 1927. — Monogr. aus d. Gesamtgeb. d. Physiol., herausg. v. J. Parnas, vol. 1.

Minder L., 1923: Über biogene Entkalkung im Zürichsee. — Verhandl. Internat. Vereinigung f. Limnologie, vol. 1, p. 20, Stuttgart.

Münichsdorfer F., 1927: Über Almbildung und einen interglazialen Alm in Südbayern. — Geogn. Jahresh., vol. 40, p. 59, München.

Osaka, J., 1921: On the solubility of calcium carbonate in Water in equilibrium with a gaseous phase containing carbon dioxide. — Mem. Coll. Sc. Kyoto Univers., vol. 5, p. 131.

Pia J., 1933 a: Die rezenten Kalksteine. — Mineralog. u. petrogr. Mitt., Erg.-Bd. 1, Leipzig.

— 1933 b: Kohlensäure und Kalk. Einführung in das Verständnis ihres Verhaltens in den Binnengewässern. — Die Binnengewässer, herausg. von A. Thienemann, vol. 13, Stuttgart.

— 1932 d: Neue Berechnungen der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes. — Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol., vol. 29, p. 84, Leipzig.

— 1933 e: Die Kalkbildung durch Tiere. Eine Übersicht der Fragen, vorzüglich der chemischen. — Paläont. Zeitschr., vol. 15, p. 154, Berlin.

— 1933 f: Die Kalkfällung durch Pflanzen. Eine Übersicht. — Beih. z. Botan. Centralbl., Bd. 50 oder 51, Abt. I, Dresden.

Rothmund V., 1907: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. — Handb. d. angew. physik. Chemie, herausg. von G. Bredig, vol. 7, Leipzig.

Ruppin E., 1910: Die Alkalinität des Meerwassers. Meerwasser, Kohlensäure, kohlensaurer Kalk, ein System aus drei Bestandteilen nach der Phasenregel. — Wissenschaftl. Meeresuntersuch., N. F., vol. 11, Abtlg. Kiel, p. 277, Kiel und Leipzig.

Ruttner F., 1921: Das elektrolytische Leitvermögen verdünnter Lösungen unter dem Einfluß submerser Gewächse. I. — Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., Abt. I, vol. 130, p. 71.

— 1931: Hydrographische und hydrochemische Beobachtungen auf Java, Sumatra und Bali. — Arch. f. Hydrobiol., Suppl.-Bd. 8 (Tropische Binnengewässer, Bd. 1), S. 197, Stuttgart.

Schäperclaus W., 1926: Die örtlichen Schwankungen der Alkalinität und des pH's, ihre Ursachen, ihre Beziehungen zueinander und ihre Bedeutung. Ein Beitrag zur Physiologie des Kohlensäurestoffwechsels der nord-

deutschen Flachlandseen. — Zeitschr. f. Fischerei, vol. 24, p. 71, Neudamm und Berlin.

Schloesing Th., 1872 a: Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. — C. R. Ac. Sc. Paris, vol. 74, p. 1552.

— 1872 b: Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. (Deuxième Note.) — Ebend., vol. 75, p. 70.

Sendroy J. jun. und Hastings A. B., 1927 b: Studies of the solubility of calcium salts. III. The solubility of calcium carbonate and tertiary calcium phosphate under various conditions. — Journ. Biol. Chem., vol. 71, p. 797, Baltimore.

Steusloff U., 1905: Torf- und Wiesenalk-Ablagerungen im Rederang- und Moorsee-Becken. Ein Beitrag zur Geschichte der Müritz. — Arch. Ver. Freunde Naturgesch. Mecklenburg, vol. 59, p. 147, Güstrow.

Stieglitz J., 1909: The relations of equilibrium between the carbon dioxide of the atmosphere and the calcium sulphate, calcium carbonate, and calcium bicarbonate of water solutions in contact with it. — Carnegie Inst. of Washington Public., num. 107. Contributions to cosmogony and the fundamental problems of geology: The tidal and other problems, p. 233.

Stumper R., 1930: Die Physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung. — Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von H. Großmann, N. F., fasc. 3, Stuttgart.

Thiel A. und Strohecker R., 1914: Über die wahre Stärke der Kohlensäure. — Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., vol. 47/1, p. 945, Berlin.

Tillmans J., 1919: Über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern. — Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmittel, vol. 38, p. 1, Berlin.

Tillmans J. und Heublein O., 1912: Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. — Gesundheits-Ingenieur, vol. 35, p. 669, München und Berlin.

Treadwell F. P. und Reuter M., 1898: Über die Löslichkeit der Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums. — Zeitschr. f. Anorgan. Chem., vol. 17, p. 170, Hamburg und Leipzig.

Ulich H., 1930: Chemische Thermodynamik. Einführung in die Lehre von den chemischen Affinitäten und Gleichgewichten. Dresden und Leipzig.

Van 't Hoff J. H., 1898: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. Die chemische Dynamik. Braunschweig.

Vater H., 1893 und 1894: Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Kalziumkarbonates. I und II. — Zeitschr. f. Kristallographie, vol. 21, p. 433 und vol. 22, p. 209, Leipzig.

Walker J., 1914: Einführung in die physikalische Chemie. Übersetzt von H. Steinwehr, 2. Aufl. nach d. 7. englischen, Braunschweig.

Walker J. und Cormack W., 1900: The dissociation constants of very weak acids. — Journ. Chem. Soc., Transact., vol. 77, p. 5, London.

Wells R. C., 1918 a: New determinations of carbon dioxide in water of the Gulf of Mexico. — U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., vol. 120, p. 1, Washington.