

*Überreicht vom Verfasser*

Sonderdruck aus: „Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie“, 29. Bd., Heft 1/2, 1933

# Neue Berechnungen der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes

Von

Julius Pia

Mit 1 Abbildung im Text



1933

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.  
LEIPZIG

Int. Rev. d. ges. Hydr. u. Hydr.

# Neue Berechnungen der Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes.

Von

**Julius Pia**

(Naturhistorisches Museum, Wien).

(Mit 1 Abbildung im Text.)

Die Kenntnis der Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes ist für die Behandlung zahlloser biologischer, limnologischer, ozeanographischer und geologischer Fragen unerlässlich. Freilich handelt es sich dabei um eine recht verwickelte und umfangreiche Aufgabe, weil ja, wenn wir uns den natürlichen Verhältnissen anpassen wollen, sehr viele veränderliche Umstände berücksichtigt werden müssen, so Lösungsgenossen, Temperatur, Druck, Korngröße und Modifikation des Calciumcarbonates. Wir sind heute wohl noch nicht imstande, alle diese Bedingungen hinlänglich in Rechnung zu stellen. Einen ersten Schritt bildet offenbar die Untersuchung der Löslichkeit von Calcit nicht zu geringer Korngröße in Wasser verschiedener Temperatur, das als Lösungsgenossen nur Kohlendioxyd verschiedener Spannung enthält. Aber auch diese Aufgabe, die sich schon Schloesing (1872a, S. 1553) gestellt hatte, ist noch nicht in einer für die obengenannten Nachbarwissenschaften brauchbaren Weise durchgearbeitet. Im Zusammenhang mit verschiedenen Untersuchungen über Kalkbildung (Pia, 1933 a—f) mußte ich trachten, in ihrer Behandlung etwas weiter zu kommen. Die Ergebnisse meiner Berechnungen und verschiedene Anwendungen auf besondere Fälle habe ich bereits veröffentlicht (a. a. O.). Es scheint mir aber zweckmäßig, auch den Weg etwas genauer darzulegen, auf dem ich zu meinen Zahlen gekommen bin. In Anbetracht meiner ganzen bisherigen Arbeitsweise und auch des Standes der Frage hielt ich es zunächst für richtiger, keine eigenen Versuche auszuführen. Ich wollte vielmehr nur die schon vorliegenden Versuchsergebnisse kritisch untersuchen und durch neue Berechnungen bequemer verwendbar machen.

Wenn wir von den recht zahlreichen, mehr vereinzelt Messungen absehen, liegen drei größere Versuchsreihen über die Löslichkeit des Calcites in reinem kohlensäurehaltigem Wasser vor: diejenige Schloesings, auf der die Untersuchungen von Johnston und Williamson im wesentlichen fußen, diejenige von Tillmans und Heublein, die Auerbach, Schäperclaus u. a. benützt haben, und diejenige von Kline, auf der Frear und Johnston aufbauen. Sie sollen der Hauptsache nach getrennt besprochen werden.

**I. Auswertung der Versuche von Schloesing.**

Vgl. besonders Schloesing, 1872 a und b; Johnston und Williamson, 1916 a und b.

Schloesing, ein ganz hervorragender Forscher, ist sehr vorsichtig zu Werke gegangen, um das Gleichgewicht in den untersuchten Lösungen zu sichern. Er achtete beispielsweise schon damals darauf, daß die Beschaffenheit der umgebenden Atmosphäre sich auch während der Probeentnahme nicht änderte, damit kein Kohlendioxyd entweiche oder hinzukomme (1872a, S. 1554). Als Zeit, innerhalb derer sich das Gleichgewicht der Lösung mit neuen Bedingungen herstellen sollte, nahm er 6—7 Tage an (S. 1554). Das scheint bei seiner Versuchsanordnung vielleicht etwas knapp. Alle Vergleiche, die ich anstellen konnte, sprechen aber dafür, daß die Zahlen Schloesings der Wahrheit recht nahe kommen. Ich führe zunächst seine Tabelle an.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Calciumcarbonates bei verschiedenen Teildrucken des Kohlendioxydes und bei 16° C, nach Schloesing, 1872.

Teildruck des CO <sub>2</sub> in Atmosphären	mg in 1 l Wasser	
	Gesamt-CO <sub>2</sub>	Ca CO <sub>3</sub>
0.000504	60.96	74.6
0.000808	72.11	85
0.00333	123	137.2
0.01387	218.36	223.1
0.0282	310.4	296.5
0.05008	408.5	360
0.1422		533
0.2538	1072.2	663.4
0.4167	1500.5	787.5
0.5533	1846.3	885.5
0.7297	2269.8	972
0.9841	2864.2	1086

Eine Ergänzung zu diesen Zahlenwerten bieten die Versuche von Wells (1915, S. 620), der die Löslichkeit bei einem gleichbleibenden Teildruck des Kohlendioxydes von 0,000318 at, aber bei verschiedenen Temperaturen prüfte.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Calcit in destilliertem Wasser, das mit Kohlendioxyd unter dem gewöhnlichen Teildruck der Atmosphäre (0,00032 at) gesättigt wurde. Nach Wells, 1915.

° C	mg CaCO <sub>3</sub> in 1 kg Lösung
1	82
21	60
22	57
23	57
30	55

Von diesen Messungsreihen ausgehend haben Johnston und Williamson 2 Tabellen entworfen, die die Löslichkeit des Calcites einerseits bei gleichbleibender Temperatur und verschiedenen runden Werten der Kohlendioxydspannung, andererseits bei gleichbleibender Spannung und runden Werten der Temperatur enthalten. Die Art, wie die genannten Verfasser vorgingen, habe ich an anderer Stelle erläutert (Pia, 1933b, S. 70ff.), so daß ich hier nicht dabei verweilen muß.

Tabelle 3.

Löslichkeit des Calcites bei 16° C unter verschiedenen Teildrucken des CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre, nach Johnston und Williamson, 1916.

CO <sub>2</sub> in der Atmosphäre			mg CO <sub>2</sub> in 1 kg Lösung, frei oder als H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	mg CaCO <sub>3</sub> in 1 kg (ungefähr 1 l) Lösung
Teildruck	cm <sup>3</sup> in 1 l	mg in 1 l		
0.0001	0.1	0.198	0.18	44
0.0002	0.2	0.395	0.36	55
0.00025	0.25	0.494	0.45	59
0.0003	0.3	0.593	0.55	63
0.00035	0.35	0.692	0.64	66
0.0004	0.4	0.791	0.73	69
0.0005	0.5	0.988	0.90	75

Tabelle 4.

Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  unter normalem Teildruck von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre (0,00032) bei verschiedenen Temperaturen. Nach Johnston und Williamson, 1916.

° C	Absorptions- koeffizient von $\text{CO}_2$	mg freies $\text{CO}_2$ in 1 l	mg $\text{CaCO}_3$ in 1 kg (ungefähr 1 l) der Lösung
0	1.713	1.084	81
5	1.427	0.903	75
10	1.198	0.758	70
15	1.019	0.645	65
20	0.878	0.555	60
25	0.757	0.479	56
30	0.665	0.421	52

Meine nächste Aufgabe war es, diese Tabellen miteinander zu kombinieren und sie etwas zu ergänzen. Ich bediente mich dabei der einfachen Formel von Schloesing und van 't Hoff

$$(a) \quad y = cx^m.$$

Darin ist  $x$  der Teildruck des Kohlendioxides, ausgedrückt in Atmosphären,  $y$  die Menge des gelösten Calciumcarbonates, als Monocarbonat ausgedrückt.  $c$  und  $m$  sind zwei Konstanten. Die Art ihrer Berechnung folgt im wesentlichen Schloesing. Da seine Darstellung sehr knapp und nicht in allen Punkten korrekt ist, sei der Gang der Rechnung kurz angedeutet.

Schloesing hatte von dem bei seinen Versuchen gefundenen Gesamtcarbonat eine gleichbleibende Menge, 13 mg, abgezogen, die der Löslichkeit in kohlendioxidfreiem Wasser entsprach und als Monocarbonat gelöst sein sollte. Nur der Rest wurde für die weitere Berechnung verwendet, weil nur die Löslichkeit des Bicarbonates, nicht die des Monocarbonates, von dem Kohlendioxiddruck abhängen sollte. Dieser Vorgang schien mir allzu willkürlich. Nach Johnstons Berechnungen (1915, S. 2012) sind in den Lösungen weitaus weniger Carbonationen vorhanden, als Schloesings Annahme entspräche. Ich habe deshalb von der getrennten Berücksichtigung des Monocarbonates ganz abgesehen.

Zunächst habe ich einen Versuch mit dem von van 't Hoff (1898, S. 148) angegebenen Exponenten  $m = 0.39$  gemacht, dabei aber keine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Werte mit

den in den empirischen Reihen interpolierten erhalten. Deshalb habe ich Schloesings Berechnung von  $m$  auf die aus Johnston und Williamson entnommenen Werte für niedere Teildrucke noch einmal angewendet.

$$y = c x^m$$

$$\log y = \log c + m \log x.$$

Für die Wertepaare aus  $n$  einzelnen Versuchen ergibt dies:

$$\log y_1 = \log c + m \log x_1$$

$$\log y_2 = \log c + m \log x_2$$

$$\log y_3 = \log c + m \log x_3 \text{ usw.}$$

$$\Sigma \log y_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log y_{1, 3, 5 \dots} = \frac{1}{2}n \cdot \log c - \frac{1}{2}n \cdot \log c$$

$$+ m (\Sigma \log x_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log x_{1, 3, 5 \dots})$$

$$m = \frac{\Sigma \log y_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log y_{1, 3, 5 \dots}}{\Sigma \log x_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log x_{1, 3, 5 \dots}}$$

Die praktische Durchführung einer ähnlichen Rechnung ist weiter hinten in Tabelle 13 gezeigt.

Für  $16^\circ$  erhielt ich aus dieser Formel  $m = 0.334$ . Dieser Wert stimmt so gut wie vollständig mit dem von van 't Hoff abgeleiteten Wert 0.333 für gänzliche Dissoziation des  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in drei Ionen überein — wie bei der großen Verdünnung der berücksichtigten Lösungen ja zu erwarten war. Es entspricht diese Zahl natürlich auch der schon bei Stieglitz (1909, S. 260, Anm. 3) und bei Johnston und Williamson (1916b, S. 747) angegebenen Näherungsregel, daß für niedere Teildrucke die Menge des gelösten Calciumcarbonates und dem entsprechend die Menge des gesamten im Wasser enthaltenen  $\text{CO}_2$  sich ungefähr mit der dritten Wurzel aus dem Teildruck ändert.

Der Faktor  $c$  in der Formel von van 't Hoff wurde für jede Temperatur gesondert ermittelt. In den meisten Fällen stand dafür nur ein Wertepaar  $x$  und  $y$  zu Gebote (für  $x = 0.00032$ ). Bei  $16^\circ$  wurde dagegen nach dem Vorgang von Schloesing ein Mittel aus allen verfügbaren Wertepaaren genommen:

$$c = y/x^m$$

$$\log c = \log y_1 - m \log x_1$$

$$\log c = \log y_2 - m \log x_2 \text{ usw.}$$

$$n \log c = \Sigma \log y - m \Sigma \log x$$

$$\log c = \frac{\Sigma \log y - m \Sigma \log x}{n}.$$

Für 16° wurde die Berechnung von *c* und der theoretischen Werte von *y* genauer ausgeführt, um einen Vergleich mit den ursprünglichen Werten zu ermöglichen. Es zeigte sich, wie die Tabelle 5 ausweist, in allen Fällen vollständige Übereinstimmung der überhaupt vergleichbaren Stellen. Die Formel bekam für 16° die Gestalt

$$(1) \quad y = 945.6 x^{0.334}.$$

Für die anderen Temperaturen war eine rasche Berechnung auf ganze Milligramm mit dem Rechenschieber ausreichend. Die Annahme, daß der Wert von *m* sich für die berücksichtigten Drucke nicht ändert, war aus den verwendeten Zahlen nicht zu prüfen, schien mir aber genügend wahrscheinlich.

Tabelle 5.

Angenäherte Berechnung der Löslichkeit des CaCO<sub>3</sub> (in mg auf 1 l) nach der Formel von van 't Hoff auf Grund der Tabellen von Johnston und Williamson. Die Ausgangswerte sind fett gedruckt.

$$c = \frac{y}{0.06803} \quad y = c \cdot x^{0.334}$$

Spannung des CO <sub>2</sub>		Temperatur und zugehörige Werte von <i>c</i>								
		0°	5°	10°	15°	16°	20°	25°	30°	
<i>x</i>	<i>x</i> <sup>0.334</sup>	1191	1102	1029	955	945.6	882	823	764	
0.0001	0.04613	55	51	47	44	43.62	<b>44</b>	41	38	35
0.0002	0.05815	69	64	60	56	54.99	<b>55</b>	51	48	44
0.00025	0.06265	75	69	64	60	59.24	<b>59</b>	55	52	48
0.0003	0.06658	79	73	69	64	62.96	<b>63</b>	59	55	51
0.00032	0.06803	<b>81</b>	<b>75</b>	<b>70</b>	<b>65</b>	64.33		<b>60</b>	<b>56</b>	<b>52</b>
0.00035	0.07010	83	77	72	67	66.29	<b>66</b>	62	58	54
0.0004	0.07330	87	81	75	70	69.31	<b>69</b>	65	60	56
0.0005	0.07897	94	87	81	75	74.67	<b>75</b>	70	65	60
0.0010	0.09954	119	110	103	95	94.13		88	82	76

Da in der Limnologie Kohlendioxidspannungen bis zu 0.004 at häufig vorkommen, habe ich die Tabelle 5 später durch eine — allerdings ja etwas gefährliche — Extrapolation erweitert und außerdem in ihr für Temperaturabstände von 1° und für alle Spannungen von ganzen Zehntausendstel Atmosphären interpoliert. Dadurch erhielt ich eine große Tabelle, die schon wiederholt mitgeteilt worden ist (Pia, 1933a, S. 16—17; b, Tabelle 33). Ich will sie im folgenden als die erweiterte Tabelle 5 bezeichnen.

## II. Prüfung der Versuche von Tillmans & Heublein.

Vgl. besonders Tillmans und Heublein, 1912; Tillmans, 1919; Auerbach, 1912.

Nach Tabelle 5 nimmt die Menge des gelösten Calciumcarbonates bei gleichem  $\text{CO}_2$ -Druck mit steigender Temperatur ab. Dasselbe gilt bekanntlich auch für das gelöste Kohlendioxyd, da ja der Absorptionskoeffizient bei höheren Temperaturen kleiner ist. Das legt die Vermutung nahe, daß man die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen vernachlässigen könne, wenn man statt der Spannung die Menge des in der Lösung vorhandenen freien  $\text{CO}_2$  als unabhängige Veränderliche mit der Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in Beziehung setzt. Dazu kommt, daß das freie Kohlendioxyd wegen der einfachen Bestimmung durch Titration sehr oft ermittelt wird, obwohl das Verfahren ja keine sehr genauen Ergebnisse liefert. Das Messen der  $\text{CO}_2$ -Spannung ist wohl auch deshalb vorzuziehen, weil man dadurch ein viel anschaulicheres Bild bekommt, ob die Lösung sich mit einer Atmosphäre von der gewöhnlichen Zusammensetzung im Gleichgewicht befindet. Trotz dieser Mängel schien es notwendig, die Beziehungen zwischen Menge des freien  $\text{CO}_2$ , Temperatur und Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  näher zu untersuchen, schon deshalb, weil der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt in vielen limnologischen Arbeiten nicht mit der Spannung, sondern mit dem Gewicht des freien  $\text{CO}_2$  verglichen wird (so *Minder*, 1923 und 1926; *Ruttner*, 1931).

Die eben genannten Arbeiten stützen sich auf die Untersuchungen von Tillmans und Heublein (1912). Das Ergebnis ihrer Versuche ist bei Tillmans (1919, S. 9) in einer Tabelle zusammengefaßt, die ich mit einigen Zusätzen zunächst hier wiedergebe. Ein Druckfehler (36.0 mg freies Kohlendioxyd statt 35.0), der sich durch den Vergleich mit Auerbachs Zahlen (1912, S. 870) feststellen läßt, wurde berichtigt. Im Laufe der näheren Behandlung der Zahlen (in Tabelle 8) ergab sich aber außerdem ein recht auffallender Knick der Kurve bei dem Wert 1.75 mg für das freie Kohlendioxyd, der sowohl in der ursprünglichen Tabelle von Tillmans und Heublein (1912, S. 674) als in den soeben genannten von Auerbach und Tillmans vorkommt. Diese Unregelmäßigkeit ist offenbar dadurch entstanden, daß die Zahlen nur entweder auf Zehntel oder auf Viertel abgerundet wurden. Das ist bei den höheren Werten belanglos, bei den ganz niederen aber immerhin störend. Nach längerem Zögern habe ich mich entschlossen, für die weitere Behandlung die Zahl 1.85 einzusetzen, wodurch der Verlauf der Kurve mehr ausgeglichen wird.

Tabelle 6. Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in kohlendioxidhaltigem Wasser, als Funktion des Gehaltes an freiem  $\text{CO}_2$ , nach Tillmans, 1919, und Schäperclaus, 1926, etwas ergänzt.

Freies $\text{CO}_2$ , mg/l	Spannung bei 17° C, Atmosph.	Festgebun- denes $\text{CO}_2$ , mg/l	$\text{CaCO}_3$ , mg/l	Alka- linität, maequ	$[\text{H}^+]$ · 10 <sup>-7</sup> = $\text{H}^+$ in 0·0001 mg/l	pH
0	0	5	11	0.23		
0.1	0.00005	10	23	0.45		
0.25	0.00013	15	34	0.68		
0.50	0.00026	20	45	0.91		
0.75	0.00040	25	57	1.14		
1.00	0.00053	30	68	1.36		
1.40	0.00074	35	80	1.59		
1.75	0.00093	40	91	1.82		
2.40	0.00127	45	102	2.05	0.08	8.09
3.00	0.00159	50	114	2.27	0.09	8.05
3.90	0.00206	55	125	2.50	0.11	7.96
4.8	0.00254	60	136	2.73	0.12	7.92
6.0	0.00317	65	148	2.95	0.14	7.85
7.5	0.00397	70	159	3.18	0.16	7.80
9.25	0.00489	75	170	3.41	0.18	7.74
11.5	0.00609	80	182	3.64	0.22	7.66
14.1	0.00747	85	193	3.86	0.25	7.60
17.2	0.00910	90	205	4.09	0.29	7.54
20.75	0.0110	95	216	4.32	0.33	7.48
25.0	0.0132	100	227	4.55	0.37	7.43
29.5	0.0156	105	239	4.77	0.42	7.38
35.0	0.0185	110	250	5.00	0.49	7.31
40.75	0.0216	115	261	5.23	0.53	7.28
47.0	0.0249	120	273	5.45	0.59	7.23
54.0	0.0286	125	284	5.68	0.65	7.19
61.0	0.0323	130	296	5.91	0.70	7.15
68.5	0.0362	135	307	6.14	0.74	7.13
76.4	0.0404	140	318	6.36	0.82	7.09
85.0	0.0450	145	330	6.59	0.91	7.04
93.5	0.0495	150	341	6.82	0.94	7.03
103.0	0.0545	155	352	7.05	1.00	7.00
112.5	0.0595	160	364	7.27	1.05	6.98
122.5	0.0648	165	375	7.50	1.11	6.95
132.9	0.0704	170	387	7.73	1.17	6.93
143.8	0.0760	175	398	7.95	1.23	6.91
154.5	0.0818	180	409	8.18	1.29	6.89
165.5	0.0876	185	421	8.41	1.34	6.87
176.6	0.0935	190	432	8.64	1.39	6.86
188.0	0.0995	195	443	8.86	1.45	6.84
199.5	0.1055	200	455	9.09	1.50	6.82

Die Temperatur konnte bei den Versuchen von Tillmans und Heublein nicht ganz gleich gehalten werden. Sie lag zwischen 16 und 20° C (1912, S. 672). Die so gewonnenen Zahlen eignen sich selbstverständlich nicht dazu, um über den Einfluß der Temperatur etwas zu erfahren. Doch hatte schon Auerbach bei ihrer Besprechung (1912, S. 869) darauf hingewiesen, daß sich die Konstante  $p$ , von der weiter unten gleich die Rede sein wird, mit der Temperatur etwas ändert. Daß ein solcher Einfluß wirklich vorhanden ist, davon überzeugt man sich leicht, wenn man aus der erweiterten Tabelle 5 die Volumina des freien  $\text{CO}_2$  berechnet, die bei verschiedenen Temperaturen, aber gleichbleibender Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$ , vorhanden sind. Das ist in Tabelle 7 geschehen. Man sieht, daß diese Mengen und daher (weil ja auf 0° reduziert ist) auch die Gewichte durchaus nicht für alle Temperaturen gleich sind. (Gewisse Unregelmäßigkeiten in der letzten Spalte der Tabelle beruhen offenbar nur darauf, daß bloß abgerundete Werte für  $\text{CaCO}_3$  verwendet wurden.) Es muß also auch

Tabelle 7.

Zu einem bestimmten  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt zugehöriges freies  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	Absorptions- koeffizient	Spannung des $\text{CO}_2$	Menge des $\text{CO}_2$ , ccm/l, auf 0° reduziert
55 mg $\text{CaCO}_3$			
0	1.713	0.0001	0.171
16	0.985	0.0002	0.197
25	0.759	0.0003	0.228
130 mg $\text{CaCO}_3$			
3	1.527	0.0015	2.291
4	1.473	0.0016	2.357
7	1.331	0.0018	2.396
13	1.083	0.0023	2.491
16	0.985	0.0026	2.561
17	0.956	0.0028	2.677
19	0.902	0.0031	2.796
21	0.854	0.0034	2.904
22	0.829	0.0035	2.902
23	0.804	0.0036	2.894
24	0.781	0.0038	2.968
25	0.759	0.0040	3.036

bei Tabellen, die von der freien Kohlensäure statt vom Kohlendioxyd- druck ausgehen, die Temperatur berücksichtigt werden.

Ehe ich das weiter ausführe, müssen wir aber die von Tillmans und Heublein aufgestellte Kurve etwas näher untersuchen. Dazu dient die Tabelle 8. Ihre Spalten a und b sind unmittelbar aus der Arbeit von Tillmans und Heublein (1912, S. 674) entnommen (vgl. die Bemerkungen auf S. 90). Ich habe mich auf Werte von CO<sub>2</sub> bis 50 mg/l beschränkt, weil diese in der Natur nur ausnahmsweise überschritten werden. Die Spalte c ist aus der Spalte b berechnet (durch Multiplikation mit 100/44). Nun hatte schon Auerbach (1912) ver- sucht, eine Formel zu finden, die die Messungen von Tillmans und Heublein genügend genau darstellt. Er geht von der Überzeugung aus, daß der Gehalt an freiem CO<sub>2</sub> mit der dritten Potenz des gelösten CaCO<sub>3</sub> steigt. Setzt man — analog wie auf S. 87 —

$$y = \text{lösliches CaCO}_3 \text{ in mg/l,}$$

$$z = \text{freies CO}_2 \text{ in mg/l (statt Spannung in Atmosphären),}$$

so kann man allgemein schreiben:

$$(b) \quad y = p \cdot z^r.$$

Den Wert  $p$  habe ich so berechnet, wie es auf S. 88 für  $c$  dargestellt ist. Ich erhielt

$$(2) \quad y = 74.732 \cdot z^{1/3}.$$

Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist — besonders für die niedrigsten Werte — recht unbefriedigend. Ich dachte, sie zu verbessern, wenn ich einen anderen Wert von  $r$  wählte, und habe diesen entsprechend dem Vorgang auf S. 88 berechnet. Vgl. auch Tabelle 13. Nun erhielt ich

$$(3) \quad y = 67.480 \cdot z^{0.390}.$$

Der Exponent von  $z$  stimmt genau mit dem überein, den van 't Hoff errechnet hat (1898, S. 148), ein Zeichen, daß die Dissoziation in der untersuchten Lösung (nach der klassischen Dissoziations- theorie) nicht mehr als vollständig angesehen werden könnte. Gegen- über dem von Schloesing gefundenen Wert 0.37866 ist der Unter- schied auch nicht groß. Der Wert von  $p$  in unserer Formel (3) müßte sich aus der Formel von Schloesing berechnen lassen. Dieser fand

$$x^{0.37866} = 0.92128 y,$$

Tabelle 8.

Untersuchung der Kurve von Tillmans und Heublein für die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in kohlendioxidyhaltigem Wasser.

a) Freies $\text{CO}_2$ , mg/l	b) Fest- gebun- denes $\text{CO}_2$ , mg/l	CaCO <sub>3</sub> , mg/l			f)		g)		h)		
		c) nach Tillmans und Heublein	d) nach Auerbach	e) nach der verbesser- ten Formel	$\frac{100 d}{c} - 100$		$\frac{100 e}{c} - 100$		Werte aus der Tabelle 9, zum Vergleich mit Spalte d, für		
					+	-	+	-	16°	17°	18°
0.25	15	34	47	39	38		15		47	47	46
0.4	17.5	40									
0.5	20	45	59	51	31		13		60	59	59
0.6	22.5	51									
0.75	25	57	68	60	19		5		68	67	67
0.9	27.5	63									
1.0	30	68	75	67	10			1	75	74	74
1.2	32.5	74									
1.4	35	80	84	77	5		4		84	83	83
1.6	37.5	85									
1.85	40	91	92	86	1		5		92	91	91
2.1	42.5	97									
2.4	45	102	100	95		2	7		101	100	99
2.7	47.5	108									
3.0	50	114	108	104	5		9		109	108	107
3.5	52.5	119									
3.9	55	125	118	115	6		8		119	117	117
4.25	57.5	131									
4.8	60	136	126	125	7		8		127	125	125
5.25	62.5	142									
6.0	65	148	136	136	8		8		137	136	134
6.75	67.5	153									
7.5	70	159	146	148	8		7		148	146	145
8.3	72.5	165									
9.25	75	170	157	161	8		5				
10.4	77.5	176									
11.5	80	182	169	175	7		4				
12.8	82.5	188									
14.1	85	193	181	189	6		2				
15.6	87.5	199									
17.2	90	205	193	205	6						
19.0	92.5	210									
20.75	95	216	205	220	5	2					
22.75	97.5	222									
25.0	100	227	219	237	4	4					
27.3	102.5	233									
29.5	105	239	231	253	3	6					

Tabelle 8. (Fortsetzung)

a) Freies CO <sub>2</sub> , mg/l	b) Fest- gebun- denes CO <sub>2</sub> , mg/l	CaCO <sub>3</sub> , mg/l			f)		g)		h) Werte aus der Tabelle 9, zum Vergleich mit Spalte d, für		
		c) nach Tillmans und Heublein	d) nach Auerbach	e) nach der verbesser- ten Formel	$\frac{100d}{c} - 100$		$\frac{100e}{c} - 100$		16°	17°	18°
					+	-	+	-			
32.3	107.5	244									
35.0	110	250	244	270		2	8				
37.8	112.5	256									
40.75	115	262	257	286		2	9				
43.8	117.5	267									
47.0	120	273	270	303		1	11				
50.2	122.5	278									
Summe der Abweichungen:					$\frac{+104}{184}$	$\frac{-80}{184}$	$\frac{+73}{141}$	$\frac{-68}{141}$	$\frac{+8}{141}$	$\frac{-6}{141}$	$\frac{-12}{141}$

wobei  $x$  in Atmosphären und  $y$  in g/l ausgedrückt ist (Schloesing, 1872b, S. 71). Nehmen wir beispielsweise an

Teildruck  $x = 1$  at, Temperatur  $t = 16^\circ \text{C}$ ,

dann ist der Absorptionskoeffizient  $a = 0.985$ .

Da das Gewicht von 1 l CO<sub>2</sub> beim Druck von 1 at und 0° C 1.9768 g beträgt, ist die Menge des in 1 l gelösten freien Kohlendioxydes unter diesen Bedingungen

$$z = 1.947 \text{ g.}$$

$$x : z = 1 : 1.947$$

$$x = \frac{z}{1.947}$$

Schloesings Formel erhält also die Gestalt

$$\left(\frac{z}{1.947}\right)^{0.37866} = 0.92128 y$$

oder, wenn wir  $y$  und  $z$  in Milligramm ausdrücken, rund

$$y = \frac{1}{0.00092128} \cdot \left(\frac{1}{1947}\right)^{0.38} \cdot z^{0.38}.$$

Sehen wir von dem geringen Unterschied im Exponenten von  $z$  und von der Möglichkeit einer kleinen Temperaturverschiedenheit ab, so müßte die Konstante in dieser Gleichung dieselbe sein, wie in der oben entwickelten Gleichung (3). In der Tat findet man

$$(4) \quad y = 61.046 \cdot z^{0.38}.$$

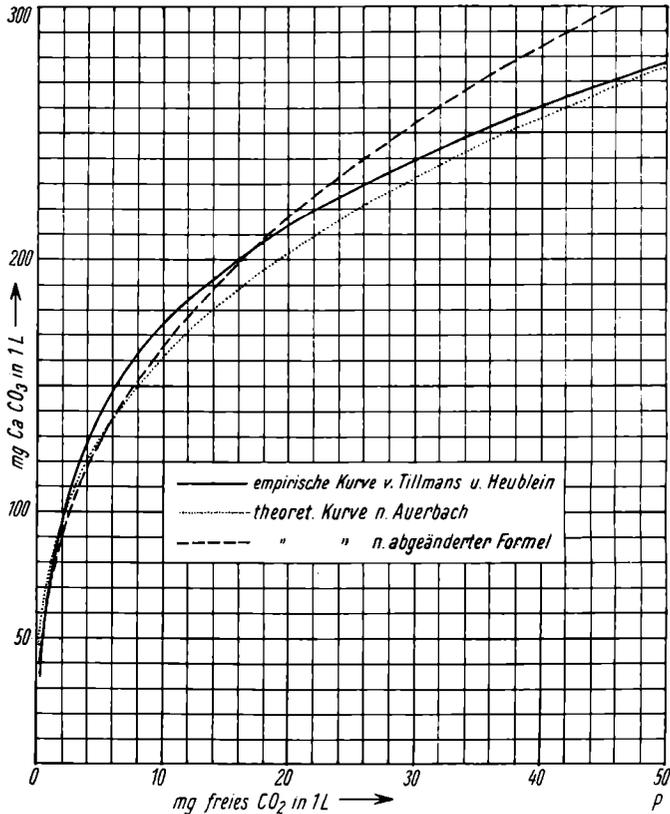


Abb. 1. Vergleich der drei Kurven für die Löslichkeit des CaCO<sub>3</sub> in Tabelle 8.

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der mehrfachen Fehlerquellen nicht schlecht. Sie bestätigt uns, daß die Ergebnisse von Schloesing und die von Tillmans und Heublein gut miteinander verträglich sind.

Die Übereinstimmung der aus der Formel (3) abgeleiteten Reihe mit der empirischen ist etwas besser als bei der aus der Formel (2), besonders in den niedrigen Werten (vgl. Tabelle 8). In den letzten Zeilen dagegen ist sie entschieden schlechter. Vgl. auch Abb. 1.

Nach diesen Voruntersuchungen können wir uns der Aufgabe zuwenden, Korrekturfaktoren für die Tabelle von Tillmans und Heublein zwecks Berücksichtigung der Temperatur zu bestimmen. Es wurde zunächst die erweiterte Tabelle 5 so umgerechnet, daß als die unabhängige Veränderliche das Gewicht des gelösten freien CO<sub>2</sub>, statt seiner Spannung erscheint. Das kann mittels einer Tabelle der

Tabelle 9

Annähernde Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> (mg auf 1 l) in kohlendioxidhaltigem Wasser, als Funktion der Menge des freien CO<sub>2</sub> (mg auf 1 l), berechnet aus Tabelle 5.

Int. Revue d. ges. Hydrob. u. Hydrogr. 29.

Freies CO <sub>2</sub> , mg/l	Temperatur																														Freies CO <sub>2</sub> , mg/l		
	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°		30°	
0.2																		44	44	43	43	43	42	42	42	42	41	41	41	40	40	40	0.2
0.3					52	52	51	50	51	51	51	51	51	50	50	50	50	50	50	49	49	48	48	48	48	48	48	48	47	47	46	46	0.3
0.4	58	57	57	57	57	56	56	56	57	56	56	56	57	56	56	56	55	54	54	53	53	53	53	53	53	53	53	52	52	52	52	51	0.4
0.5	62	61	61	62	61	61	60	61	62	61	61	61	60	60	60	59	59	58	58	58	57	58	57	57	57	56	56	55	56	55	55	0.5	
1.0	79	79	79	77	77	78	78	77	76	77	76	76	75	75	75	74	74	73	73	73	72	72	72	72	72	72	71	71	71	70	1.0		
1.5	90	90	90	90	89	89	89	89	88	88	88	88	87	87	86	86	85	85	84	83	83	84	82	82	82	82	80	80	80	80	1.5		
2.0	99	99	99	98	98	98	98	97	97	97	97	96	96	95	95	95	94	94	93	92	91	91	90	90	90	89	89	88	87	2.0			
2.5	107	106	107	106	106	106	105	106	105	105	104	104	103	103	102	102	101	100	100	99	99	98	98	97	97	97	96	96	95	94	2.5		
3.0	114	114	115	114	113	112	112	112	111	112	111	111	110	110	109	109	109	108	107	107	106	106	105	105	104	103	103	102	101	101	100	3.0	
3.5	120	119	118	119	119	118	117	118	117	118	117	116	116	116	115	114	115	113	113	112	111	110	110	109	109	108	108	107	107	106	3.5		
4.0	125	125	124	125	124	124	123	123	123	123	122	122	121	121	121	120	120	118	118	117	116	115	115	114	115	114	113	112	112	110	4.0		
4.5	130	130	130	130	129	128	128	127	128	128	127	126	126	126	125	125	124	123	123	121	121	120	120	119	119	118	118	117	117	115	114	4.5	
5.0	135	135	135	134	134	133	133	132	132	132	131	131	130	130	129	129	129	127	127	126	125	124	124	123	123	122	122	121	121	120	119	5.0	
5.5	139	139	139	138	138	137	137	137	136	136	136	135	135	134	133	133	133	132	131	130	129	128	128	128	128	127	126	125	125		5.5		
6.0	143	143	143	143	142	142	141	141	140	140	140	140	139	138	138	137	137	136	134	134	133	132	132	132	131	130					6.0		
6.5	148	148	147	146	146	145	145	144	144	144	144	143	143	142	141	141	141	139	138	137	136	135	135								6.5		
7.0	151	151	151	150	149	149	148	148	148	147	147	147	146	145	145	144	144	143	142	141											7.0		
7.5	155	155	154	154	152	152	152	152	151	151	151	151	150	149	148	147	148	146													7.5		
8.0	158	158	157	157	156	155	154	155	154	154	154	154	153	152	152	151															8.0		
8.5	161	161	160	160	159	158	158	158	158	158	157	157	156	155																	8.5		
9.0	164	164	163	163	163	162	161	161	161	161	160	160																			9.0		
9.5	167	166	167	166	166	164	165	164	164	163																					9.5		
10.0	170	169	170	169	169	168	168	167	167																						10.0		
10.5	173	172	172	172	171	171	170	170																							10.5		
11.0	176	175	175	175	174	173																									11.0		

Neue Berechnungen der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes 97

Absorptionskoeffizienten (z. B. Pia, 1933b, Tabelle 9) leicht geschehen. Man ermittelt, welche Spannung den einzelnen Gewichten des freien  $\text{CO}_2$  bei einer bestimmten Temperatur entspricht und findet durch Interpolation in Tabelle 5 die zugehörigen Gewichte des  $\text{CaCO}_3$ . Man bekommt so die Tabelle 9 auf S. 97. Daß in ihr die Zahlen für  $\text{CaCO}_3$  nicht ganz gleichmäßig von links nach rechts fallen, beruht wieder auf der Verwendung abgerundeter Ausgangswerte. Übrigens liegen die so entstehenden Schwankungen sicher weit innerhalb der Grenzen der sonstigen Fehler. Man hätte sie natürlich leicht ausgleichen können, doch schien mir dies zwecklos. Unten endet die Tabelle schief, weil sie ja immer nur bis zu einem Teildruck des  $\text{CO}_2$  von 0.004 Atmosphären reichen kann, bis zu dem sich die erweiterte Tabelle 5 erstreckt, diesem Teildruck aber bei hohen Temperaturen viel geringere Mengen von gelösten  $\text{CO}_2$  entsprechen.

Wenn der Tabelle 9 auch dieselbe Unsicherheit anhaftet wie der erweiterten Tabelle 5, dürfte sie den Einfluß der Temperatur doch ziemlich richtig wiedergeben. Sein Ausdruck in ihr ist ja letzten Endes bedingt durch die Tabelle 2. Man überzeugt sich zunächst leicht, indem man die am Anfang und am Ende der einzelnen Zeilen stehenden Werte für  $\text{CaCO}_3$  durcheinander dividiert, daß die Löslichkeit bei einer höheren Temperatur stets der gleiche Bruchteil derjenigen bei  $0^\circ$  ist, was immer für einen Wert des freien  $\text{CO}_2$  man heranzieht. Das ist ja auch klar. Denn das Verhältnis der Löslichkeiten bei  $0^\circ$  und bei  $30^\circ$  beispielsweise ist bedingt durch das Verhältnis der Faktoren  $c_0:c_{30}$  in der Tabelle 5 und der Absorptionskoeffizienten  $\alpha_0:\alpha_{30}$ . Es kommt darin die Menge des  $\text{CO}_2$  nicht vor.

Es muß demnach möglich sein, Korrekturfaktoren zu bestimmen, mittels derer sich die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  bei beliebigen Temperaturen berechnen läßt, wenn sie bei einer Temperatur bekannt ist. Ich bin dabei zunächst, um umfangreiche theoretische Erörterungen zu vermeiden, andererseits den Einfluß der Ungenauigkeit der einzelnen Zahlen möglichst auszuschalten, folgendermaßen vorgegangen: Ich habe aus der Tabelle 9 einen Streifen herausgenommen, in dem Werte für alle Temperaturen enthalten sind. Er reicht von  $\text{CO}_2 = 0.5 \text{ mg}$  bis  $\text{CO}_2 = 5.0 \text{ mg}$ . Innerhalb dieses Streifens habe ich je 5 Spalten zusammengefaßt. Ich bekam so Vierecke, die je 5 Zahlen enthielten. Sie sind in der Tabelle 9 durch dicke Striche abgegrenzt. Für jedes dieser Vierecke habe ich die Summe aller 5 Zahlen gebildet, wie das in der folgenden Tabelle zu sehen ist.

Tabelle 10.  
Untersuchung der Tabelle 9. Vgl. Text.

Temper. in °C	Summen	Differenzen der Summen	Quotienten der Summen	Korrekturfaktor für Abweichungen von 17°
0—4	5282	5282—5213 = 69	5282:5213 = 1.0132	5282:5023 = 1.0516
5—9	5213	5213—5136 = 77	5213:5136 = 1.0150	5213:5023 = 1.0378
10—14	5136	5136—5023 = 113	5136:5023 = 1.0225	5136:5023 = 1.0225
15—19	5023	5023—4880 = 143	5023:4880 = 1.0293	5023:5023 = 1
20—24	4880	4880—4773 = 107	4880:4773 = 1.0224	4880:5023 = 0.9715
25—29	4773			4773:5023 = 0.9502

Das Ergebnis ist in einer Hinsicht überraschend. Zuerst steigt der Einfluß der Temperatur, je mehr sich die Lösung erwärmt. Das ist ganz einleuchtend, weil ja bei höherer Temperatur ein höherer Teil- druck des CO<sub>2</sub> notwendig ist, um den gleichen Gehalt an freiem CO<sub>2</sub> herzustellen, die Löslichkeit des CaCO<sub>3</sub> aber — wie wir schon sahen — viel langsamer zunimmt als dieser Teildruck. Im letzten Viereck der Tabelle 9 erscheint aber der Einfluß der Temperatur kleiner als im vorletzten.

Wie aus den Ausführungen auf S. 95 hervorgeht, ist der Faktor  $p$  in der Formel (b), der den Einfluß der Temperatur in der Tabelle 9 bedingt, proportional  $c$  in der Formel (a) und verkehrt proportional  $a^m$ . Denn

$$x = \frac{1}{1977 \cdot a} \cdot z,$$

ferner nach S. 87

(a) 
$$y = c \cdot x^m$$

$$y = c \cdot \left( \frac{1}{1977 \cdot a} \right)^m \cdot z^m$$

(b) 
$$y = p \cdot z^r.$$

Setzen wir, da wir ja jetzt von der Tabelle 5 ausgehen, im An- schluß an S. 89

$$m = r = 0.334,$$

so haben wir

$$p = c \cdot \left( \frac{1}{1977 \cdot a} \right)^{0.334}.$$

Diese Formel ermöglicht es, den Wert  $p$ , der der Tabelle 9 entspricht, für verschiedene Temperaturen aus den in Tabelle 5 angeführten Werten von  $c$  zu berechnen. Z. B. für  $0^\circ$ .

$$c = 1191 \qquad a = 1.713$$

$$\frac{1}{1977 \cdot 1.713} = 0.000295$$

$$p = 0.000295^{0.334} \cdot 1191 = 78.9.$$

Entsprechend wurde  $p$  für höhere Temperaturen von  $5$  zu  $5^\circ$  berechnet. Es ergab sich die folgende Tabelle 11. Aus weiter unten ersichtlichen Gründen wurde in sie für  $2^\circ$ ,  $7^\circ$  usw. interpoliert und für Abweichungen von  $17^\circ$  eine Korrektur berechnet.

Tabelle 11.

Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit des Calciumcarbonates. Siehe Text.

Temperatur $p$	$0^\circ$ 78.9	5 77.7	10 76.6	15 75.3	20 73.0	25 71.4	30 69.3
Differenz Quotient	1.2 1.013	1.1 1.012	1.3 1.016	2.3 1.030	1.6 1.022	2.1 1.029	
Temperatur $p$	$2^\circ$ 78.4	7 77.3	12 76.1	17 74.4	22 72.4	27 70.6	
Korrektur für Abweichungen von $17^\circ$	1.05	1.04	1.02	1.00	0.97	0.95	

Da  $10^{0.334} = 1$ , ist  $y = p$ , wenn  $z = 1$ . Es müssen also die in der Tabelle 11 angegebenen Zahlen für  $p$  mit den Werten von  $y$  in der 5. Zeile der Tabelle 9 zusammenfallen. Ein Vergleich ergibt in der Tat eine Übereinstimmung, die als sehr befriedigend bezeichnet werden muß, wenn man bedenkt, daß die Rechnungen nur mit dem Rechenschieber ausgeführt wurden. Auch die Korrekturfaktoren in Tabelle 11 und 10 stimmen vollständig überein.

In der Tabelle 11 schwankt der Einfluß der Temperatur von Spalte zu Spalte stark, wie dies aus der dritten und vierten Zeile ersichtlich ist, offenbar nur infolge der geringen Genauigkeit der Rechnungen. Es scheint fast, daß das eigentümliche Verhalten der Tabelle 10 auch nur auf einem Zufall bei der abgekürzten Rechnung beruht.

Die in der Tabelle 11 angegebenen Werte von  $p$  ermöglichen es

auch, die Tabelle 9 in einfacher Weise noch etwas zu erweitern, falls dies notwendig sein sollte.

Wollen wir die Messungsergebnisse von Tillmans und Heublein für Untersuchungen in der Natur verwenden, so müssen wir vor allem wissen, für welche Temperatur sie gelten. Es erweist sich als unmöglich, dies unmittelbar durch einen Vergleich der Tabelle 8 mit Tabelle 9 zu erkennen. Denn man sieht sofort, daß man zu ganz verschiedenen Temperaturen gelangt, je nach dem Gewicht des freien  $\text{CO}_2$ , das man berücksichtigt. Für  $\text{CO}_2 = 3 \text{ mg}$  würde man etwa  $0^\circ$  erhalten, für  $\text{CO}_2 = 1 \text{ mg}$  würde die Temperatur bedeutend über  $30^\circ$  liegen, für  $\text{CO}_2 = 6 \text{ mg}$  dagegen weit unter  $0^\circ$ . Ein eindeutiges Ergebnis zeigt sich aber, wenn man nicht die empirische Reihe, sondern die nach Auerbach umgerechnete (Spalte d) mit Tabelle 9 vergleicht. Die Formeln, nach denen diese beiden Gruppen von Zahlen ermittelt wurden, sind ja sehr ähnlich. Für Tabelle 8, Spalte d hatten wir oben die Formel (2)

$$y = 74.732 \cdot z^{0.333}.$$

Für die Tabelle 9 ergibt eine der oben für Formel (4) durchgeführten entsprechende Umrechnung, wenn die Temperatur mit  $16^\circ$  angenommen wird,

$$(5) \quad y = 75.345 \cdot z^{0.334}.$$

Dem näheren Vergleich dient die Spalte h der Tabelle 8. Man sieht, daß die Übereinstimmung bei  $17^\circ$  am besten ist, wenn auch die theoretischen Werte der Löslichkeit um ganz wenig zu klein sind. Bei  $16^\circ$  ist die Abweichung etwas größer und entgegengesetzt gerichtet. Bei  $18^\circ$  ist sie noch etwas bedeutender. Die Zahlen von Tillmans und Heublein dürften also am besten für eine Temperatur knapp unter  $17^\circ$  zutreffen, man macht aber jedenfalls keinen merklichen Fehler, wenn man sie auf  $17^\circ$  bezieht. Ja bei der geringen Genauigkeit der Löslichkeitswerte und dem verhältnismäßig kleinen Einfluß der Temperatur dürfte es zweckmäßig sein, die von Tillmans und Heublein gefundenen Zahlen für einen Bereich von  $15$  bis  $19^\circ$  gelten zu lassen und erst darüber hinaus zu korrigieren.

Indem ich in die Tabelle von Tillmans und Heublein für runde Werte des freien  $\text{CO}_2$  interpolierte und auf die  $\text{CaCO}_3$ -Gewichte die auf S. 99 abgeleiteten Korrekturfaktoren anwendete, erhielt ich die Tabelle 12. Sie bedarf wohl kaum einer weiteren Erläuterung. Die Spalten gelten streng genommen für  $2^\circ$ ,  $7^\circ$ ,  $12^\circ$  usw. Wer will,

kann für andere Temperaturen bei hohen Löslichkeiten interpolieren, doch dürfte das über die sonst erreichbare Genauigkeit bedeutend hinausgehen.

Tabelle 12.

Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  in kohlendioxidgehaltigem Wasser als Funktion der Menge des freien  $\text{CO}_2$ , nach den Messungen von Tillmans und Heublein (1912), unter Berücksichtigung der Temperatur.  
Mengen in mg/l.

Freies $\text{CO}_2$	Temperatur und zugehöriger Faktor $q$					
	0-4°	5-9°	10-14°	15-19°	20-24°	25-30°
	1.052	1.038	1.023	1.000	0.972	0.950
0.3	38	37	37	36	35	34
0.4	43	43	42	41	40	39
0.5	47	47	46	45	44	43
1.0	72	71	70	68	66	65
2	100	99	97	95	92	90
3	120	118	117	114	111	108
4	133	131	129	126	122	120
5	145	143	141	138	134	131
6	156	154	151	148	144	140
7	163	161	159	155	151	147
8	171	168	166	162	157	154
9	177	175	172	168	163	160
10	183	181	178	174	169	165
11	189	186	183	179	174	170
14	203	200	198	193	188	183
17	215	212	209	204	198	194
20	225	222	219	214	208	203
23	234	231	227	222	216	211
26	242	239	235	230	224	219
29	250	247	244	238	231	226
32	257	253	250	244	237	232
35	263	260	256	250	243	238
38	269	266	262	256	249	243
41	275	271	268	261	254	248
44	281	277	273	267	260	254
47	287	283	279	273	265	259
50	293	289	285	278	270	264

Daß die Löslichkeiten in den Tabellen 9 und 12 für gleiche Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Gehalte meist merklich verschieden sind, mag daher kommen, daß die angenommene allgemeine Formel für die Be-

rechnung der Tabelle 9 bzw. 5 zu einfach ist, daß sie nur über kürzere Strecken, innerhalb derer die Dissoziationsverhältnisse ungefähr gleich bleiben, brauchbare Werte liefert. Es können aber auch die Messungen von Tillmans und Heublein einen systematischen Fehler enthalten. Diese Forscher haben das freie  $\text{CO}_2$  (1912, S. 672) durch Titrieren mit Kalkhydrat und Phenolphthalein bestimmt. Das Verfahren ist grundsätzlich dem Trillichschen ähnlich und wohl mit denselben Fehlern behaftet wie dieses (vgl. Maucha, 1932, S. 73). Es lag deshalb nahe, zu versuchen, ob man durch Anwendung der von Maucha (S. 75) angegebenen Korrekturen aus den Zahlen bei Tillmans und Heublein vielleicht eine Kurve berechnen kann, die mit der Schloesings bez. unserer Tabelle 9 besser übereinstimmt. Nach Maucha hat man zu der durch Titrieren erhaltenen Menge des freien Kohlendioxydes in mg/l für jeden deutschen Härtegrad des Wassers noch  $\frac{1}{50} \cdot 20$  zu addieren. Nun ist 1 deutscher Härtegrad = 10 mg/l CaO = 17.85 mg/l  $\text{CaCO}_3$  = 7.85 mg/l gebundenes  $\text{CO}_2$ .

Wir erhalten also für unseren Zweck die Formel

Freies Kohlendioxyd = Titrationsergebnis + 0.051 gebundenes  $\text{CO}_2$ .

Ich habe zunächst versucht, diese Korrektur auf die Tabelle 1 von Tillmans und Heublein anzuwenden, die ihre ursprünglichen Messungsergebnisse enthält, und die korrigierten Werte dann so zu behandeln, wie es auf S. 88 dargestellt ist. Das ist in Tabelle 13 durchgeführt. Bei der Aufstellung dieser Tabelle zeigte es sich zunächst, daß die Lösungen, mit denen Tillmans und Heublein arbeiteten, offenbar nicht ganz gesättigt waren. Denn mit einer einzigen Ausnahme (in der vorletzten Zeile) sind diejenigen Lösungen, die vor dem Versuch weniger gebundenes  $\text{CO}_2$  enthielten, auch nach dem Versuch etwas ärmer daran, als diejenigen mit etwa ebensoviel freiem  $\text{CO}_2$ , aber größerer Ausgangskonzentration an Carbonaten. Das zeigt sich deutlich aus Tabelle 14, in der jede weiter rechts stehende Spalte bei gleichen Werten des freien  $\text{CO}_2$  merklich mehr gebundenes  $\text{CO}_2$  hat, als die links vorhergehenden. Wären die Lösungen gesättigt, so müßte ihr Salzgehalt ja von der Ausgangskonzentration unabhängig sein. Man wird also damit rechnen müssen, daß die aus den Versuchen von Tillmans und Heublein abgeleiteten Löslichkeiten etwas zu niedrig sind.

Wie aus Spalte c der Tabelle 13 hervorgeht, ist die Korrektur nach

Tabelle 13.

Umformung der Tabelle 1 von Tillmans und Heublein (1912) zur Einführung der Korrekturen für das freie Kohlendioxyd nach Maucha (1932) und zur Berechnung der Konstanten in der Formel von van't Hoff (1898).  
Mengen in mg/l.

a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Nr.	z = freies CO <sub>2</sub>			gebun- denes CO <sub>2</sub>	y = CaCO <sub>3</sub>	log z	log y		
	gemessen	Korrektur	zusammen						
1	0.3	0.79	1.09	15.4	35	0.037		1.545	
2	0.28	1.58	1.86	30.88	70		0.270		1.847
3	0.46	1.81	2.27	35.5	81	0.356		1.907	
4	0.8	1.51	2.31	29.7	68		0.364		1.830
5	0.92	2.12	3.04	41.5	94	0.483		1.975	
6	1.39	2.34	3.73	45.8	104		0.572		2.017
7	2	2.81	4.81	55.1	125	0.682		2.099	
8	2.78	2.45	5.23	48.0	109		0.718		2.038
9	3.24	2.58	5.82	50.7	115	0.765		2.062	
10	2.8	3.15	5.95	61.8	141		0.775		2.148
11	3.7	3.23	6.93	63.4	144	0.841		2.159	
12	4.16	2.88	7.04	56.4	128		0.847		2.108
13	5.55	3.14	8.69	61.7	140	0.939		2.148	
14	5.6	3.48	9.08	68.2	155		0.958		2.191
15	6.46	3.34	9.80	65.6	149	0.991		2.174	
16	6.7	3.63	10.33	71.3	162		1.014		2.210
17	6.95	3.42	10.37	67.0	153	1.015		2.183	
18	9.3	3.84	13.14	75.3	171		1.118		2.234
19	9.70	3.70	13.40	72.6	165	1.127		2.218	
20	10.40	3.95	14.35	77.5	176		1.157		2.246
21	11.4	4.12	15.52	80.8	184	1.191		2.264	
22	12.6	4.31	16.91	84.5	192		1.228		2.284
23	13.5	4.08	17.58	80.1	182	1.245		2.261	
24	14.7	4.45	19.15	87.4	199		1.282		2.298
25	14.8	4.37	19.17	85.7	195	1.283		2.290	
26	16.5	4.49	20.99	88.0	200		1.322		2.302
27	16.5	4.58	21.08	89.9	204	1.324		2.310	
28	18.9	4.71	23.61	92.4	210		1.373		2.323
29	22	4.94	26.94	96.9	220	1.430		2.343	
30	22.6	5.06	27.66	99.2	226		1.442		2.354
31	23.9	5.02	28.92	98.5	224	1.461		2.350	
32	30.6	5.37	35.97	105.3	240		1.555		2.380
						15.170	15.995	34.288	34.810

Tabelle 14.  
 Untersuchung der Tabelle 1 von Tillmans und Heublein (1912).

Freies CO <sub>2</sub>	Gebundenes CO <sub>2</sub> vor dem Versuch			
	0	30	52.8	92.4
	Gebundenes CO <sub>2</sub> nach dem Versuch			
0.28		30.88		
0.3	15.4			
0.46		35.5		
0.8	29.7			
0.92		41.5		
1.39		45.8		
2			55.1	
2.78		48.0		
2.8			61.8	
3.24		50.7		
3.7			63.4	
4.16		56.4		
5.55		61.7		
5.6			68.2	
6.46		65.6		
6.7			71.3	
6.95		67.0		
9.3			75.3	
9.70		72.6		
10.40		77.5		
11.4				80.8
12.6				84.5
13.5			80.1	
14.7				87.4
14.8			85.7	
16.5			88.0	
16.5				89.9
18.9				92.4
22				96.9
22.6			99.2	
23.9				98.5
30.6				105.3

der Formel von Maucha bei niederen  $\text{CO}_2$ -Gehalten wesentlich größer, als der ursprünglich gemessene Wert für das freie Kohlendioxyd. Das wird uns kein großes Vertrauen zu dem Ergebnis einflößen. Die Spalte e zeigt aus den schon besprochenen Gründen einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf. Da aus ihr die Korrekturen entnommen werden, ergab sich an zwei Stellen, in den Zeilen 1—2 und 9—10, eine Umkehrung des Größenverhältnisses der Werte in Spalte d, verglichen mit denen in Spalte b. Diese Zeilen mußten also im Vergleich zu Tabelle 14 umgestellt werden, damit die korrigierten Werte  $z$  von oben gegen unten stets steigen. Trotz dieser Bedenken habe ich versucht, aus Tabelle 13 eine Formel analog (3) abzuleiten. Ich deute beispielshalber die Berechnung an.

$$r = \frac{\Sigma \log y_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log y_{1, 3, 5 \dots}}{\Sigma \log z_{2, 4, 6 \dots} - \Sigma \log z_{1, 3, 5 \dots}} = \frac{34.810 - 34.288}{15.995 - 15.170}$$

$$= \frac{0.522}{0.825} = 0.632.$$

$$\log p = \frac{\Sigma \log y - r \cdot \Sigma \log z}{n} = \frac{69.098 - 31.165 \cdot 0.632}{32}$$

$$= \frac{49.402}{32} = 1.544$$

$$p = 34.99.$$

$$(6) \quad y = 34.99 \cdot z^{0.632}.$$

Es ist klar, daß diese Formel viel weniger mit Schloesings Ergebnissen, wie sie durch die Formel (4) oder (5) dargestellt sind, übereinstimmen kann, als die Formel (3). Die aus Formel (6) zu ermittelnden theoretischen Werte können nur schwer mit den empirischen in der Tabelle 13 verglichen werden, weil diese ja mit starken zufälligen Schwankungen behaftet sind. Versuchshalber wurde der theoretische Kalkgehalt für den Versuch 32 ausgerechnet. Es ergab sich  $y = 336$  statt  $y = 240$ . Die empirische Reihe ist also offenbar nicht nach dem Typus der van 't Hoff'schen Formel gebaut, sonst müßte sie mittels der aus ihr selbst erhaltenen Konstanten besser darzustellen sein. Daß der Exponent  $r$  in der Formel (6) so viel größer ist, als in den Formeln (3) und (4), deutet darauf hin, daß besonders die niederen Werte von  $z$  zu hoch sind. Die Kurve ist infolgedessen zu wenig gekrümmt. Mit anderen Worten, die Korrekturen in Spalte c der Tabelle 13 sind besonders bei den niederen Werten der Spalte b zu groß.

Ich habe dann noch versucht, statt auf den ursprünglichen Messungen von Tillmans und Heublein auf der ausgeglichenen Kurve in Tabelle 6 und 8 aufzubauen. Ich gelange dadurch zur Tabelle 15, zu der folgendes bemerkt sei:

Wenn wir von dem Gehalt an kohlensaurem Kalk ausgehen, statt von der fest gebundenen Kohlensäure, erhalten wir als Formel für Mauchas Korrektur der freien Kohlensäure

$$\text{Korrektur} = \frac{1}{50} \cdot \frac{1}{17.85} \cdot 20 y = 0.0224 y.$$

So sind die Spalten c und d der Tabelle 15 gefunden.

Tabelle 15.  
Umformung der Tabelle 6 durch Einführung der Korrekturen für das freie CO<sub>2</sub> nach Maucha (1932). Mengen in mg/l.

a	b	c	d	e	f
Nr.	z = freies CO <sub>2</sub>			y = CaCO <sub>3</sub>	
	gemessen	Korrektur	zusammen	gemessen	berechnet
1	0.1	0.52	0.6	23	28
2	0.25	0.76	1.0	34	38
3	0.50	1.01	1.5	45	47
4	0.75	1.28	2.0	57	55
5	1.00	1.52	2.5	68	
6	1.40	1.79	3.2	80	
7	1.75	2.04	3.8	91	
8	2.40	2.28	4.7	102	89
9	3.00	2.55	5.6	114	
10	3.90	2.80	6.7	125	
11	4.8	3.0	7.8	136	
12	6.0	3.3	9.3	148	129
13	7.5	3.6	11.1	159	142
14	9.25	3.81	13.1	170	
15	11.5	4.1	15.6	182	
16	14.1	4.3	18.4	193	
17	17.2	4.6	21.8	205	206
18	20.75	4.84	25.6	216	
19	25.0	5.1	30.1	227	
20	29.5	5.4	34.9	239	
21	35.0	5.6	40.6	250	290
22	40.75	5.85	46.6	261	314
23	47.0	6.1	53.1	273	337
24	54.0	6.4	60.4	284	362

Vergleicht man die Tabelle 15 mit Tabelle 9, so muß man wohl schließen, daß die neu ermittelten Werte für das freie Kohlendioxyd viel zu hoch sind. Zu 1 mg/l freies  $\text{CO}_2$  müßten nach Tabelle 9 mindestens 70 mg  $\text{CaCO}_3$  gehören, während Tabelle 15 nur die Hälfte ausweist. Bei den hohen Konzentrationen ist der Unterschied ja etwas geringer, bleibt aber immer sehr merklich. Offenbar liefert das angewendete Korrekturverfahren in unserem Fall keine brauchbaren Werte. Allerdings ist zu bedenken, daß der Kohlendioxydgehalt in Spalte d auch deshalb so übermäßig erscheint, weil die Lösungen nach S. 103 nicht mit Calciumcarbonat gesättigt waren.

Trotzdem wurde versuchshalber auch aus Tabelle 15 eine Gleichung nach der allgemeinen Formel von Schloesing und van 't Hoff abgeleitet. Es ergab sich

$$(7) \quad y = 37.74 z^{0.551}.$$

In Spalte f der Tabelle 15 wurden nach dieser Formel einige Stichproben berechnet. Man sieht, daß die gefundenen Werte mit den empirischen sehr schlecht übereinstimmen, daß also die empirische Kurve, wie sie durch die Spalten d und e gegeben ist, auch hier von ganz anderem Bau ist, als die Formel von Van 't Hoff angibt. Das ist gewiß ein Grund zur Annahme, daß diese empirische Kurve von der Wirklichkeit stark abweicht, daß also die Werte in der Spalte d falsch sind. Denn daß sich die Löslichkeit des Calciumcarbonates ungefähr mit einer Wurzel aus dem Gehalt an freier Kohlensäure — und zwar im besonderen etwa mit der Kubikwurzel, nicht wie in Formel (7) mit der Quadratwurzel — erhöht, kann wohl als gesichert gelten (vgl. S. 88).

Abschließend gelange ich zu dem Ergebnis, daß die Zahlen von Tillmans und Heublein wenig Vertrauen verdienen und besser nicht benützt werden. Es scheint fast, daß sowohl für den Gehalt an gebundenem Kohlendioxyd und dementsprechend an Calciumcarbonat (wegen Untersättigung der Lösungen) als für den an freiem Kohlendioxyd (wegen mangelhaften Titrationsverfahrens) zu niedrige Werte gefunden wurden. Der zweite Fehler war aber jedenfalls geringer, als die Formel von Maucha verlangen würde. Die ziemlich gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen Schloesings, wie sie sich besonders aus der Ähnlichkeit der Formeln (3) und (4) ergibt, mag teilweise ein Zufall sein, vermöge dessen sich die begangenen Fehler einigermassen aufheben.

Jedenfalls ist aber die Tabelle 12 immer noch brauchbarer, als die Tabelle 15. Für das Zweckmäßigste würde ich es halten, vorläufig die Tabelle 9 zu benützen, wenn es schon notwendig ist, von der Menge des freien Kohlendioxydes statt von seiner Tension auszugehen.

### III. Auswertung der Versuche von Kline.

Vgl. Frear und Johnston, 1929.

Ich führe zunächst in Tabelle 16 die von Kline gewonnenen Zahlen an. Auf die vier obersten Zeilen dieser Tabelle, die den in der Natur häufiger vorkommenden Teildrucken entsprechen, habe ich wieder die Berechnung nach Schloesing angewendet, um die Löslichkeit für runde Werte des Kohlendioxyddruckes zu finden. Van 't Hoff's Formel nimmt nun die Gestalt an

$$(8) \quad [Ca^{++}] = 8.200 \cdot P^{0.3411}.$$

Um das Ergebnis auch auf andere Temperaturen als 25° ausdehnen zu können, geben Frear und Johnston (1929, S. 2083) eine Formel, nach der ein Korrekturfaktor *f* zu berechnen ist. Mit diesem muß die Löslichkeit bei 25° multipliziert werden, um diejenige bei einer anderen Temperatur zu erhalten. Die Formel lautet

$$(9) \quad \log f = 830/T - 2.78.$$

Tabelle 16.

Löslichkeit von Calcit in kohlendioxydhaltigem Wasser, bei 25° C, nach den Versuchen von W. D. Kline, aus Frear und Johnston, 1929, S. 2086.

P = Teildruck des CO <sub>2</sub> in Atmosphären	[Ca <sup>++</sup> ] · 10 <sup>3</sup> = mmol Calcium auf 1 kg H <sub>2</sub> O	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] · 10 <sup>3</sup> = mmol Bicarbonat auf 1 kg H <sub>2</sub> O	μ = Ionenstärke = 2 [Ca <sup>++</sup> ] + 2 [CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> ] + 1/2 [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
0.00031	0.52	1.02	0.00157
0.00038	0.56	1.10	0.00169
0.00093	0.76	1.50	0.00229
0.00334	1.17	2.32	0.00352
0.00690	1.51	3.01	0.00454
0.0160	2.01	4.01	0.00603
0.0432	2.87	5.74	0.00861
0.1116	4.03	8.06	0.01209
0.9684	8.91	17.82	0.02673

Mittels der Formeln (8) und (9) ist die Tabelle 17 berechnet. Aus ihr habe ich dann wieder durch Interpolation eine größere, schon früher mitgeteilte Tabelle abgeleitet (Pia, 1933b, Tabelle 37). Da das Molekulargewicht des Calciumcarbonates fast genau 100 ist und dieses Salz nach der Aktivitätstheorie vollständig in Ionen dissoziiert ist, können die in der Tabelle 17 gegebenen Zahlen auch als Decigramm  $\text{CaCO}_3$  je Liter aufgefaßt werden. Durch verschiedene Überschlagsrechnungen glaube ich mich überzeugt zu haben, daß die dabei begangenen Fehler vernachlässigt werden können, ohne jener Genauigkeit Abbruch zu tun, die bei limnologischen oder geologischen Arbeiten überhaupt erreichbar ist. Verhältnismäßig am größten ist der Fehler, den man begeht, wenn man 1 kg  $\text{H}_2\text{O}$  bei jeder Temperatur = 1 l Lösung setzt. Gerade das läßt sich ja aber auch ziemlich leicht vermeiden.

Tabelle 17.

Berechnung der Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  (mmol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) nach den Angaben von Frear und Johnston, 1929.  $[\text{Ca}^{++}] = f \cdot 8.200 \cdot P^{0.341}$

Spannung der $\text{CO}_2$		Temperatur und zugehöriger Faktor 8.2 f.						
		0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
<i>P</i>	<i>P</i> <sup>0.341</sup>	14.924	13.284	11.562	10.332	9.184	8.200	7.462
0.0001	0.04325	0.65	0.57	0.50	0.45	0.40	0.35	0.32
0.0002	0.05478	0.82	0.73	0.63	0.57	0.50	0.45	0.41
0.0003	0.06291	0.94	0.84	0.73	0.65	0.58	0.52	0.47
0.0004	0.06939	1.04	0.92	0.80	0.72	0.64	0.57	0.52
0.0005	0.07488	1.12	0.99	0.86	0.77	0.69	0.61	0.56
0.0006	0.07968	1.19	1.06	0.92	0.82	0.73	0.65	0.59
0.0007	0.08398	1.25	1.11	0.97	0.87	0.77	0.69	0.63
0.0010	0.09484	1.42	1.26	1.10	0.98	0.87	0.78	0.71
0.0013	0.10372	1.55	1.38	1.20	1.07	0.95	0.85	0.77
0.0016	0.11133	1.66	1.48	1.29	1.15	1.02	0.91	0.83
0.0019	0.11805	1.76	1.57	1.37	1.22	1.08	0.97	0.88
0.0022	0.12410	1.85	1.65	1.43	1.28	1.14	1.02	0.93
0.0025	0.12963	1.94	1.72	1.50	1.34	1.19	1.06	0.97
0.0028	0.13473	2.01	1.79	1.56	1.39	1.24	1.11	1.01
0.0031	0.13949	2.08	1.85	1.61	1.44	1.28	1.14	1.04
0.0034	0.14396	2.15	1.91	1.66	1.49	1.32	1.18	1.07
0.0037	0.14817	2.21	1.97	1.71	1.53	1.36	1.22	1.11
0.0040	0.15216	2.27	2.02	1.76	1.57	1.40	1.25	1.14

Vergleicht man die Tabellen 5 und 17, so findet man, daß die Unterschiede in einem mittleren Temperaturbereich, etwa zwischen 15

und 20°, ganz unbedeutend sind. In Tabelle 17 erscheint der Einfluß der Temperatur aber viel stärker, als in Tabelle 5. Besonders ist bei den niederen Temperaturen die Löslichkeit nach Tabelle 17 viel größer, als nach Tabelle 5. Welche Werte hier die richtigeren sind, kann ich noch nicht entscheiden, zumal Frear und Johnston den Einfluß der Temperatur nur recht knapp behandeln. Ich habe aber versucht, die Formel (9) mit der Tabelle 2 nach Wells zu vergleichen, indem ich von der Löslichkeit bei 21°,  $s_{21}$ , ausgehend, die bei 1° und 30° ermittelte. Z. B.

$$s_{21} = 60 = s_{25} \cdot f_{21}$$

$$s_{25} = \frac{60}{f_{21}}$$

$$s_1 = s_{25} \cdot f_1 = \frac{60}{f_{21}} \cdot f_1 = \frac{60}{1.10} \cdot 1.78 = 97.$$

Der Unterschied ist — wie zu erwarten war — ziemlich bedeutend. Vgl. Tabelle 18, dazu auch Tabelle 4 mit wenig abweichenden Zahlen.

Tabelle 18. Vergleich der Formel von Frear und Johnston (1929) für den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit des Calcites, mit den Versuchsergebnissen von Wells (1915).

°C		1	21	30
Löslichkeit des Kalzites in mg/l	gemessen	82	60	55
	berechnet	97		50

Leider geben Frear und Johnston nicht an, ob und aus welchen Gründen sie die Versuchsergebnisse von Wells ablehnen. Es scheint mir doch nicht unmöglich, daß die Formel (9) für die Berücksichtigung der Temperatur noch nicht ganz genügt. Für limnologische Untersuchungen praktisch verwendet habe ich bisher hauptsächlich die erweiterte Tabelle 5 (vgl. etwa Pia, 1933 a, S. 90ff.). Auffallende Unstimmigkeiten haben sich dabei nicht ergeben.

### Schriftenverzeichnis.

- Auerbach, F., 1912:** Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. — Gesundheits-Ingenieur, vol. 35, p. 869. München & Berlin 1912.
- Frear, G. L., & J. Johnston, 1929:** Solubility of Calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°. — Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 51, p. 2082, Easton.
- Johnston, J., 1915:** The solubility-product constant of Calcium and Magnesium carbonates. — Ebend., vol. 37, p. 2001.

- Johnston, J., & E. D. Williamson, 1916 a:** The complete solubility curve of Calcium carbonate. – *Ebend.*, vol. 38, p. 975.
- Johnston, J., & E. D. Williamson, 1916 b:** The rôle of inorganic agencies in the deposition of Calcium carbonate. – *Journ. of Geol.*, vol. 24, p. 729, Chicago.
- Maucha, R., 1932:** Hydrochemische Methoden in der Limnologie mit besond. Berücksichtig. d. Verfahren v. L. W. Winkler. – *Die Binnengewässer*, vol. 12, Stuttgart.
- Minder, L., 1923:** Über biogene Entkalkung im Zürichsee. – *Verhandl. Internat. Vereinig. f. Limnologie*, vol. 1, p. 20, Stuttgart.
- Minder, L., 1926:** Biologisch-chemische Untersuchungen im Zürichsee. – *Zeitschr. f. Hydrologie*, vol. 3, fasc. 3–4, p. 1, Aarau.
- Pia, J., 1933a:** Dierzehnten Kalksteine. – *Mineralog. & petrogr. Mitt., Ergbd. 1*, Leipzig.
- Pia, J., 1933 b:** Kohlensäure und Kalk. Einführung in das Verständnis ihres Verhaltens in den Binnengewässern. – *Die Binnengewässer*, vol. 13, Stuttgart.
- Pia, J., 1933 c:** 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. – *Mitt. Geol. Ges. Wien*, vol. 25, 1932, p. 1.
- Pia, J., 1933 e:** Die Kalkbildung durch Tiere. Eine Übersicht der Fragen, vorzüglich der chemischen. – *Paläont. Zeitschr.*, vol. 15, Berlin. (Noch nicht erschienen).
- Pia, J., 1933 f:** Die Kalkfällung durch Pflanzen. Eine Übersicht. – *Beih. z. Botan. Centralbl.*, Bd. 50 oder 51, Abt. I, Dresden. (Noch nicht erschienen).
- Ruttner, F., 1931:** Hydrographische und hydrochemische Beobachtungen auf Java, Sumatra und Bali. – *Arch. f. Hydrobiol., Suppl.-Bd. 8 (Tropische Binnengewässer, Bd. 1)*, p. 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 norddeutschen Flachlandseen. *Zeitschr. f. Fischerei.*, vol. 24, p. 71, Neudamm & 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.
- Schloesing, Th., 1872 b:** Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. (Deuxième Note). – *Ebend.*, vol. 75, p. 70.
- 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. – *Contributions to cosmogony and the fundamental problems of geology: The tidal problem and others.* Carnegie Inst. of Washington Publ., num. 107, p. 233.
- 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., & O. Heublein, 1912:** Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. – *Gesundheits-Ingenieur*, vol. 35, p. 669. München & Berlin.
- Van t' Hoff, J. H., 1898:** Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. Die chemische Dynamik. Braunschweig.
- Wells, R. C., 1915:** The solubility of calcite in water in contact with the atmosphere, and its variation with temperature. – *Journ. Washington Ac. Sc.*, vol. 5, p. 617.