

Potentiometrische Bestimmung der Carbonat-Alkalität.

Von

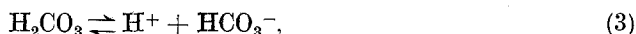
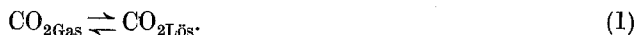
Y. Kauko und L. Kemulainen.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen
Hochschule Helsingfors.

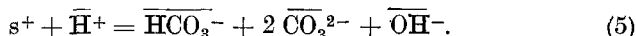
(Eingelangt am 10. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Nov. 1947.)

Bekanntlich werden Bicarbonat- und Carbonat-Kohlensäure leicht und genau titrimetrisch bestimmt.¹ Doch kommen Fälle vor, in denen die titrimetrische Methode versagt, wie z. B. bei Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren² oder bei einer Bicarbonatkonzentration $< 10^{-3}$ Mol/l.³ Der erstgenannte Fall kann z. B. bei Pflanzenflüssigkeiten und bei einigen natürlichen Wässern vorkommen, der zweite in allen sehr weichen Wässern. In beiden Fällen ist es aber doch wichtig, den Carbonatgehalt oder die Carbonatalkalität zu bestimmen.

Im System: Base-Kohlensäure-Wasser bestehen folgende chemische Gleichgewichte:⁴



Es kommt noch die Gleichung der Elektroneutralität der Lösung hinzu:



¹ F. P. Treadwell und W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Leipzig und Wien 1927.

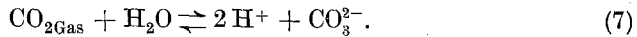
² V. Rodt, Die Kohlensäurebestimmung in Moorwässern. Köth. Chemiker-Ztg. 44, 469 (1920).

³ Aino Pekkarinen, Über die Untersuchungen von kohlensäurehaltigen Wässern. Akad. Abhandlung. Helsinki 1945.

⁴ Y. Kauko, Zur Kenntnis des Systems Base—Kohlensäure—Wasser in verdünnten Lösungen. Akad. Abhandlung Helsinki 1934.

Die Bezeichnungen wie: $\overline{\text{H}^+}$ stellen die Konzentrationen der entsprechenden Ionen dar. s^+ stellt die Äquivalentkonzentration der Kationen (außer $\overline{\text{H}^+}$), die den Hydroxylionen und Kohlensäureionen des Wassers laut Gl. (5) entsprechen, dar. s^+ wird als *Carbonatalkalität*⁵ bezeichnet.

Durch Summieren der Gl. (1), (2) und (3), dann (1), (2), (3) und (4) erhalten wir:



Für diese Gleichgewichte gelten folgende Gleichungen:

$$\overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{HCO}_3^-} = k_1 \cdot P; \quad k_1 = 1,1 \cdot 10^{-8}. \quad (8)$$

$$\overline{\text{H}^{+2}} \cdot \overline{\text{CO}_3^{2-}} = k_2 \cdot P; \quad k_2 = 3,8 \cdot 10^{-19}, \quad (9)$$

wo k_1 und k_2 thermodynamische Gleichgewichtskonstanten bedeuten. Bezeichnungen wie: $\overline{\text{H}^+}$ stellen die Aktivitäten der chemischen Komponenten dar, P ist der Kohlendruck (in at) der Lösung.

Bei den natürlichen Wässern haben wir gewöhnlich

$$5 \leq p_{\text{H}} \leq 8,4$$

und aus den Gl. (8) und (9) erhalten wir

$$\frac{\overline{\text{CO}_3^{2-}}}{\overline{\text{HCO}_3^-}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{\overline{\text{H}^+}} \sim 10^{-3} \rightarrow 10^{-5}.$$

D. h. in dem Ausdruck (5) können wir $\overline{\text{CO}_3^{2-}}$ neben $\overline{\text{HCO}_3^-}$ außer acht lassen, falls $\overline{\text{H}^+}$ zwischen 10^{-5} und $10^{-8,4}$ liegt.

$\overline{\text{OH}^-}$ kann unter den gemachten Voraussetzungen höchstens $\sim 10^{-6}$ ausmachen, folglich kann auch diese Konzentration in Gl. (5) außer acht gelassen werden. Wir können also schreiben:

$$s^+ + \overline{\text{H}^+} = \overline{\text{HCO}_3^-}. \quad (10)$$

Wenn nun für den Kohlendruck der Flüssigkeit gilt:

$1 \text{ at} \geq P \geq 3,10^{-4} \text{ at}$, und außerdem s^+ nicht zu klein ist, nämlich: $s^+ \geq 10^{-3}$, so läßt sich leicht zeigen, daß

$$5 \leq p_{\text{H}} \leq 8,3.$$

Wir können also unter diesen Voraussetzungen sogar $\overline{\text{H}^+}$ neben s^+ vernachlässigen und schreiben:

$$s^+ \sim \overline{\text{HCO}_3^-}.$$

⁵ K. Buch, Die Kohlensäurefaktoren I und II. Conseil perm. intern. p. l'exploration de la mer. Rapp. et proc. verb. 67 (1930).

Darauf beruht die titrimetrische Bestimmung der sogenannten Bicarbonatkohlensäure, die eigentlich die sogenannte Carbonatalkalität angibt.

*Pekkarinen*³ hat nun gezeigt, daß bei kleineren s^+ -Werten, d. h. wenn

$$s^+ < 10^{-3} \text{ Mol/l ist,}$$

s^+ nicht genügend genau titrimetrisch bestimmt werden kann. Sie schlägt für diesen Fall eine potentiometrische Methode zur Bestimmung der Carbonatalkalität vor.

Es gilt jetzt die Gl. (10), in die wir den Wert von $\overline{\text{HCO}_3^-}$ aus der Gl. (8) einsetzen, womit wir erhalten:

$$s^+ + \overline{\text{H}_2^+} = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{\text{H}^+}}$$

oder:

$$s + \frac{\overline{\text{H}^+}}{f_1} = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{\text{H}^+}}. \quad (11)$$

$\overline{\text{H}^+}$ ist die Wasserstoffionenaktivität in der Lösung, f_1 und f_3 sind die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff- bzw. der Bicarbonationen.

Der Kohlensäuredruck (P) und die Wasserstoffionenaktivität des Wassers lassen sich nach *Pekkarinen*³ sehr genau experimentell bestimmen; f_1 und f_3 lassen sich mit genügender Genauigkeit abschätzen, so daß die Carbonatalkalität auf diese Weise bestimmt werden kann.

Der Druck der Kohlensäure des Systems ist von *Pekkarinen*³ und *Komulainen*⁶ bestimmt worden, wobei die Methode von *Pekkarinen* zur Bestimmung des p_{H} -Wertes in ungepufferten Bicarbonatlösungen zur Anwendung kam.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß mit Hilfe einer kleinen zirkulierenden Luftmenge der Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung auf eine bekannte Bicarbonatlösung übertragen wird. Nach dem Einstellen des Gleichgewichtes wird unter fortwährendem Durchleiten der CO_2 -haltigen Luft das p_{H} der Bicarbonatlösung bestimmt und daraus der Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung berechnet. — Die p_{H} -Bestimmung der zu untersuchenden und ungepufferten Lösung kann nicht direkt ausgeführt werden. Wenn aber während der p_{H} -Messung Luft mit dem Kohlensäuredruck der Lösung durchgeleitet wird, kann der p_{H} -Wert in der ungepufferten Lösung doch sehr genau ermittelt werden. Die durch die Elektrode zuerst hervorgerufene Verschiebung in der Gleichgewichtslage des CO_2 -Systems wird durch das Durchleiten der CO_2 -haltigen Luft wieder hergestellt.

⁶ *Lahja Komulainen*, Hiilihappoisten vesien käytännöllisestä tutkimisesta. Examensarbeit in der physikalisch-chemischen Studienrichtung der chem. Abteilung an der Technischen Hochschule in Finnland.

Der Ausdruck für die Alkalität:

$$s^+ + \frac{\overline{\overline{H^+}}}{f_1} = \frac{k_1}{f_3} \cdot \frac{P}{\overline{\overline{H^+}}}$$

enthält die Größen k_1 , f_1 und f_3 , die in gewissem Ausmaß unsicher sind. *Pekkarinen*³ führt nun die Bestimmung so aus, daß sie zwei Werte für den Kohlensäuredruck P_1 und P_2 nimmt und $\overline{\overline{H^+}}_{(1)}$ und $\overline{\overline{H^+}}_{(2)}$ experimentell bestimmt. f_1 und f_3 bleiben dabei praktisch unverändert. Wenn die Werte für P und $\overline{\overline{H^+}}$ eingesetzt und die Gleichungen durcheinander dividiert werden, so erhalten wir:

$$\frac{s^+ + \frac{\overline{\overline{H^+}}_{(1)}}{f_1}}{s^+ + \frac{\overline{\overline{H^+}}_{(2)}}{f_1}} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{\overline{\overline{H^+}}_{(2)}}{\overline{\overline{H^+}}_{(1)}}$$

Da nun P_1 , P_2 , $\overline{\overline{H^+}}_{(1)}$ und $\overline{\overline{H^+}}_{(2)}$ experimentell ermittelt worden sind und da f_1 abgeschätzt werden kann, so läßt sich s^+ aus der Gleichung berechnen.

Komulainen,⁶ die sich der Formel (11) bediente, hat die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff- und Bicarbonationen (f_1 , f_3) nach *Debye-Hückel*⁷ berechnet, wobei sie die ionale Konzentration der untersuchten natürlichen Wässer teils aus der spezifischen Leitfähigkeit, teils aus dem Glührückstand des Wassers schätzungsweise ermittelt⁸ hat. Sie hat außerdem gezeigt, daß in diesem Falle der mögliche Fehler in der Bestimmung der ionalen Konzentration des Wassers für den Aktivitätskoeffizienten vollkommen belanglos ist.

Aus Tab. I ist ersichtlich, daß, abgesehen von einigen Versuchen, die einerseits titrimetrisch, andererseits aus P - und p_H -Bestimmungen berechneten Alkalitäten gut übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist sehr gut auch bei der ionalen Konzentration 10^{-3} . *Pekkarinen*³ hat die Genauigkeit der sogenannten potentiometrischen Alkalitätsbestimmung theoretisch abgeschätzt. Sie findet, daß die Genauigkeit dieser Methode nur bei den Konzentrationen 10^{-5} bis 10^{-4} genügend ist, daß sie aber schon bei der ionalen Konzentration 10^{-3} unzuverlässig ist. *Pekkarinen* hat ihre Abschätzung auf die Methode der Messung von zwei Kohlensäuredrücken angewandt, wobei die Unsicherheiten der Gleichgewichts-

⁷ D. A. MacInnes. The Principles of Electrochemistry. New York 1939.

⁸ *Pekkarinen* l. c., *J. C. Tresh* und *J. F. Beale*, The examination of waters and water supplies. London 1925. *C. S. Howard*, Determination of total dissolved solids in water analysis. Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 5, 5 (1933). — *H. Gustafson* und *A. S. Behrmann*, Determination of total dissolved solids in Water by electrical conductivity. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 11, 355 (1939).

konstante und der Aktivitätskoeffizienten sich wegeliminieren, dafür aber die Meßfehler der doppelten Messungen mit hineingezogen werden. *Pekkarinen* nimmt weiter an, daß in dem ungünstigsten Falle die Meßfehler in gleichem Sinne wirken, welcher Umstand den Fehler des Endergebnisses sehr vergrößert. Die Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 sind aber Resultate von recht vielen und verschiedenen Messungen, die sehr genau kritisch geprüft worden sind. Die Elimination der Konstante k_1 durch doppelte experimentelle Messungen läuft letzten Endes auf die

Tabelle 1.

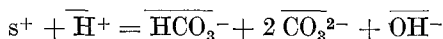
Nr.	Temperatur des Wassers C	Säuregrad des Wassers p_{H}	Kohlensäuredruck (P_{CO_2} des Wassers (at)	Potentiometr. Alkalität Aeq/l	Wasserprobe cm^3	Säureverbrauch $\frac{1}{10}$ HCl cm^3	Titrim. Alkalität Aeq/l
1	24,5°	6,74	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2,8 \cdot 10^{-4}$
2	24,5°	6,98	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2,8 \cdot 10^{-4}$
3	24,0°	7,18	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2,5 \cdot 10^{-4}$
4	24,2°	7,12	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2,5 \cdot 10^{-4}$
5	24,6°	7,10	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2,5 \cdot 10^{-4}$
6	25,0°	7,11	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2,5 \cdot 10^{-4}$
7	17,2°	6,08	$4,79 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	100	0,70	$7,0 \cdot 10^{-4}$
8	18,1°	6,13	$4,48 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	100	0,81	$8,1 \cdot 10^{-4}$
9	23,0°	7,01	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	100	0,30	$3,0 \cdot 10^{-4}$
10	22,5°	4,98	$5,71 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,05	$0,5 \cdot 10^{-4}$
11	21,3°	7,07	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	100	0,25	$2,5 \cdot 10^{-4}$
12	21,5°	5,21	$6,65 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,05	$0,5 \cdot 10^{-4}$
13	20,8°	6,48	$6,21 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	100	0,30	$3,0 \cdot 10^{-4}$
14	19,2°	6,93	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	100	0,15	$1,5 \cdot 10^{-4}$
15	18,5°	7,26	$8,40 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	100	0,21	$2,1 \cdot 10^{-4}$
16	18,8°	6,99	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	100	0,20	$2,0 \cdot 10^{-4}$
17	18,1°	6,85	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	100	0,18	$1,8 \cdot 10^{-4}$
18	18,6°	7,00	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$15,3 \cdot 10^{-4}$	100	1,35	$13,5 \cdot 10^{-4}$
19	18,0°	6,82	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$11,3 \cdot 10^{-4}$	100	1,10	$11,0 \cdot 10^{-4}$
20	18,9°	6,75	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	100	0,28	$2,8 \cdot 10^{-4}$
21	16,5°	7,51	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$17,9 \cdot 10^{-4}$	100	1,55	$15,5 \cdot 10^{-4}$
22	16,8°	7,50	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$17,5 \cdot 10^{-4}$	100	1,55	$15,5 \cdot 10^{-4}$
23	15,5°	7,23	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	100	0,50	$5,0 \cdot 10^{-4}$
24	18,0°	6,85	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	100	0,39	$3,9 \cdot 10^{-4}$
25	17,0°	7,31	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	100	1,72	$17,2 \cdot 10^{-4}$
26	15,1°	5,85	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	100	0,08	$0,8 \cdot 10^{-4}$
27	15,5°	6,77	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	100	0,82	$8,2 \cdot 10^{-4}$
28	15,5°	6,19	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	100	0,18	$1,8 \cdot 10^{-4}$
29	15,8°	6,75	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$16,7 \cdot 10^{-4}$	100	1,75	$17,5 \cdot 10^{-4}$
30	14,8°	6,71	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$12,8 \cdot 10^{-4}$	100	1,95	$19,5 \cdot 10^{-4}$
31	13,2°	6,60	$8,77 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	100	0,55	$5,5 \cdot 10^{-4}$

Bestimmung der Konstante aus. Der dabei entstandene Meßfehler ist sicherlich größer als der Fehler des äußerst sorgfältig gemessenen Wertes k_1 .

In dieser Arbeit ist eben deshalb von den Doppelmessungen Abstand genommen und die Konstante k_1 angewandt worden. Und so ist auch bei der Konzentration 10^{-3} Mol/l eine gute Übereinstimmung der Carbonatalkalität einerseits titrimetrisch, andererseits mit Hilfe der p_H -Messung des Wassers unter einem bekannten CO_2 -Drucke erzielt worden.

Es ist bereits betont worden, daß nach den Untersuchungen von *Pekkarinen*³ der Meßbereich der Titration für $s^+ \geq 10^{-3}$ und der potentiometrischen Methode für $s \leq 10^{-3}$ ist. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Messungen auch auf dem Gebiete $s^+ = 10^{-3}$ zeigt, daß die potentiometrische Methode in der Form, wie wir sie hier benutzt haben, sehr gut anwendbar ist.

Es soll besonders betont werden, daß die hier ermittelte Alkalität (s^+) die Carbonatalkalität ist, die durch die Gleichung



definiert wird. Bei Anwesenheit anderer schwacher Säuren, deren $K_2 \sim 10^{-7}$ ist, und die also in der Stärke der Bicarbonatsäure entsprechen, wird nur die Carbonatalkalität bestimmt. Doch wird dabei angenommen, daß die Wasserstoffionenkonzentration den Carbonat- und Hydroxylionen zugehört, weil ja die Verteilung der positiven Ionen zwischen den negativen vollkommen willkürlich und belanglos in der Lösung ist. Es soll weiter betont werden, daß es in der Natur der Sache liegt, daß der bei der Alkalitätsbestimmung angewandte Kohlensäuredruck gleich demjenigen der zu untersuchenden Flüssigkeit sein muß, weil, wenn die Flüssigkeit Salze anderer schwachen Säuren enthält, das Meßergebnis zu hoch oder zu tief ausfallen kann. Umgekehrt läßt sich die Anwesenheit anderer schwachen Säuren daran erkennen, daß die Carbonatalkalität bei der Anwendung großer Kohlensäuredrucke höher als diejenige bei dem Kohlensäuredruck der Flüssigkeit ausfällt. Die titrimetrische Methode gibt in diesem Falle vollkommen irreführende Werte (*Rodt*²).

Falls es sich um die Untersuchung der natürlichen Wässer handelt, so steht uns genügend Versuchswasser zur Verfügung. Sollte aber die Carbonatalkalität neben Salzen anderer schwachen Säuren im Blute oder in Pflanzenflüssigkeiten bestimmt werden, so haben *Kauko*, *Mantere* und *Knappsberg*^{9, 10} Methoden ausgearbeitet, bei denen der p_H -Wert

⁹ *Y. Kauko* und *V. Mantere*, Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten. *Z. analyt. Chem.* **107**, 81 (1936).

¹⁰ *Y. Kauko* und *L. Knappsberg*, Eine Methode zur Bestimmung der Carbonatalkalität der Pflanzen. *Suomen Kemistilehti B.* **10**, 3 (1937).

ebenso wie der Kohlensäuredruck in kleinen Mengen der Lösungen bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

1. Die Carbonatalkalität der kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten kann titrimetrisch nicht bestimmt werden, wenn die Alkalität $s < 10^{-3}$ Mol/l oder wenn die Flüssigkeit Salze schwacher Säuren enthält.

2. In diesen Fällen kann die Carbonatalkalität potentiometrisch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

a) Der p_H -Wert der Flüssigkeit wird so bestimmt, daß eine kleine indifferente Gasmenge sich mit der Kohlensäure der Flüssigkeit ins Gleichgewicht setzt und daß dann dieses Gas während der p_H -Messung in der Flüssigkeit über die Elektrode geleitet wird.

b) Der Kohlensäuredruck der Flüssigkeit ermittelt sich nun so, daß die oben hergestellte Gasmischung durch eine verdünnte bekannte Bicarbonatlösung geleitet und das p_H dieser Lösung bestimmt wird. Daraus berechnet sich der Kohlensäuredruck der Gasmischung bzw. der Flüssigkeit.

d) Aus den p_H - und P -Werten der Flüssigkeit wird dann die Carbonatalkalität berechnet.